



THERMOMÉTRIE, THERMOMÈTRE PRIMAIRE ET APPLICATIONS PHOSPHORES À BASE DE VANADATE DE TERRE RARE

Nesrine Mohamed Bhiri

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

DEPARTAMENT DE
QUÍMICA FÍSICA I
INORGÀNICA

Campus Sescelades



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI



UNIVERSITÉ
DE SFAX

DÉPARTEMENT DE
PHYSIQUE

FACULTÉ DES
SCIENCES DE SFAX

Thermométrie, thermomètre primaire et applications phosphores à base de vanadate de terre rare

NESRINE MOHAMED BHIRI

THÈSE

Pour l'obtention du titre de **DOCTEUR** en :

Physique (US)

Nanoscience, Matériaux et Génie Chimique (URV)

Thèse soutenue publiquement le 28 janvier 2020 devant le jury composé de :

Wahiba Boujelbene	Professeur	Présidente	Université de Sfax
Mohamed Koubaa	Professeur	Rapporteur	Université de Sfax
Patricia Haro-Gonzalez	Maître de Conférences	Rapporteur	Université Autónoma de Madrid
Nejmeddine Abdelmoula	Professeur	Examinateur	Université de Sfax
Mohamed Dammak	Professeur	Encadrant	Université de Sfax
Maria Cinta Pujol	Professeur	Encadrant	Université Rovira i Virgili
Joan Josep Carvajal	Professeur	Co-encadrant	Université Rovira i Virgili

THÈSE DOCTORALE

January 2020

Dédicace

Merci mon **DIEU** de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire

" **Ya Kayoum** "

En témoignage de mon plus profond amour, et de ma plus sincère gratitude, je dédie ce mémoire :

A mon père **Mohamed** afin de lui rendre hommage pour son soutien; son encouragement; son aide précieuse; et sa compréhension durant mes années d'étude.

A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère **Zohra**.

A ma meilleure famille du monde **BHIRI**, à mes chers sœurs et frères : Dalel, Awatef, Basma, Salwa, Samih et Nizar qui n'ont cessé à aucun moment de faire preuve d'abnégation et de compréhension afin qu'ils m'offrent les clés de la réussite. Pour leur aide inestimable, pour leur réconfort précieux qu'ils m'ont prodigué.

No word can express my feeling towards you
You are the first and the last support and love
Just be in my heart and you will know...



A tous mes amis, pour leur aide et leur encouragement.
Qu'ils soient eux aussi comblés de bonheur, de joie et de succès.

Dédicace Spéciale

إلى أحر صديقة
إلى إبنتي التي علمتني أن الحياة بسمه رغم كل الألم
إلى أختي
إلى أمي التي أورتني القيم
إلى نفسي
لك مني كل الإمتنان و لكل العائلة
قصتنا لا تحكي و لا تكتب و لا تتشابه و لو مع خير الخلق
وفقك الله...
ثمانية سنوات و مازال الدرب يجمعنا و لن نفترق...
أذكرك دوما بالمقولة، حبا فيكي و ليس خوفا من الزمن: "مازلت إلا أنت في حياتي و يجب أن تبقى..."

To my best friend

To my daughter who taught me that life is a smile despite all the pain.

To my sister

To my mother, who inherited me the values

To myself

My sincere gratitudes to you and to (y)our family...

Our story can not be narrated, written, and is the best of the best...

God bless you...

Eight years and the road still brings us together and we won't part.

I always remind you with this saying, out of love for you, and not out of fear of time: "you are the only one who is still in my life and shall remain..."

Sabil

NESRINE MOHAMED BHIRI

To my dear second family in Tarragona

Serendipity gathered us for less than one month and friendship for three
years and it will be more...

We shared fun moments filled with "special experiences"

You were my first and last destination for everything

You have made a fingerprint of pride with your presence in my life

I am so grateful to both of you

A lot of love and respect my darlings ❤️

Marta and Juanjo

NESRINE MOHAMED BHIRI

Remerciements

Tout d'abord je remercie Dieu pour m'avoir donné le courage et la volonté pour achever ce travail. C'est avec un grand plaisir que je réserve ces quelques lignes en signe de gratitude et reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier mon encadreur Dr. Mohamed DAMMAK, professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, pour avoir dirigé cette thèse. Ainsi que pour son aide et la confiance qu'il m'a donnée durant ce travail. Je voudrais également remercier vivement mes encadreurs Dr. Maria Cinta Pujol et Dr. Joan Josep Carvajal professeurs à l'Université Rovira i Virgili. Je voudrais lui avouer ma gratitude pour leur soutien afin de mener mon travail à bon port.

Je tiens également à remercier très sincèrement Dr. Wahiba Boujelbene, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de présider le jury de soutenance. Je lui exprime toute ma gratitude. Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements à Dr.

Mohamed Koubaa professeur à l'Institut Supérieur de Biotechnologie de Sfax et à Dr. Patricia Haro- Gonzalez maître de conférences à la Faculté des Sciences de Madrid qui ont accepté d'être les rapporteurs de mon jury de thèse. Je voudrais ainsi remercier Dr. Najmeddine Abdmouleh professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, d'avoir bien voulu accepter d'être examinateur de cette thèse.

In all of this should be special words to Dr. Rosa Maria Solé and Dr. Jaume Massons Bosch. I am so grateful to both of you for the help, encouragement and comments, many thanks...

Enfin, j'exprime ma gratitude à tous les membres du Laboratoire de Physique Appliquée de la Faculté des Sciences de Sfax et du Laboratoire Física i Cristallografía de Materials de l'Université Rovira i Virgili pour m'avoir bien accueillie et intégrée.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les techniciens de l'URV qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail et qu'ils soient sincèrement remerciés. Spécialement j'adresse mes énormes remerciements à Gemma Marsal et Nicolette Bakker pour leur soutien, leur fraternité, leur solidarité, pour notre amitié car toutes les grandeurs de ce monde ne valent pas un bon ami. Je suis tellement reconnaissante à Francesc Gispert Guirado, Josep Maria Serrers, Eric Pedrol et Josue Mena pour leur aide et leur encouragement. Sans oubliant, les meilleurs chercheurs Albenc, Irina et Tina pour leur aide et les bons moments que nous avons passé ensemble malgré la pression de travail de la recherche, un grand merci à vous.

NESRINE MOHAMED BHIRI

Table des matières

Introduction Générale	1
Références.	5
Chapitre 1 : Vanadates de terre rare	6
1 Introduction.....	7
1.1 Préambule et mise en point de l'objectif de cette thèse.	7
1.1.1 Choix judicieux des matrices hôtes pour les ions de terre rare.....	7
1.1.1.1 <i>Caractéristiques des matrices vanadates GdVO₄ et YVO₄.</i>	7
1.1.1.2 <i>Applications liées aux matrices vanadates GdVO₄ et YVO₄.</i>	8
1.1.2 Choix judicieux des Lanthanides dopants des matrices hôtes GdVO ₄ et YVO ₄	9
1.2 Terre rare.	9
1.2.1 Définition.	11
1.2.2 Configuration électronique.....	12
1.2.3 Luminescence des ions Lanthanides.....	14
1.2.4 Spectroscopie de base des ions Lanthanides.	16
1.2.4.1 <i>Hamiltonien de l'ion libre de Lanthanide et notation spectroscopique.</i>	17
1.2.4.2 <i>Champ cristallin.</i>	17
1.2.5 Règles de sélection.	20
1.3 Transitions optiques entre niveaux des Lanthanides.....	23
1.3.1 Interaction rayonnement-matière.....	23
1.3.1.1 <i>Absorption.</i>	23
1.3.1.2 <i>Émission.</i>	24
1.3.2 Désexcitation.....	25
1.3.2.1 <i>Désexcitation radiative.</i>	26
1.3.2.2 <i>Désexcitation assistée par phonons.</i>	26
1.3.2.3 <i>Désexcitations non radiatives.</i>	26
1.3.3 Transfert d'énergie par Down et Up-conversion.....	29
1.3.3.1 <i>Transfert d'énergie par Down-conversion.</i>	30
1.3.3.2 <i>Transfert d'énergie par Up-conversion.</i>	32
1.4 Ions Lanthanides sélectionnés.	34
1.4.1 L'ion Erbium (Er ³⁺).....	34
1.4.2 L'ion Europium (Eu ³⁺).....	36
1.4.3 L'ion Ytterbium (Yb ³⁺).....	38
Références.....	39
Chapitre 2 : Théorie d'applications envisagées	48
2 Introduction.....	49

2.1 Thermométrie et thermomètre primaire.....	49
2.1.1 Température et leur domaine d'application.	49
2.1.2 Thermométrie de luminescence.....	49
2.1.3 Systèmes dopés aux Lanthanides en thermométrie de luminescence.	51
2.1.4 Théorie de la technique du rapport d'intensité de fluorescence.	53
2.1.5 Théorie des performances de détection de température par luminescence.	54
2.1.5.1 Sensibilités absolues et relatives.	55
2.1.5.2 Incertitude de la température.....	55
2.1.5.3 Résolutions spatiales et temporelles.	56
2.1.5.4 Répétabilité et reproductibilité.....	57
2.1.5.5 Rationalisation de la réponse thermique : classification du thermomètre.....	60
2.2 Applications phosphores.	60
2.2.1 Couleur de la lumière.	63
2.2.2 Diagramme de chromaticité (CIE) et coordonnées trichromatiques.....	63
Références.....	69
Chapitre 3 : Élaboration des vanadates de terre rare et dispositifs expérimentaux.....	73
3 Introduction.....	74
3.1 Synthèse des particules GdVO ₄ , YVO ₄ et Y _u Gd _w VO ₄ : protocole expérimentale.	74
3.1.1 Principe de la méthode solide-solide.	74
3.1.2 Précurseurs.	75
3.1.3 Protocole.....	75
3.1.3.1 Pesée et broyage.	75
3.1.3.2 Chamottage.	76
3.1.3.3 Broyage et mise en forme.	77
3.1.3.4 Frittage.	77
3.2 Techniques de caractérisation.....	78
3.2.1 Caractérisation structurale fine et vibrationnelle.	78
3.2.1.1 Diffraction des rayons X sur poudre.....	78
3.2.1.2 Spectroscopie d'absorption infra-rouge à transformé de Fourier.	80
3.2.2 Caractérisation microscopique par microscopie électronique à balayage environnemental.....	83
3.2.3 Caractérisation spectroscopique.	85
3.2.3.1 Spectroscopie de photoluminescence continue.....	86
3.2.3.2 Spectroscopie d'excitation de photoluminescence.....	89
3.2.3.3 Spectroscopie de photoluminescence dépendante de la température.	89
Références.....	93
Chapitre 4 : Performances optiques dépendantes d'excitations Stokes et anti-Stokes pour les thermomètres luminescents à base de GdVO₄ : Er³⁺/Er³⁺-Yb³⁺.....	94

4 Introduction.....	95
4.1 Caractérisations structurales des microcristaux GdVO ₄ non-dopés, dopés Er ³⁺ et co-dopés Er ³⁺ -Yb ³⁺	95
4.1.1 Étude par diffraction des rayons X.....	96
4.1.2 Étude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.....	96
4.2 Caractérisations microscopiques par ESEM des microcristaux GdVO ₄ dopés Er ³⁺ et co-dopés Er ³⁺ - Yb ³⁺	97
4.3 Caractérisations spectroscopiques des microcristaux GdVO ₄ dopés Er ³⁺ et co-dopés Er ³⁺ -Yb ³⁺	98
4.3.1 Propriétés luminescentes dépendantes des processus d'excitation Stokes et anti-Stokes.....	99
4.3.2 Émission anti-Stokes dépendante de la puissance d'excitation dans le GdVO ₄ : Er ³⁺ -Yb ³⁺	101
4.4 Performances thermométriques des sensibilisateurs à base de GdVO ₄ dopés Er ³⁺ et co-dopés Er ³⁺ - Yb ³⁺ opérés sous les conditions Stokes et anti-Stokes.....	105
4.4.1 Estimation des paramètres thermométriques et rapport thermométrique FIR dépendante des processus d'excitation.....	105
4.4.2 Sensibilités et résolution thermiques dépendantes des processus d'excitation.....	114
4.4.3 Température basse limite caractéristique.....	122
Références.....	123
Chapitre 5 : Calibration du thermomètre à luminescence primaire à base de GdVO₄ : Er³⁺-Yb³⁺ et sa dépendance de la puissance d'excitation.....	128
5 Introduction.....	129
5.1 Caractérisations microstructurales des microcristaux de GdVO ₄ co-dopés Er ³⁺ -Yb ³⁺	129
5.2 Caractérisations spectroscopiques des microcristaux GdVO ₄ co-dopés Er ³⁺ -Yb ³⁺	131
5.2.1 Calibration du thermomètre à luminescence primaire.....	131
5.2.2 Dépendance du rapport thermométrique de la puissance d'excitation du laser.....	137
5.2.3 Dépendance de la température mesurée de la puissance d'excitation du laser.....	145
5.2.4 Sensibilités et résolution thermiques dépendantes de la puissance d'excitation du laser.....	147
Références.....	153
Chapitre 6 : Thermomètres luminescents à base de Y_uGd_wVO₄ : Er³⁺-Yb³⁺ opérés dans le régime non- saturé.....	155
6 Introduction.....	156
6.1 Caractérisations structurales des microcristaux Y _u Gd _w VO ₄ co-dopés Er ³⁺ -Yb ³⁺	156
6.1.1 Étude par diffraction des rayons X.....	157
6.1.2 Étude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.....	158
6.2. Caractérisations microscopiques par ESEM des microcristaux Y _u Gd _w VO ₄ co-dopés Er ³⁺ -Yb ³⁺	159
6.3 Caractérisations spectroscopiques des microcristaux Y _u Gd _w VO ₄ co-dopés Er ³⁺ -Yb ³⁺	161
6.3.1 Émission anti-Stokes dépendante de la puissance d'excitation.....	162
6.3.2 Performances thermométriques déterminées dans le régime non-saturé.....	166
6.3.2.1 Émission anti-Stokes dépendante de la température.....	166
6.3.2.2 Dépendance du rapport thermométrique FIR de la puissance d'excitation.....	168

6.3.2.3 Sensibilités et résolution thermiques dépendantes de la puissance d'excitation.....	174
Références.....	180
Chapitre 7 : Applications phosphores à base de GdVO₄ : Er³⁺-Eu³⁺-Yb³⁺	181
7 Introduction.....	182
7.1 Caractérisations structurales des microcristaux GdVO ₄ tri-dopés Er ³⁺ -Eu ³⁺ -Yb ³⁺	182
7.1.1 Étude par diffraction des rayons X.....	182
7.1.2 Étude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.....	183
7.2 Caractérisations microscopiques par ESEM des microcristaux GdVO ₄ tri-dopés Er ³⁺ -Eu ³⁺ -Yb ³⁺ ..	184
7.3 Étude optique des phosphores de GdVO ₄ tri-dopés Er ³⁺ -Eu ³⁺ -Yb ³⁺	186
7.3.1 Spectres d'excitation.....	186
7.3.2 Spectres d'émission Stokes.....	187
7.3.2.1 Excitation indirecte d'Er ³⁺ et d'Eu ³⁺ via la bande d'excitation de la matrice VO ₄ ³⁻	189
7.3.2.2 Excitation directe d'Er ³⁺ et d'Eu ³⁺ via leurs pics d'excitation.....	191
7.3.3 Spectres d'émission anti-Stokes.....	193
7.3.4 Étude de la chromaticité de vanadate GdVO ₄ : Er ³⁺ -Eu ³⁺ -Yb ³⁺	196
Références.....	201
Conclusion Générale	204

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Position des éléments de terre rare dans le tableau périodique de Mendeleïev..	12
Figure 1.2. Probabilité de présence des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5s et 5p des ions trivalents de terre rare.	13
Figure 1.3. Phénomène de photoluminescence.	14
Figure 1.4. Étapes de photoluminescence.	15
Figure 1.5. Spectre d'émission caractéristique de quelques ions Lanthanides fluorescents...	16
Figure 1.6. Éclatement de la configuration $4f^N$ de l'ion Ln^{3+} sous l'effet de différents termes de l'Hamiltonien ($H_{tot} = H_{conf} + H_{el} + H_{so} + H_{cc}$) et ordre de grandeur des énergies correspondantes.	19
Figure 1.7. La répartition des Niveaux énergétiques $4f^N$ des ions Lanthanides Ln^{3+} dans LaF_3	20
Figure 1.8. Absorption d'un photon.	24
Figure 1.9. Émission spontanée d'un photon.	25
Figure 1.10. Modes de désexcitation.	26
Figure 1.11. (a) Principe du Transfert d'énergie résonant. (b) Principe du Transfert d'énergie non radiatif résonant et (c) de celle non radiatif résonnant assisté par émission de phonons. (d) Principe du Transfert d'énergie par relaxation croisée.....	29
Figure 1.12. Les trois voies de la multiplication du nombre de photons (flèches pleines : absorption ou émission de lumière, flèches pointillées : transition non radiative). A : Absorbeur et E : Émetteur.	32
Figure 1.13. Processus d'absorption dans l'état excité.....	33
Figure 1.14. Processus d'addition de photons par transfert d'énergie (APTE).	34
Figure 1.15. Diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} libre et dans une matrice solide. Lorsque l'ion Er^{3+} est introduit dans une matrice hôte, l'effet du champ cristallin produit par les atomes de la matrice conduit à une levée partielle de la dégénérescence des niveaux énergétiques.	36
Figure 1.16. Éclatement de la configuration $4f^6$ de l'ion Eu^{3+} inséré dans une matrice hôte.	37
Figure 1.17. Diagramme d'énergie de l'ion Yb^{3+}	38
Figure 2.1. Effets possibles engendrés par l'augmentation de la température locale sur la luminescence d'un matériau donné.....	51
Figure 2.2. Niveaux d'énergie thermiquement couplés.	54

Figure 2.3. Fonctions d'équivalence et de correspondance des couleurs (CIE) (angle d'observation 2°). $x\lambda$, $y\lambda$ et $z\lambda$: sont des fonctions d'équivalence des couleurs. $r\lambda$, $g\lambda$ et $b\lambda$: sont des fonctions de correspondance des couleurs normalisées modélisant la réponse des photorécepteurs de l'œil humain.....	65
Figure 2.4. Diagramme de chromaticité CIE 1931 (blanc idéal de coordonnées ($x = 0.3101$, $y = 0.3162$)).	67
Figure 3.1. (a) Étapes de la synthèse par la méthode solide-solide. (b) Organigramme récapitulant les étapes de préparation des microparticules de $GdVO_4$, YVO_4 , $GdVO_4$: x at. % Er^{3+} , y at.% Yb^{3+} , $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} et $GdVO_4$: α at. % Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , γ at.% Yb^{3+} par la méthode de la réaction chimique à l'état solide. .	78
Figure 3.2. Schéma de diffraction de Bragg.	79
Figure 3.3. Diffractomètre RX sur poudre de type Bruker AXS D-8 Advance utilisé dans cette thèse.....	80
Figure 3.4. Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....	82
Figure 3.5. Spectromètre FT-IR de type PERKIN-ELMER-983 G utilisé dans cette thèse.	83
Figure 3.6. Système ESEM de type FEI QUANTA 600 : (a) Schéma représentatif et (b) Image réelle de ce système utilisé dans cette thèse.	85
Figure 3.7. Principe de la photoluminescence.	87
Figure 3.8. Schéma de principe de la photoluminescence.	88
Figure 3.9. Image du dispositif Fluoromax 4 P Horiba.....	89
Figure 3.10. Photo du microscope JOBIN YVON HR 320 disponible à l'Université de Sfax.	91
Figure 3.11. Photo du microscope à luminescence sur mesure disponible à l'Université Rovira i Virgili.	92
Figure 4.1. Diffractogrammes de diffraction des rayons X d'intensité normalisée des MCs $GdVO_4$ non dopés, dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} synthétisés par la méthode de réaction à l'état solide. Le modèle DRX standard, correspondant au $GdVO_4$ (données JCPDS, carte PDF $n^\circ 017-0260$), a été inclus pour la comparaison.	96
Figure 4.2. Spectres FT-IR des MCs $GdVO_4$ non dopés, dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} obtenus par la méthode de synthèse à l'état solide.	97
Figure 4.3. Images ESEM des microcristaux : (a) $GdVO_4$: 2 at.% Er^{3+} , (b) $GdVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 8 at.% Yb^{3+} , (c) $GdVO_4$: 2 at.% Er^{3+} , 8 at.% Yb^{3+} et (d) $GdVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} préparés par la réaction à l'état solide.....	98
Figure 4.4. (a) Spectre de PLE mesuré à température ambiante des microcristaux du $GdVO_4$: Er^{3+} et obtenu en monitorant la bande de transition électronique $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l' Er^{3+} à 553 nm. Spectres PL obtenus sous excitation Stokes à 375 nm des microcristaux du (b) $GdVO_4$: Er^{3+} et du (c) $GdVO_4$: Er^{3+} - Yb^{3+} . Spectres d'émission	

anti-Stokes obtenus sous excitation à 980 nm des microcristaux (d) $GdVO_4 : Er^{3+}$ et (e) $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$. (f) Diagrammes des niveaux d'énergie des systèmes Er^{3+} et $Er^{3+}-Yb^{3+}$ dans le $GdVO_4$ et mécanismes de Stokes et d'anti-Stokes possibles sous excitations (i) UV (375 nm), et (ii) et (iii) NIR (980 nm). GSA : absorption dans l'état fondamental, AEE : absorption dans l'état excité et TEUC : transfert d'énergie par Up-conversion ou par anti-Stokes. 101

Figure 4.5. (a) Spectres d'émission anti-Stokes des MCs de $GdVO_4 : 2 \text{ at.}\% Er^{3+}, 8 \text{ at.}\% Yb^{3+}$ enregistrés dans le domaine spectral de 500 à 700 nm aux différentes puissances d'excitation (de 77.7 mW à 424 mW) lors d'une excitation avec une diode laser de 980 nm. L'encart montre un agrandissement de l'intensité d'émission rouge. (b) Intensités intégrées mesurées des bandes d'émission en fonction de la puissance d'excitation, après excitation à 980 nm ; l'ajustement linéaire correspond à l'Équation (4.1) et n est la pente correspondante. 104

Figure 4.6. Évolution des spectres d'émissions Stokes et anti-Stokes de l' Er^{3+} excité par une lampe à Xénon à 375 nm et une diode laser à 980 nm, respectivement, en fonction de la température pour les MCs $GdVO_4 : Er^{3+}$ et $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ avec différentes concentrations d' Er^{3+} et d' Yb^{3+} , du 300 K à 453 K. 107

Figure 4.7. Rapport d'intensité de fluorescence des émissions Stokes et anti-Stokes vertes de l' Er^{3+} pour les transitions I_H/I_S , pour les MCs $GdVO_4$ mono-dopés Er^{3+} et co-dopés $Er^{3+}-Yb^{3+}$ avec différentes concentrations d' Er^{3+} et d' Yb^{3+} , mesuré dans la plage de température de 300-453 K. 111

Figure 4.8. Traçage monologique du FIR pour les MCs $GdVO_4$ mono-dopés Er^{3+} et co-dopés $Er^{3+}-Yb^{3+}$ en fonction de l'inverse de la température et l'ajustement correspondant conformément à la loi de distribution de Boltzmann décrite à l'Équation (4.3). 114

Figure 4.9. Évolution des Sensibilités thermiques absolues et relatives avec la température pour les capteurs de température synthétisés et analysés sous les processus des émissions Stokes et anti-Stokes des MCs du $GdVO_4$ mono-dopés Er^{3+} et co-dopés $Er^{3+}-Yb^{3+}$ d'excitations à 375 nm et à 980 nm. 118

Figure 4.10. Évolution de la résolution thermique avec la température pour les MCs du $GdVO_4$ mono-dopés Er^{3+} et co-dopés $Er^{3+}-Yb^{3+}$ opérés sous processus d'excitation Stokes ($\lambda_{ex} = 375 \text{ nm}$) et sous celle anti-Stokes ($\lambda_{ex} = 980 \text{ nm}$) dans la plage de température de 300 à 453 K. 120

Figure 5.1. (a) Spectres d'émission anti-Stokes des MCs $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% Er^{3+}, 20 \text{ at.}\% Yb^{3+}$ enregistrés à température ambiante (300 K) et à différentes puissances d'excitation (de 7 mW à 141.6 mW) lors d'une excitation avec une diode laser de 980 nm. L'encadré montre l'évolution de l'intensité d'émission verte provenant des deux sous-niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ en fonction de la puissance d'excitation. (b) Énergies de gap expérimentales et ajustées entre les deux émissions à 525 nm et à 552 nm en fonction de la puissance d'excitation. (c) Avancement du paramètre thermométrique, Δ , avec la puissance d'excitation du laser à température ambiante (300 K). 134

- Figure 5.2. La température absolue calculée en utilisant l'Équation (5.2) avec $T_0 = 299.9$ et $\Delta_0 = 0.35$ sont, respectivement, la température et le rapport de I_H à I_S à la limite de la puissance d'excitation quand elle tend vers zéro, ΔE représente l'énergie de gap expérimentale obtenue à température ambiante (300 K) pour chaque puissance d'excitation donnée et Δ représente le rapport de I_H à I_S calculé aux différentes températures pour chaque puissance d'excitation donnée, et comparée à la température mesurée, lue à l'aide d'un thermocouple, pour le composé $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$. La ligne pointillée correspond à la fonction $y = x$ 136
- Figure 5.3. (a) Intensités intégrées mesurées des bandes d'émission verte en fonction de la puissance d'excitation, après excitation à 980 nm ; les ajustements linéaires correspondent à l'équation $I_{up} \propto P^n$ où n_{basse} et n_{haute} représentent, respectivement, les pentes correspondantes à faible et à haute puissance d'excitation laser. (b) Diagramme des niveaux d'énergie du système $Er^{3+}-Yb^{3+}$ dans le $GdVO_4$ et mécanisme d'anti-Stokes plausible sous excitation NIR de 980 nm. 138
- Figure 5.4. Spectres d'émission anti-Stokes de $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ contrôlé dans la plage de température de 303 à 513 K et excité sous 980 nm aux différentes puissances d'excitation allant de 7 à 103.8 mW. 140
- Figure 5.5. Traçage monologique du FIR pour les MCs de $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ en fonction de l'inverse de la température et l'ajustement correspondant conformément à la loi de distribution de Boltzmann décrite à l'Équation (5.2) en forme exponentielle. La ligne droite verte représente l'étalonnage primaire de la thermométrie développée. 142
- Figure 5.6. Variation du pourcentage de différence de l'énergie de gap δE en fonction de la puissance d'excitation (7-103.8 mW) pour le $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ 144
- Figure 5.7. Température absolue calculée et l'erreur en température en fonction de la puissance d'excitation (7-103.8 mW) du $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ pris à la température donnée de 303 K. 147
- Figure 5.8. Paramètres thermométriques de $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ excité dans le NIR avec 980 nm et aux différentes puissances d'excitation dans l'intervalle de température de 303 à 513 K. (a) Évolution de la sensibilité thermique relative avec la température. (b) Évolution de la sensibilité thermique absolue avec la température. (c) Évolution de la résolution thermique avec la température. 148
- Figure 5.9. Paramètres thermométriques dépendantes de la puissance d'excitation (les valeurs maximales des sensibilités thermiques et les valeurs minimales des incertitudes de température) pour les MCs de $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ opérés sous processus d'excitation d'anti-Stokes (980 nm) aux différentes puissances d'excitation (7-103.8 mW) dans l'intervalle de température de 303 à 513 K. (a) Évolution de la sensibilité thermique relative, S_r , avec la température. (b) Évolution de la sensibilité thermique absolu, S_a , avec la température. (c) Évolution de la résolution thermique, δT , avec la température. La première donnée expérimentale montrée dans tous les figures représentatives de la variation des paramètres S_r , S_a et δT en fonction de la puissance

- d'excitation a été déterminée à la limite de zéro de puissance d'excitation en utilisant la valeur de $\Delta_0 = 0.35$ et la valeur de ΔE qui vaut 893 cm^{-1} à $T_0 = 299.9 \text{ K}$ 149
- Figure 5.10. Comparaison entre les paramètres thermométriques (sensibilité relative thermique et résolution thermique) obtenus sous deux différentes conditions de puissance d'excitation (les triangles représentent les données obtenues à la limite de zéro de puissance d'excitation et les sphères représentent les données expérimentales obtenues à 7 mW) pour les MCs de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} excités à 980 nm et contrôlés dans l'intervalle de température de 303 à 513 K..... 152
- Figure 6.1. Diagramme de diffraction des rayons X des MCs de $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} synthétisés par la méthode solide-solide. Les deux modèles DRX standards, correspondant aux GdVO_4 (données JCPDS, carte PDF $n^\circ 017-0260$) et YVO_4 (données JCPDS, carte PDF $n^\circ 082-1968$) ont été inclus pour la comparaison. 157
- Figure 6.2. (a) Spectres FT-IR des MCs de $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} obtenus par la méthode de synthèse à l'état solide. (b) Variation de l'énergie de vibration des phonons pour les liaisons V-O et Y/Gd-O avec l'augmentation de la concentration de substitution atomique de Gd par l'Y dans le $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: Er^{3+} - Yb^{3+} 158
- Figure 6.3. Images ESEM des MCs de $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} synthétisés par la voie solide-solide pour différentes proportions d'Yttrium et de Gadolinium indexées respectivement par (u, w). (a) (0, 1), (b) (0.29, 0.5), (c) (0.395, 0.395), (d) (0.5, 0.29) et (e) (1, 0). 161
- Figure 6.4. (a), (c), (e), (g) et (i) Spectres d'émission anti-Stokes des MCs $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} enregistrés dans le domaine spectral de 500 à 580 nm lors d'une excitation avec une diode laser de 980 nm, aux différentes puissances d'excitation (de 1 mW à 22.1 mW) et à température ambiante. (b), (d), (f), (h) et (j) Intensités intégrées mesurées des bandes d'émission verte en fonction de la puissance d'excitation, après excitation à 980 nm; l'ajustement linéaire correspondant à l'équation $I_{up} \propto P^n$ est représenté en rouge et n est la pente correspondante. 165
- Figure 6.5. Évolution des spectres d'émissions anti-Stokes de l' Er^{3+} excité par une diode laser à 980 nm et avec deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW) en fonction de la température pour les MCs de formulation chimique $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} avec différentes proportions d'Y et de Gd (u, w), de 303 K à 513 K. 167
- Figure 6.6. Évolution du rapport thermométrique, FIR, d'intensité de fluorescence des émissions anti-Stokes vertes de l' Er^{3+} pour les transitions I_H/I_S , pour les composés de formulation $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} excités avec deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW), calculé dans la plage de température de 303-513 K..... 170
- Figure 6.7. Traçage monologique du FIR pour les MCs $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} excités avec deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW) en fonction de

- l'inverse de la température et l'ajustement correspondant conformément à la loi de distribution de Boltzmann décrite à l'Équation (4.3) du quatrième chapitre. 172
- Figure 6.8. Paramètres thermométriques de $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} excité par une diode laser émettant à 980 nm avec deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW) calculés dans la plage de température de 303-513 K. (a) Évolution de la sensibilité thermique absolue avec la température. (b) Évolution de la sensibilité thermique relative avec la température. (c) Évolution de la résolution thermique avec la température. 178
- Figure 7.1. Diffractogrammes de diffraction des rayons X d'intensité normalisée des MCs GdVO_4 non dopés et tri-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ synthétisées par la méthode de réaction à l'état solide. Le modèle DRX standard, correspondant au GdVO_4 (données JCPDS, carte PDF $n^\circ 017-0260$), a été inclus pour la comparaison. 183
- Figure 7.2. Spectres FT-IR des MCs GdVO_4 non dopés et tri-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ obtenus par la méthode de synthèse à l'état solide. 184
- Figure 7.3. Images ESEM des microcristaux (a) GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 1 at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} , (b) GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 2 at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} , (c) GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 3 at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} , et (d) GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 6 at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} préparés par la réaction à l'état solide. 185
- Figure 7.4. Spectres de PLE normalisée de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$) obtenus en contrôlant à la fois les émissions d' Er^{3+} à : (a) $\lambda_{em} = 525$ nm, (b) $\lambda_{em} = 553$ nm, et d' Eu^{3+} à : (c) $\lambda_{em} = 594$ nm, (d) $\lambda_{em} = 619$ nm. Les attributions des pics caractéristiques des transitions liées aux ions Er^{3+} sont écrites en vert et celles qui sont liées aux ions Eu^{3+} sont écrites en rouge. Les attributions écrites en noire sont liées aux bandes de transfert de charge observées. 187
- Figure 7.5. Spectres d'émission Stokes normalisée de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$) obtenus sous excitation de la bande d'absorption VO_4^{3-} de la matrice hôte à $\lambda_{ex} = 323$ nm. Les attributions des pics caractéristiques des transitions liées aux ions Er^{3+} sont écrites en vert et celles qui sont liées aux ions Eu^{3+} sont écrites en rouge. 190
- Figure 7.6. Spectres d'émission Stokes normalisée de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$) obtenus sous excitation via les niveaux d'excitation de l'ion Er^{3+} : (a) $\lambda_{ex} = 358$ nm, (b) $\lambda_{ex} = 366$ nm et (c) $\lambda_{ex} = 379$ nm, et les niveaux d'excitation de l'ion Eu^{3+} : (d) $\lambda_{ex} = 363$ nm, (e) $\lambda_{ex} = 368$ nm et (f) $\lambda_{ex} = 383$ nm. Les attributions des pics caractéristiques des transitions liées aux ions Er^{3+} sont écrites en vert et celles qui sont liées aux ions Eu^{3+} sont écrites en rouge. 193
- Figure 7.7. Spectres d'émission anti-Stokes normalisée de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$) obtenus sous excitation de 980 nm. Les attributions des pics caractéristiques des transitions liées aux ions Er^{3+} sont écrites en vert et celles qui sont liées aux ions Eu^{3+} sont écrites en rouge. 196

Figure 7.8. Diagramme de chromaticité et positionnement des coordonnées trichromatiques de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$) excité directement à travers les niveaux d'excitation de l' Er^{3+} et de l' Eu^{3+} et par TE en excitant les ions Yb^{3+} .

..... 199

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1. Bilan de comparaison entre les valeurs d'énergie de gap ajustée expérimentalement entre les deux niveaux thermiques des ions Er^{3+} : ΔE est ajusté du spectre de PL, ΔE_{FIR} est ajusté des courbes représentatives du FIR. Le δE est déterminé par l'expression suivante $\delta E = (\Delta E - \Delta E_{FIR}) \times 100 / \Delta E$ et la constante pré-exponentielle B_{FIR} est déterminée en ajustant les courbes représentatives du FIR pour tous les composés préparés $GdVO_4 : Er^{3+}$ et $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ opérés sous les conditions Stokes et anti-Stokes dans l'intervalle de température de 300-453 K.....	108
Tableau 4.2. Paramètres thermométriques (sensibilités thermiques et incertitudes de température) calculés pour maints thermomètres luminescents du $GdVO_4$ mono-dopés Er^{3+} et co-dopés $Er^{3+}-Yb^{3+}$ en se basant sur la technique du FIR et en les opérants sous conditions Stokes et anti-Stokes, en utilisant les émissions vertes de l' Er^{3+}	121
Tableau 5.1. Bilan de comparaison entre les valeurs d'énergie de gap ajustée (ΔE_{FIR}) et expérimentale (ΔE et ΔE) entre les deux niveaux thermiques des ions Er^{3+} , la constante pré-exponentielle B_{FIR} déterminée en ajustant les courbes représentatives du FIR et les paramètres thermométriques (sensibilités thermiques et incertitudes de température) de $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% Er^{3+}, 20 \text{ at.}\% Yb^{3+}$ opéré sous une excitation de 980 nm aux différentes puissances d'excitation et étudié dans l'intervalle de température de 300-513 K.....	144
Tableau 6.1. Énergies de vibration des phonons pour les liaisons V-O et Y/Gd-O dans le $Y_uGd_wVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$	159
Tableau 6.2. Bilan de comparaison entre les valeurs d'énergie de gap ajustée expérimentalement entre les deux niveaux thermiques des ions Er^{3+} : ΔE est ajusté du spectre de PL enregistré à température ambiante, ΔE_{FIR} est ajusté des courbes représentatives du FIR. Le δE est déterminé par l'expression suivante : $\delta E = (\Delta E - \Delta E_{FIR}) \times 100 / \Delta E$ et la constante pré-exponentielle B_{FIR} est déterminée en ajustant les courbes représentatives du FIR pour tous les composés préparés $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% Er^{3+}, 20 \text{ at.}\% Yb^{3+}$ opérés sous la condition anti-Stokes par excitation laser de 980 nm et à deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW) dans l'intervalle de température de 303-453 K.....	172
Tableau 6.3. Paramètres thermométriques (sensibilités et résolutions thermiques) calculés pour maints thermomètres luminescents à base des MCs de $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% Er^{3+}, 20 \text{ at.}\% Yb^{3+}$ excité par une diode laser émettant à 980 nm avec deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW) en se basant sur la technique de FIR et en utilisant les émissions vertes de l' Er^{3+}	179
Tableau 7.1. Coordonnées trichromatiques de vanadate de TR $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% Er^{3+}, \beta \text{ at.}\% Eu^{3+}, 20 \text{ at.}\% Yb^{3+}$ ($\beta = 1, 2, 3, 6$) excité sous différentes longueurs d'onde excitatrices situées dans l'UVet le NIR.....	198

LISTE D'ABRÉVIATIONS

AEE : absorption dans l'état excité

APTE : addition de photons par transfert d'énergie

BTC : bande de transfert de charge

CIE : Commission Internationale d'Éclairage

CRT : tube à rayons cathodiques

DC : conversion descendante ou Down-conversion

DRX : diffraction des rayons X

EIT90 : Échelle Internationale de Température des années 1990.

ESEM : microscopie électronique à balayage environnemental

FIR : rapport d'intensité de fluorescence

FT-IR : infra-rouge à transformer de Fourier

GSA : absorption dans l'état fondamental ou « ground state absorption »

IR : infra-rouge

IRM : imagerie par résonance magnétique

LEDs : diodes électroluminescentes

Ln : Lanthanides

Ln³⁺ : Lanthanides trivalents

MCs : microcristaux

MIR : infra-rouge moyen

NIR : proche infra-rouge

OSA : analyseur de spectroscopie optique

PL : photoluminescence

PLAs : ouvertures de limitation de pression

PLE : excitation de photoluminescence

PL(T) : photoluminescence dépendante de la température

RS : Russell-Sanders

SEM : microscope électronique à balayage

TC : transfert de charge

TCLs : niveaux couplés thermiquement

TDE : transition dipolaire électrique

TDM : transition dipolaire magnétique

TE : transfert d'énergie

TEUC : transfert d'énergie par up-conversion ou par anti-Stokes

TR : terres rares

TR³⁺ : terre rare trivalent

TR₂O₃ : oxydes de terre rare

UC: conversion ascendante ou Up-conversion

UV : ultra-violet

Vis : visible

ABSTRACT

Nowadays, temperature and light are important in the scientific research. They play a dominant role for human activities, including: health, safety, environment, industry, agriculture, indoor and public lighting, 3D colour and volumetric displays, energy conversion, optical lasers, bio-imaging and therapeutics, luminescence thermometry, among others. Non-contact thermometry methods gathered important attention as a solution to overcome the problems related with conventional devices, due to their big sizes and invasive nature.

In this thesis, Er^{3+} -doped, Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped and Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} tri-doped Y/GdVO_4 crystals have been synthesized by the high temperature solid-state reaction method for luminescence thermometry (primary and secondary thermometers) and for phosphor applications. These crystals have a good quality for the required applications: high thermal conductivity, low phonon energy, efficient cross-section for high optical absorption and emission of Lanthanide ions, high thermal/chemical stabilities and high photoluminescence quantum efficiency. Their structural and morphological characteristics, as well as their optical properties have been studied and evaluated in detail. Their different thermometric and lighting performances have been studied and discussed for both conditions of excitation (Stokes and anti-Stokes). The results of the current thesis reveal that it is preferable to operate these materials as luminescence temperature sensors under a Stokes process to achieve the best performance in terms of thermal sensitivity and resolution. Under anti-Stokes, it is better to operate at low excitation pump power as much as possible to avoid the extra-heating of the materials and then to get higher thermometric performances. Moreover, it was indicated that a perfect primary calibration can be achieved at a lower pump power excitation. Then, the obtained thermometric parameters reveal that these materials can be excellent candidates for luminescence thermometers operating under either Stokes or anti-Stokes conditions in the 110-513 K temperature range. Indeed, they represent a high potential applications as phosphors that can exhibit a red and green lights with exciting in the ultra-violet and a yellow ones with exciting in the near infra-red.

Introduction Générale

Dans la vie moderne, la température et la lumière représentent un des poids de la recherche scientifique. Elles jouent un rôle très important dans un vaste domaine des activités humaines, y compris la santé, la sécurité, l'environnement, l'industrie, l'agriculture, l'éclairage intérieur et public, les affichages en couleur et celles volumétriques 3D, la conversion d'énergie, les lasers optiques, la bio-imagerie et la thérapeutique, la thermométrie optique, ainsi que des autres processus de la vie quotidienne [1-4].

En tant que paramètre thermodynamique, les mesures de température jouent un rôle dominant dans maints domaines importants et palpitants, entre autres on peut citer les recherches scientifiques, les processus de fabrication industrielle et les activités humaines [5,6]. Pour accomplir ce large éventail d'applications, plusieurs dispositifs et instruments de mesure ont été mis en œuvre et qui doivent obéir à de nombreux critères, tels que la plage de détection de température désirée, la bonne précision, la sensibilité élevée, la réponse rapide, la taille ajustable, ou l'accessibilité à différents environnements [7]. Les méthodes de thermométrie sans contact ont suscité une attention importante de la part de la communauté scientifique et ont été largement développées en vue de leurs avantages uniques [5,6,8-10]. Comparés aux dispositifs thermiques avec contact traditionnels, les capteurs de température optiques sans contact sont mieux adaptés aux exigences mentionnées ci-dessus et constituent une solution pour surmonter les problèmes apparus avec les dispositifs conventionnels pour certaines nouvelles applications (grandes tailles et invasivité) [5-7].

En tant que paramètre optique, l'éclairage représente actuellement 20% de la consommation électrique mondiale et engendre chaque année 1900 millions de tonnes de CO₂ [11]. Ce marché de l'éclairage est un marché de masse à diffusion large (résidentiel, tertiaire, industriel...) en pleine mutation face aux nouvelles contraintes environnementales. Les technologies actuelles sont jugées obsolètes : trop énergivores pour certaines (ampoules à incandescence) et contenant des éléments toxiques pour d'autres (présence de mercure dans les ampoules fluocompactes). Pour répondre à la demande du marché de l'éclairage, la recherche s'oriente vers le développement de solutions de substitution répondant aux attentes des enjeux socio-économiques actuels. En effet, les solutions actuelles ne permettent pas de

répondre aux différentes attentes de ce secteur d'activité et imposent le développement de nouveaux dispositifs. Actuellement, la solution de remplacement privilégiée pour les dispositifs d'éclairage qui deviennent obsolètes correspond au développement des phosphores.

L'objectif de ces travaux de thèse est de répondre à certaines contraintes imposées aux dispositifs de détection de la température et d'éclairage actuels : en vue que le développement des systèmes qui fournissent des mesures de températures sans contact, basés sur la mesure de la réponse optique dépendante de la température d'une source lumineuse et utilisés pour convertir un signal optique à la température mesurée [4], devient fortement nécessaire dans des environnements hostiles ou corrosifs où l'utilisation des dispositifs classiques devienne inefficace et plutôt impossible, alors, dans le cadre de cette thèse on va s'intéresser au développement des matrices vanadates de terre rare (TR) de formulations $GdVO_4 : Er^{3+}$, $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ et $Y_uGd_wVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ pour être utiles dans des applications du thermométrie sans contact et celle primaire. Ainsi, dans l'optique de développer des sources d'éclairage de demain qui sont performantes et respectueuses de l'environnement, notre choix s'est orienté vers les vanadates de TR à base de $GdVO_4 : Er^{3+}-Eu^{3+}-Yb^{3+}$. Les propriétés physiques et chimiques de ces composés métalliques à base des TR et des éléments de transition font de lui d'impressionner les scientifiques et les chercheurs par leurs multiples applications conférées par ses propriétés uniques. Les matériaux vanadates dopés par des ions de TR (ions activateurs) sont plantureusement visés par des applications lasers dans tout le domaine spectral ultra-violet (UV), visible (Vis) et proche infra-rouge (NIR). Ils ont fasciné les physiciens par la qualité de ses faisceaux et les propriétés physiques de ses éléments activateurs qui les accueillent. À tout fin plausible d'une discipline scientifique, il existe couramment un phénomène de rémanence. C'est ce qui nous encourage à étudier encore les propriétés des matériaux solides dopés par des ions de TR pour des propriétés de luminescence en général. Notre objectif ultime dans ce contexte est la production de la lumière en raison de son application prometteuse dans divers domaines.

Le prélude de ce travail s'articulera autour de sept chapitres tout à fait distincts et qui sont prescrits comme suit :

⊖ Le premier chapitre de ce manuscrit s'attachera à mettre en lumière l'objectif de travail mené dans cette thèse et à décrire les propriétés spectroscopiques de base des ions de TR en mentionnant leurs propriétés, la configuration électronique et leurs niveaux d'énergie.

⊖ Le second chapitre est dédié aux applications optiques envisagées par les travaux de cette thèse. On se préoccupera alors exclusivement de la thermométrie et la thermométrie primaire, ainsi que de l'éclairage en les définissant et en présentant leurs théories.

⊖ Dans le troisième chapitre, on décrira la technique expérimentale «voie classique solide-solide» employée pour élaborer les matrices vanadate $GdVO_4$, YVO_4 et $Y_uGd_wVO_4$ que ce soient non-dopés, dopés, co-dopés ou bien tri-dopés Ln^{3+} et on consacra le reste du chapitre à la description des différentes techniques d'acquisition des spectres d'émission, d'excitation et d'émission dépendante de la température en passant par les deux techniques de caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie d'absorption IR à transformée de Fourier (FT-IR) et par la technique de caractérisation microscopique par la microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM).

⊖ Dans le quatrième chapitre, on présentera une étude structurale et microscopique des vanadates $GdVO_4$ mono-dopés Er^{3+} et co-dopés $Er^{3+}-Yb^{3+}$ synthétisés par la méthode solide-solide. Puis, on détaillera leurs propriétés luminescentes obtenues sous conditions Stokes et anti-Stokes. Par la suite, on se préoccupera d'illustrer l'impact de la luminescence sous condition Stokes et anti-Stokes sur les paramètres thermométriques de la luminescence dans le régime de non-saturation, en utilisant la technique du rapport d'intensité de fluorescence (FIR) des deux niveaux couplés thermiquement (TCLs) de l'ion Er^{3+} .

⊖ Le cinquième chapitre de cette thèse s'articulera à démontrer un étalonnage du thermomètre primaire à base de $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ en utilisant l'équation d'état de la loi de distribution de Boltzmann qui régit la population électronique entre les deux TCLs des ions Er^{3+} . Par la suite, on se préoccupera d'élucider l'effet de la puissance d'excitation anti-Stokes du laser sur cette étalonnage et sur les paramètres thermométriques (sensibilités et résolution thermiques).

⊖ Le sixième chapitre de cette thèse se rattache aux vanadates de TR à base de $Y_uGd_wVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$. Au début, on présentera son étude structurale et microscopique tout

en mentionnant l'effet de la concentration atomique en ions Y^{3+} sur les propriétés microstructurales. Puis, on étudiera la dépendance de leurs luminescences de la puissance d'excitation anti-Stokes du laser et leurs propriétés thermométriques sous deux différentes puissances d'excitation anti-Stokes existantes dans le régime non-saturé, au gré de la concentration atomique en ions Y^{3+} .

o Le septième chapitre de cette thèse est dédié à exposer l'essentiel des expérimentations faites et à analyser les résultats réalisés sur le luminophore à base de $GdVO_4 : Er^{3+}-Eu^{3+}-Yb^{3+}$. On exposera en premier lieu une étude structurale de la matrice vanadate $GdVO_4 : Er^{3+}-Eu^{3+}-Yb^{3+}$ tel que la concentration atomique en Eu^{3+} est variée de 1-6 at.% afin d'en déduire la structure et le degré de cristallinité, de prospecter la substitution de l'élément Gd^{3+} par les éléments de dopage Er^{3+} , Eu^{3+} et Yb^{3+} dans la structure de base et de déterminer les groupements chimiques présents. Ensuite, on présentera une étude optique assurée par les deux types de spectroscopie de photoluminescence (PL) continue et excitée dans le but de sonder la réponse optique des composés préparés à une excitation UV ou bien NIR. On compte faire progresser ce travail par la détermination de la chrominance de la lumière expédiée par cette série de matrice sous différentes longueurs d'onde excitatrices.

Pour finir, la synthèse des résultats est représentée dans une conclusion générale. Les facteurs dont dépendent la luminescence et les performances thermométriques des matériaux étudiés seront récapitulés. Les associations sources d'excitation/luminophores les plus pertinentes pour les applications visées (production de la lumière) seront dégagées et les perspectives envisagées seront présentées.

Références.

- [1] Michalski, L.; Eckersdorf, K.; Kucharski, J.; McGhee, J. Temperature measurement. 2 ed.; West Sussex: John Wiley & Sons, **2011**.
- [2] Young, H. D.; Freedman, R. A. Sears and Zemansky's university physics: with modern physics, 12th ed.; San-Francisco: Pearson Education, **2008**.
- [3] Leigh, J. R. Temperature measurements and control, London: Peter Peregrinus, **1988**.
- [4] Brites, C. D. S.; Millán, A.; Carlos, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths **2016**, 49, 339–427.
- [5] Brites, C. D. S.; Lima, P. P.; Silva, N. J. O.; Millan, A.; Amaral, V. S.; Palacio, F.; Carlos, L. D. Thermometry at the nanoscale, Nanoscale **2012**, 4, 4799-4829.
- [6] Jaque, D.; Vetrone, F. Luminescence Nanothermometry, Nanoscale **2012**, 4, 4301-4326.
- [7] Wang, X. D.; Wolfbeis, O. S.; Meier, R. J. Luminescent Probes and Sensors for Temperature, Chemical Society Reviews **2013**, 42, 7834–7869.
- [8] Zheng, S.; Chen, W.; Tan, D.; Zhou, J.; Guo, Q.; Jiang, W.; Xu, C.; Liu, X.; Qui, J. Lanthanide-doped NaGdF₄ core-shell nanoparticles for non-contact self-referencing temperature sensors, Nanoscale **2014**, 6, 5675-5679.
- [9] Liu, G. F.; Fu, L. L.; Gao, Z. Y.; Yang, X. X.; Fu, Z. L.; Wang, Z. Y.; Yang, Y. M. Investigation into the temperature sensing behavior of Yb³⁺ sensitized Er³⁺ doped Y₂O₃, YAG and LaAlO₃ phosphors, RSC Advances **2015**, 5, 51820-51827.
- [10] Savchuk, O. A.; Carvajal, J. J.; Cascales, C.; Aguiló, M.; Díaz, F. Benefits of Silica Core-Shell Structures on the Temperature Sensing Properties of Er,Yb :GdVO₄ Up-Conversion Nanoparticles, ACS Applied Materials and Interfaces **2016**, 8, 7266-7273.
- [11] Pradal, N. Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure. Ph. D. thesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France, **2012**.

Chapitre 1 : Vanadates de terre rare

1 Introduction.

Le premier chapitre de ce manuscrit s'attachera à mettre en relief l'objectif de travail mené dans cette thèse, à conter les propriétés spectroscopiques de base des ions de TR caractérisés par leurs électrons "f" ou bien "d" et à exposer les différents types de transitions qui peuvent avoir lieu pour une TR insérée dans une matrice hôte. Puis, on se préoccupera exclusivement de présenter les ions TR Er^{3+} , Eu^{3+} et Yb^{3+} qui font la base féconde de cette thèse.

1.1 Préambule et mise en point de l'objectif de cette thèse.

Les matériaux luminescents dopés aux ions de TR ont attiré beaucoup d'attention des chercheurs par leurs nombreuses applications palpitantes et fascinantes et ils font l'objet d'études actives. Ils sont des espèces offrant de nombreuses applications dans des domaines très divers, notamment l'éclairage, les affichages en couleur et celles volumétriques 3D, la conversion d'énergie, les lasers optiques, la bio-imagerie et la thérapeutique, la thermométrie optique [1-4], etc. Ces applications sont rendues possibles grâce aux propriétés optiques issues des transitions radiatives entre états 4f des ions TR ; l'origine de ces transitions va ultérieurement être présentée.

1.1.1 Choix judicieux des matrices hôtes pour les ions de terre rare.

Le grand principe général pour qu'une matrice soit facilement dopée avec les ions TR, est que parmi ses ions, il existe un ion, qui ne présente pas de transition optique dans le domaine spectral recherché (ion neutre), de préférence trivalent, dont le rayon ionique soit proche de 1 Å; qui est la valeur moyenne pour tous les ions de TR trivalents (TR^{3+}). Les ions optiquement « neutres » typiques auxquels les ions TR peuvent se substituer sont La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Y^{3+} . D'autres ions, de valence inférieure ou supérieure à 3, peuvent être aussi substitués, mais en introduisant une compensation de charge ou des défauts, ce qui conduit à une certaine inhomogénéité des sites TR et souvent à une concentration acceptable limitée par la matrice. Les matrices qui acceptent une substitution totale de l'ion TR actif à l'ion neutre, sont appelées stœchiométriques ou matériaux auto-activés.

Il est tout à fait connu que les propriétés optiques des matériaux luminescents dépendent énormément à la fois de la matrice hôte et de la structure électronique et la concentration des ions TR [5,6]. Parmi multiples matériaux hôtes, les vanadates sont largement étudiés comme une sorte de nouveaux hôtes phosphorés pour l'incorporation des ions TR³⁺.

Particulièrement, les matériaux iso-structuraux GdVO₄ et YVO₄ sont des matrices hôtes prometteuses pour incorporer avec succès et uniformément les TR³⁺ avec différentes concentrations dans une large gamme sans réduire l'efficacité des émissions [7-10]. D'autant qu'il est facile de substituer le Gadolinium et l'Yttrium par des ions Lanthanides (Ln) dont les rayons sont similaires [11-16]. Ainsi, des propriétés de luminescence spécifiques peuvent lui être conférées. La couleur de cette luminescence varie selon la nature de l'ion dopant choisi ainsi que de son degré d'oxydation mais quasiment pas avec la matrice.

1.1.1.1 Caractéristiques des matrices vanadates GdVO₄ et YVO₄.

Le zircon tétragonal de type GdVO₄ ainsi que son iso-structural YVO₄ ont fait l'objet d'un intérêt au cours des dernières années en vue de ses maintes propriétés intéressantes et palpitantes. Ils sont des matrices hôtes phosphoreuses bien établies possédant des caractéristiques pertinentes liées à la stabilité de leur phase cristalline jusqu'au remplacement complet du TR de Gd et d'Y [12-17]. Ils sont caractérisés spécialement par une valeur d'énergie des phonons seuils modérée (~ 800 cm⁻¹) et une conductivité thermique élevée (~ 10.5 nm W/m.K) [17]. Ils ont une section efficace d'absorption et d'émission optiques élevées pour les ions Ln dopants [17]. Alors, ils peuvent être efficacement excités par le rayonnement UV en vue de l'intense absorption des groupes VO₄³⁻ et au TE efficace du GdVO₄ ou bien du YVO₄ aux ions Ln [11,18]. En effet, le phosphore GdVO₄, ou bien son iso-structural YVO₄, mono-dopé émet une émission en une conversion descendante (qui est appelée en anglais "Down-conversion" et son acronyme, ainsi en notation anglaise, est DC), par le processus de conversion des photons à haute énergie en photons à basse énergie, tandis que celle doublement dopé (ou bien co-dopé), en plus de l'émission DC, peut émettre également une conversion ascendante (qui est appelée en anglais "Up-conversion" et son acronyme, ainsi en notation anglaise, est UC) en transformant une excitation NIR à une lumière Vis [19].

1.1.1.2 Applications liées aux matrices vanadates $GdVO_4$ et YVO_4 .

Les matrices vanadates de $GdVO_4$ et YVO_4 sont des matrices hôtes prometteuses pour différents domaines d'applications. Telle qu'elles sont utilisées comme des phosphores ($GdVO_4$ dopé Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}), des up-convertisseurs ($GdVO_4$ co-dopé Er^{3+} - Yb^{3+} , Ho^{3+} - Yb^{3+} ou Tm^{3+} - Yb^{3+}) et des convertisseurs d'énergie solaire (YVO_4 tri-dopé Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+}) [10], des lasers ($GdVO_4$ dopé Nd^{3+}) [20-22], des détecteurs de la température (YVO_4 co-dopé Er^{3+} - Yb^{3+} , $GdVO_4$ co-dopé Er^{3+} - Yb^{3+} et $GdVO_4 : Er^{3+}$ - $Yb^{3+}@SiO_2$) [23-26], des diodes électroluminescentes (LEDs) rouges (YVO_4 dopé aux ions Eu^{3+}) [27,28], des agents de contraste T1-positifs pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) (nanoparticules de $GdVO_4$) [29-31], une source satisfaisante pour le développement d'applications d'affichage et d'éclairage (nanoparticules d'UC co-dopés $GdVO_4 : Yb^{3+}$ -Ln) ainsi que de la production de la lumière blanche (nanoparticules isostructurales Ln- YVO_4 appuyés sur l'excitation UV de Ln^{3+}) [18], etc.

En vue que les matériaux hôtes $GdVO_4$ et YVO_4 dopés aux ions Ln ont des maintes caractéristiques encourageantes pour qu'ils soient exploiter dans des multiples domaines d'application actuelle, alors le travail de cette thèse sera rattaché uniquement à l'étude de ces deux matrices iso-structuraux. D'autant qu'on va mener une grande attention aux applications palpitantes suivantes : thermomètre, thermométrie primaire et applications phosphores. De ce fait, on doit être attentif pour un choix judicieux des ions Ln pour le dopage, qui sera expliqué dans le paragraphe suivant.

1.1.2 Choix judicieux des Lanthanides dopants des matrices hôtes $GdVO_4$ et YVO_4 .

En se basant sur la littérature, pour le thermomètre et la thermométrie primaire, il est conseillé vivement d'utiliser les ions Ln Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} et Tm^{3+} [32-34]. Particulièrement, l'Erbium trivalent Er^{3+} est l'un des ions le plus approprié pour ces dernières applications car il exhibe deux bandes d'émission verte intenses issues des deux TCLs ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ qui peuvent être peuplés que ce soit par un processus de DC ou par celle d'UC [35,36]. De plus, l'ion Er^{3+} peut également être sensibilisé par un autre ion ; Yb^{3+} ; couramment utilisé en vue

de sa grande section efficace d'absorption aux alentours de 980 nm et de l'efficacité de TE résonnant entre l' Yb^{3+} et l' Er^{3+} [26,35-38].

Dans la littérature, maintes études intéressantes ont été consacrées à la production de la lumière de différentes couleurs, de tel sorte que les matrices vanadates de TR dopées par des ions de Ln sont connues comme des phosphores prometteurs pour cette application en vue de leurs rendements quantiques élevés de la luminescence provenant de la transition f-f des ions TR [39-46]. Parmi ces phosphores, le $\text{Y/GdVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ et le $\text{Y/GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ en tant que phosphores, respectivement, rouges et verts ont attiré une attention considérable en raison de leur intégration des propriétés thermiques excellentes, de leur stabilité chimique et de leur rendement quantique de PL élevé, ce qui leur confère une application prometteuse dans la télévision en couleurs, les domaines d'affichages [44,47,48], le marquage biologique [45], les biocapteurs [49], les lasers [50-54], les LEDs [55] et les panneaux d'affichage plasma [56,57].

En comparaison avec l' $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ et le $\text{YVO}_4 : \text{Er}^{3+}$, le $\text{GdVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ et le $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ ont des meilleures propriétés de température et l'intensité de la luminescence augmente rapidement avec l'augmentation de la température, ce qui les rend applicables dans des environnements à haute température [50,58]. En outre, le GdVO_4 est un matériau hôte intéressant et excellent pour les émissions d'ions Ln pour deux raisons : (a) un TE efficace de l'absorption vanadate VO_4^{3-} (qui provient du transfert de charge (TC) de l'oxygène à V^{5+} dans le groupe VO_4^{3-}) aux états excités des ions dopants activateurs (Ln^{3+}) et (b) Gd^{3+} ($4f^7$) a un fort pic d'absorption à 280 nm (transition : $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{7/2}$) et donc possibilité de TE vers les états excités des activateurs Ln^{3+} [59].

En effet, pour l'application phosphore et notamment pour la production de la lumière, on a choisi de travailler avec les composés de vanadate de TR à base de GdVO_4 et non pas à celle d' YVO_4 . Ce composé sera tri-dopé particulièrement par les ions Er^{3+} (émettant dans le vert), les ions Eu^{3+} (émettant dans le rouge) et l' Yb^{3+} (sensibilisateur facilitant le processus d'UC en vue de sa grande section efficace d'absorption dans l'IR) en vue de leurs potentielles d'applications dans divers domaines cités précédemment.

Dans cette thèse, il ne sera alors question que des matrices vanadates de TR Y/GdVO_4 dopés Er^{3+} ou bien co-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ pour les applications du thermomètre et de la

thermométrie primaire, ainsi que de la matrice $GdVO_4$ tri-dopés Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} pour les applications phosphores.

À la suite de ce chapitre, on présentera quelques généralités portant sur les ions TR ainsi que sur les transitions optiques possibles entre leurs niveaux. Ensuite on va se préoccuper exclusivement à présenter les éléments Ln Er^{3+} , Eu^{3+} et Yb^{3+} qui font la base féconde de cette thèse.

1.2 Terre rare.

Dans cette partie, on est concerné seulement par les éléments de TR.

1.2.1 Définition.

Les Ln ; éléments métalliques possédant un numéro atomique compris entre $Z = 58$ et $Z = 71$ et occupant une place particulière au sein de la classification périodique de Mendeleïev (la sixième période du tableau périodique) ; ainsi que le Lanthane ($Z = 57$) qui est souvent considéré comme un Ln, l'Yttrium ($Z = 39$) et le Scandium ($Z = 21$) sont couramment appelés « TR » [60].

TR, le stricto sensu est plutôt trompeur. Néanmoins, ces éléments ne sont en vérité ni de terre ni rare. En effet, le terme terre est employé pour assigner les oxydes réfracteurs au feu, en les qualifiant par l'adjectif rare, car elles sont présentées en petites quantités. En revanche, cette dénomination est impropre en raison de la relative profusion de ces éléments qui présentent environ 0.016% de la croûte terrestre [61].

Les Ln ou éléments 4f, l'Yttrium et le Scandium constituent une famille très homogène de dix-sept éléments métalliques aux propriétés chimiques extrêmement voisines voire qu'ils sont regroupés dans le même groupe du tableau périodique (troisième groupe) [62] (**Figure 1.1**). On a déjà choisi de travailler avec les ions de TR car ils sont faciles à mettre en œuvre dans des cristaux, verres ou couches minces et ils ont des propriétés luminescentes très intéressantes pour des maintes applications palpitantes.

Tableau Périodique des éléments chimiques

1 18
 IA 2 0
 1 H He
 2 Li Be
 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17
 IIIA IVA VA VIA VIIA
 Na Mg Al Si P S Cl Ar
 4 K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr
 5 Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe
 6 Cs Ba Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn
 7 Fr Ra Rf Db Sg Bh Hs Mt Uun Uuu Uub Uuq Uuh Uuo

Terres rares

La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
 Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

Solides
 Liquides
 Gaz
 Éléments de synthèse
 Métaux alcalins
 Métaux alcalino-terreux
 Éléments de transition
 Lanthanides
 Actinides
 Autres métaux
 Non métaux
 Gaz rares

Figure 1.1. Position des éléments de terre rare dans le tableau périodique de Mendeleïev.

Dans les phénomènes de luminescence, les TR peuvent accomplir maints rôles qui vont nous intéresser :

- ✓ Absorbéur : l'ion absorbe les photons incidents dans le luminophore.
- ✓ Émetteur : l'ion émet les photons finaux du processus de luminescence.
- ✓ Sensibilisateur : l'ion optionnel a pour rôle d'améliorer la capture des photons incidents et de transmettre l'énergie à l'absorbéur.

1.2.2 Configuration électronique.

La structure électronique du Scandium ($Z = 21$) est $[\text{Ar}]3d^14s^2$ et d'Yttrium ($Z = 39$) est $[\text{Kr}]5d^15s^2$ avec $[\text{Ar}] = 1s^22s^22p^63s^23p^6$ et $[\text{Kr}] = [\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6$.

Les Ln partagent une structure électronique similaire. Ils sont caractérisés par la structure électronique de Xénon ($Z = 54$) à laquelle s'ajoutent deux électrons $6s$, n électrons $4f$. De ce fait, leur configuration électronique s'écrit comme suit : $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^24f^n$. Les ions Ln ne se diffèrent pas par leurs couches externes $5s$ et $5p$ qui sont entièrement remplies, mais ils se diffèrent par leur couche interne $4f$ qui est la couche au cours de remplissage. En effet, leur structure électronique diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron sur la couche profonde $4f^{n-1}$ où n prend toutes les valeurs de 1 à 15 ($n \neq 3, 9$). Éventuellement, les ions Ln sont trivalents et

correspondent en notation condensée à la configuration électronique $[\text{Xe}]4f^n$ avec n varie de 0 pour le La^{3+} à 14 pour le Lu^{3+} .

D'après la configuration électronique des Ln, les deux orbitales extérieurs 6s et 5p des Ln sont de volumes relativement grands et participeront toujours aux liaisons chimiques avec les atomes voisins en vue qu'ils sont plus loin du noyau que les orbitales intérieurs 4f. La grande originalité des ions de Ln réside dans la limite de l'extension spatiale de la distribution radiale concentrée des orbitales 4f. Ces derniers orbitales sont écrantées de l'environnement chimique de l'atome par les orbitales saturées 5s et 5p. Les niveaux électroniques 4f sont faiblement affectés par leur environnement, par suite les ions Ln trivalents (Ln^{3+}) se comportent presque comme un ion à l'état libre et leur émission est fine et dépend peu de l'environnement chimique de l'atome.

On parle aussi de contraction Lanthanidique tel qu'en avançant dans la série des Ln, ce phénomène de contraction est d'autant plus appréciable [63] (**Figure 1.2**).

En conséquence, la couche 4f est essentiellement responsable des propriétés luminescentes des ions Ln. Particulièrement, dans les cristaux, les électrons 4f sont peu sensibles à l'action du champ cristallin d'où son influence devient faible devant le couplage spin orbite.

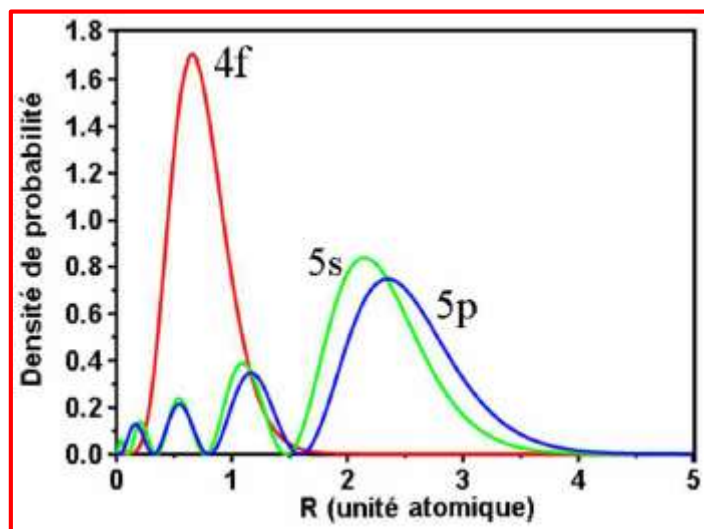


Figure 1.2. Probabilité de présence des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5s et 5p des ions trivalents de terre rare. Tiré de [64]

1.2.3 Luminescence des ions Lanthanides.

On désigne par fluorescence ou luminescence le phénomène concrétisant l'émission d'un rayonnement lumineux dans le Vis (400-700 nm) [65] ou non (UV ou bien IR), qui résulte de la relaxation radiative d'états excités d'une substance fluorescente. Ce phénomène d'émission est gouverné évidemment par le fait que l'énergie d'excitation est supérieure ou égale à l'énergie d'émission. Il correspond à la désexcitation d'un fluorophore (toutes substances chimiques ayant l'aptitude d'émettre la lumière suite à une excitation) excité vers un état énergétique moins élevé (**Figure 1.3**).

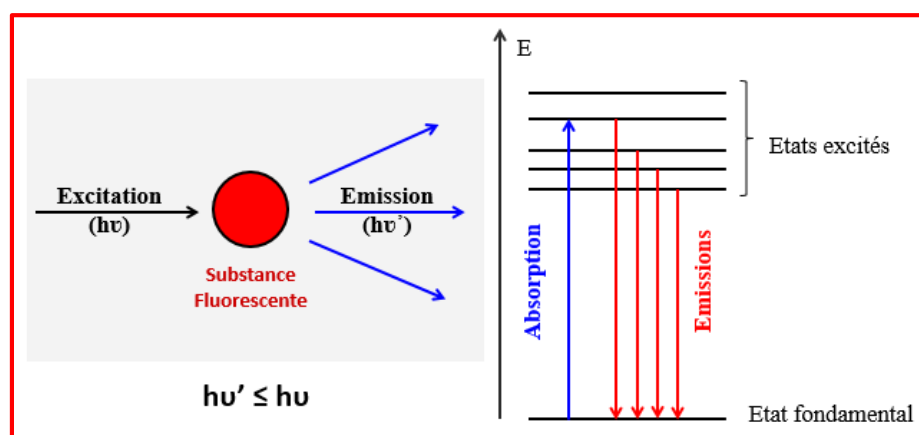


Figure 1.3. Phénomène de photoluminescence. Tiré de [66]

Au processus de fluorescence, s'associe tout un jargon caractérisant l'émission ou l'excitation qui requiert de différencier entre diverses conceptions, entre autres on note :

- PL : émission est expédiée par excitation par des photons UV, Vis ou IR.
- Radioluminescence : émission sous excitation par des rayonnements de haute énergie,
- Cathodoluminescence : émission sous excitation par un faisceau d'électrons,
- Thermoluminescence : émission sous excitation par l'énergie thermique,
- Chimiluminescence : émission suite à une réaction chimique,
- Bioluminescence : émission suite à un processus biologique ...

Dans cette thèse, on est intéressé particulièrement du processus de PL qui peut se présenter en deux étapes :

- Absorption d'un rayonnement λ incident par le matériau, qui résulte dans son excitation dont il est incarnée par le passage d'une particule d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau excité d'énergie supérieure E_2 assisté par absorption d'un photon incident.
- Émission d'un rayonnement λ' résultante du passage d'une particule dans un état énergétique excité vers un état énergétique inférieur (**Figure 1.4**).

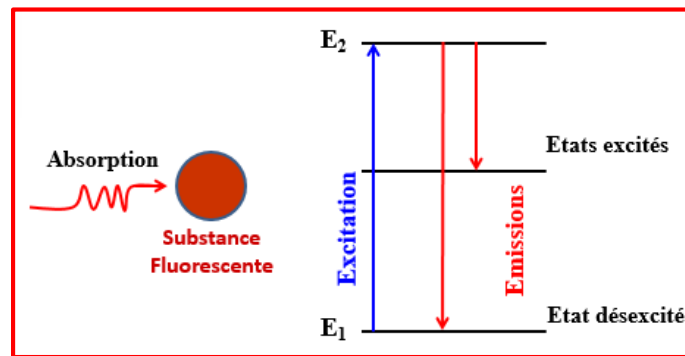


Figure 1.4. Étapes de photoluminescence. Tiré de [66]

Chaque niveau est caractérisé par un label $^{2S+1}L_J$ et par une valeur de l'énergie qui lui correspond.

Par ailleurs, la position exceptionnelle de l'orbital 4f des ions Ln^{3+} conduit aux propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions. Notamment en optique, les Ln sont utilisées pour leurs propriétés électroniques permettant l'obtention des émissions intenses et étroites s'étendant sur un vaste domaine allant de l'UV à l'IR moyen. Le spectre d'émission des ions Ln^{3+} se comporte comme le plus important des investigations puisque chaque bande d'émission obtenue nous renseigne à quelle longueur d'onde l'ion Ln^{3+} émette (**Figure 1.5**). La longueur d'onde d'émission d'ion Ln^{3+} dépend forcément de l'ion Lanthanidique, mais est largement dépendante de son environnement. On est limité au cours de cette thèse à l'étude des ions trivalents et plus précisément des ions Er^{3+} , Eu^{3+} et Yb^{3+} qui seront présentés par la fin de ce chapitre.

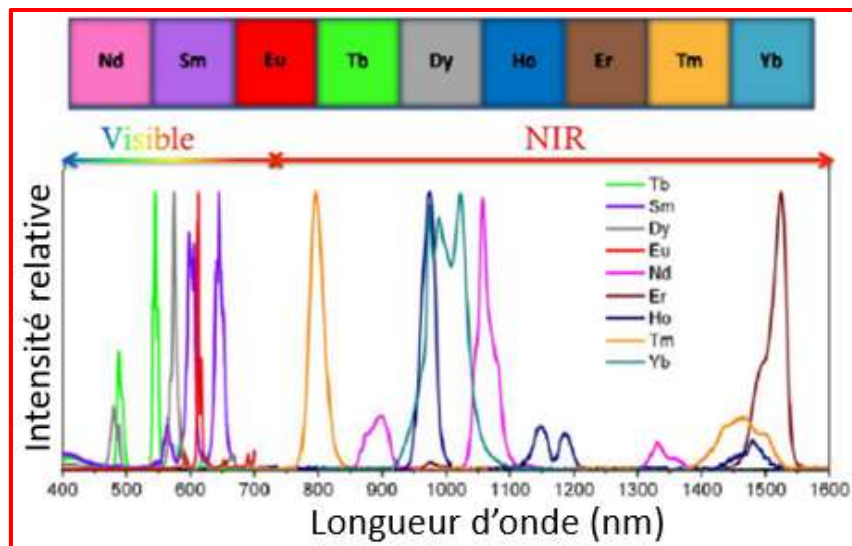


Figure 1.5. Spectre d'émission caractéristique de quelques ions Lanthanides fluorescents.

Tiré de [67]

Cependant, trois situations doivent être distinguées parmi ces émissions :

- Pour une transition intraconfigurationnelle entre niveaux 4f, les raies de luminescence observées sont fines, délicates et leur position en longueur d'onde est peu dépendante de leur environnement. Ces raies correspondent à des niveaux d'énergie bien définis, ainsi elles sont faiblement affectées par le champ cristallin environnant cet ion Ln, en vue que les effets de la répulsion coulombienne et du couplage spin-orbite sont plus importantes que l'effet du champ cristallin.
- Pour une transition interconfigurationnelle 4f-5d, les bandes d'absorption et d'émission sont largement étendues et présentent une variation importante de leur position en longueur d'onde au gré de la matrice hôte qui accueille l'ion Ln. Cette dissimilitude provient du fait que les orbitales 5d sont très sensibles aux variations environnantes. On retrouve alors un comportement voisin des métaux de transitions. Les transitions correspondantes aux bandes observées dans les spectres sont dites relatives à la configuration $4f^{n-1}5d^1$.
- Pour une transition entre niveaux de configuration $4f^n$ et $4f^{n+1}L^{-1}$ (L est un ligand) ou par dénomination pour une transition de « TC », les bandes d'absorption et d'émission observées sont larges et leur position dépend de la covalence de la liaison Ln-L. Ce transfert est observé dans le cas des ions réductibles comme le Ce^{4+} , Pr^{4+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} .

Dans la présente thèse, on va se préoccupé spécialement par les transitions intraconfigurationnelles entre niveaux 4f des ions de Ln Er³⁺, Eu³⁺ et Yb³⁺.

1.2.4 Spectroscopie de base des ions Lanthanides.

On va à présent rappeler brièvement les différentes interactions conduisant à la structure électronique et aux propriétés très particulières des ions de Ln. Pour cela, on traitera dans un premier temps l'Hamiltonien de l'ion libre servant de représenter les multiplets des différents ions Ln³⁺. On distinguera ensuite l'impact de la matrice cristalline sur les propriétés électroniques ou optiques des ions de Ln.

1.2.4.1 Hamiltonien de l'ion libre de Lanthanide et notation spectroscopique.

Les niveaux d'énergie possibles de l'ion libre sont provenus d'une part des interactions des N électrons de la couche 4f entre eux, et d'autre part, de ces dernières interactions avec le noyau et les électrons des couches saturées. Au fur et à mesure du grand nombre d'électrons mis en jeu, ce problème ne peut se remédier qu'approximativement.

Les états d'énergie stationnaires de l'ion isolé obéissent à l'équation de Schrödinger :

$$H_{libre}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

où H_{libre} est l'Hamiltonien (l'énergie) renfermant tous les termes de l'énergie de l'ion que ce soient cinétiques ou bien d'interactions. Cet Hamiltonien a pour décomposition :

$$H_{libre} = H_{conf} + H_{el} + H_{so} \quad (1.2)$$

avec H_{conf} est l'Hamiltonien d'ordre zéro ou de configuration, correspondant à l'énergie cinétique des N électrons 4f dans le potentiel du noyau de charge Z vu au travers des couches pleines entourant le noyau. Il assure l'obtention des positions énergétiques des configurations électroniques. Il tient compte à la fois de l'énergie cinétique des électrons et de l'énergie d'interaction de ces électrons avec le noyau. La dégénérescence de la configuration électronique 4f^N des ions Ln vaut : $\frac{14!}{N!(14-N)!} \cdot \frac{2(2l+1)!}{N![(2l+1)-N]!}$

Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de différentes interactions.

$$H_{conf} = -\sum_{i=1}^N \frac{h}{2m} \nabla_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1.3)$$

H_{el} est le terme de répulsion inter-électronique, c'est-à-dire répulsion coulombienne entre paires d'électrons 4f. Cette interaction coulombienne lève la dégénérescence des niveaux électroniques 4f en termes spectroscopiques notés ^{2S+1}L et elle dépend de la distance entre les électrons i et j . La dégénérescence du terme spectroscopique de l'ion libre est : $g = (2S+1)(2L+1)$.

$$H_{el} = e^2 \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.4)$$

Selon le couplage de Russell-Sanders (RS) (ou couplage LS) [68], les moments orbitaux (l) des électrons s'ajoutent pour donner un moment orbital total (L) :

$$\vec{L} = \sum_i l_i \quad (1.5)$$

Ainsi que les spins sont couplés pour donner un moment de spin total (S) :

$$\vec{S} = \sum_i s_i \quad (1.6)$$

Il résulte que sous l'effet du champ électrostatique, le niveau de la configuration 4f sera décomposé en divers termes spectraux ^{2S+1}L , où L est un nombre entier égal à 0, 1, 2, 3, ... auquel on fait correspondre respectivement les lettres S, P, D, F, ..., S est un nombre entier ou demi-entier et $2S+1$ est la multiplicité du terme ^{2S+1}L .

H_{so} est la caractéristique du couplage spin-orbite. Elle traduit l'interaction magnétique entre les moments orbitaux \vec{L} et cinétiques de spin \vec{S} . Cette interaction lève la dégénérescence des niveaux ^{2S+1}L en labels $^{2S+1}L_J$. Ce qui se traduit par le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $|L - S| \leq J \leq |L + S|$.

$$H_{so} = \lambda_i \sum_i \vec{s}_i \vec{l}_i \quad (1.7)$$

avec λ_i , \vec{s}_i et \vec{l}_i désignent, respectivement, les coefficients de couplage spin-orbite, le moment cinétique de spin et le moment cinétique orbital de l'électron i .

Pour déterminer le niveau fondamental d'une configuration électronique donnée, il faut utiliser la troisième règle de Hund : Lorsque la couche externe est à moitié pleine ou

moins, le niveau de plus faible énergie est celui qui minimise J , sinon, le niveau de plus faible énergie est celui qui maximise J .

1.2.4.2 Champ cristallin.

Lorsque l'ion libre est inséré dans une matrice cristalline hôte, il sera indispensable de prendre en considération l'interaction entre le champ électrique créé par les ligands et l'ion Ln. Cette interaction, appelée champ cristallin, génère un nouveau terme H_{cc} (perturbation supplémentaire) dans l'Hamiltonien qui va contribuer à lever la dégénérescence. L'Hamiltonien global s'écrit alors comme suit :

$$H_{tot} = H_{conf} + H_{el} + H_{So} + H_{cc} \quad (1.8)$$

On doit alors considérer l'impact du champ cristallin engendré par les atomes de la matrice sur les électrons 4f des ions de Ln. De ce fait, les niveaux $^{2S+1}L_J$ seront décomposés en sous-niveaux énergétiques par effet Stark (**Figure 1.6**).

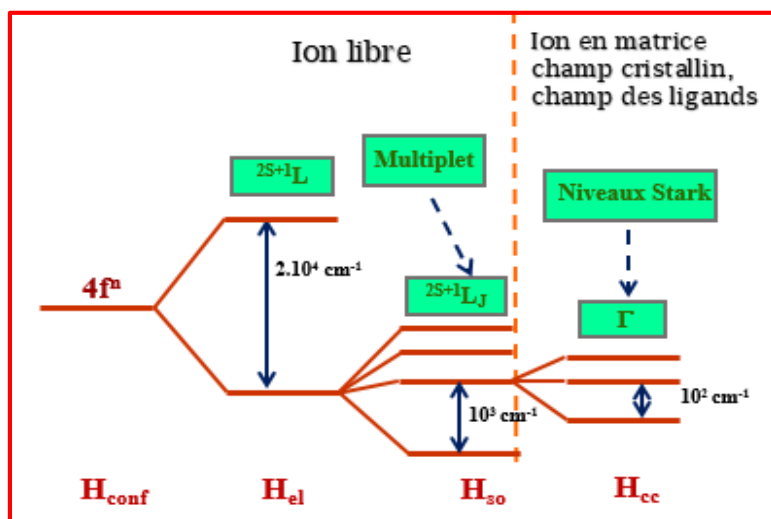


Figure 1.6. Éclatement de la configuration $4f^N$ de l'ion Ln^{3+} sous l'effet de différents termes de l'Hamiltonien ($H_{tot} = H_{conf} + H_{el} + H_{So} + H_{cc}$) et ordre de grandeur des énergies correspondantes. Tiré de [67]

Les levées de dégénérescence du niveau 4f pour toute la famille des Ln sont rassemblées dans le diagramme élaboré par Dieke représenté sur la **Figure 1.7**. Un large éventail de transitions disponibles correspond à des émissions allant de l'UV à l'IR. Ces transitions présentent le fort intérêt de cette famille pour des applications optiques. Les

positions des niveaux d'énergie des multiplets $2S+1L_J$ des Ln^{3+} évoluent au gré de la matrice qui les accueille.

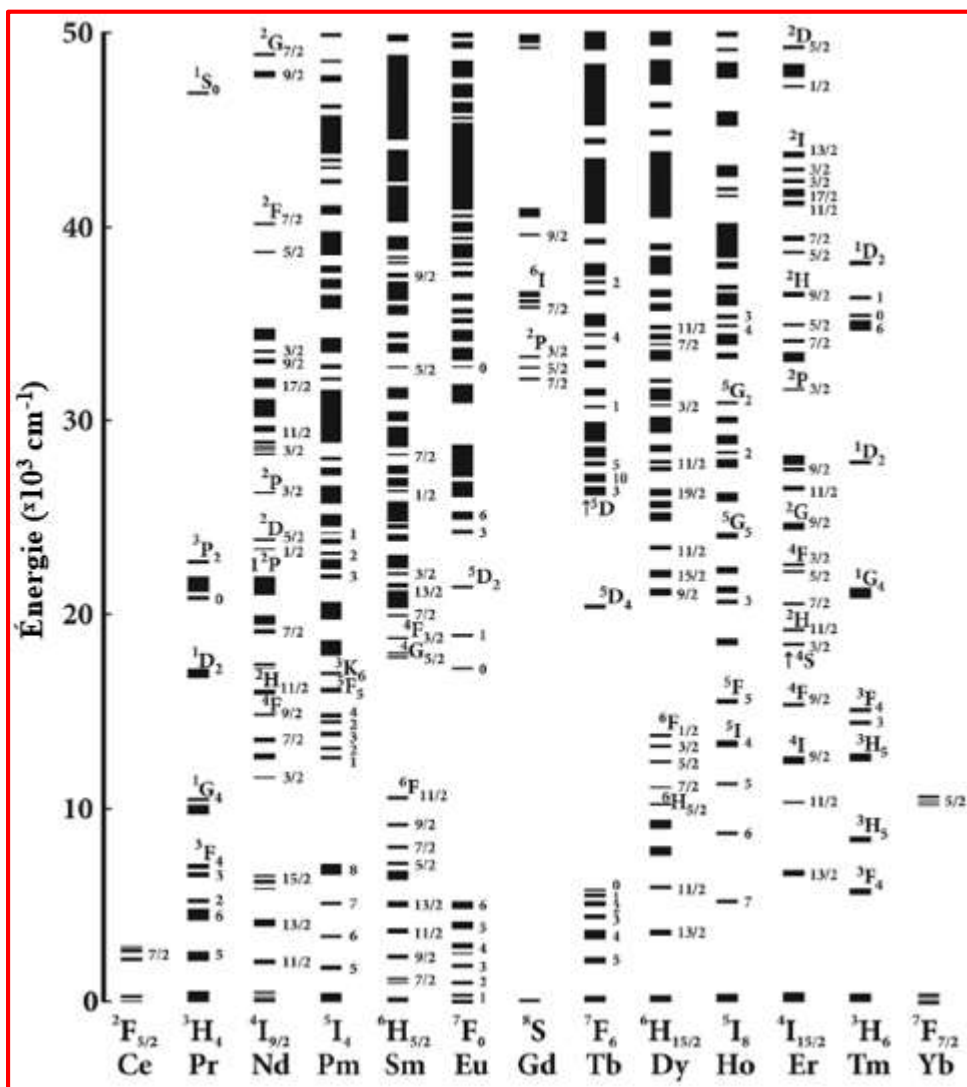


Figure 1.7. La répartition des Niveaux énergétiques 4f^N des ions Lanthanides Ln³⁺ dans LaF₃. Tiré de [69]

1.2.5 Règles de sélection.

On va maintenant s'intéresser aux règles de sélection régissant ces transitions. Un tel processus d'absorption ou d'émission n'est pas automatique. Il résulte de l'interaction rayonnement-matière qui peut être d'origine électrique ou magnétique et qui donne lieu à des :

- ✓ Transitions dipolaires électriques (TDE): si ce dernier processus est dû à l'interaction du champ électrique du rayonnement incident avec le moment dipolaire électrique de l'électron.
- ✓ Transitions dipolaires magnétiques (TDM): si ce dernier processus est dû à l'interaction du champ magnétique de l'onde incidente avec le moment magnétique de spin de l'électron.

Ces transitions suivent des règles de sélection qui diffèrent selon la nature de la transition. Les TDE sont interdites pour une transition intraconfigurationnelle (f-f), car elles sont des transitions entre niveaux de même parité ($\Delta L = 0$), par contre, les TDM sont permises. Inversement, les transitions interconfigurationnelles, entre niveaux de parité opposée ($\Delta L = \pm 1$), les TDE sont permises alors que les TDM sont interdites. Ces règles sont consacrées aux moments orbitaux, on les appelle règles de Laporte.

La probabilité de transition entre deux états, l'un initial ψ_i et l'autre final ψ_f est donnée par la relation :

$$P = \langle \psi_i | \hat{O} | \psi_f \rangle \quad (1.9)$$

où \hat{O} est l'opérateur associé à la transition.

Approximativement, lorsque le couplage spin-orbite est négligé et si les ions du réseau ne vibrent pas, les fonctions d'ondes associées aux états i et f peuvent être développées sous forme de produit de deux fonctions l'une d'orbitale ψ_{orb} et l'autre de spin ψ_{spin} : $\psi = \psi_{orb} \cdot \psi_{spin}$. Par conséquent, la probabilité de transition pour une TDE sera exprimée comme suit :

$$P = \langle \psi_{i,orb} | \hat{O} | \psi_{f,orb} \rangle \langle \psi_{i,spin} | \hat{O} | \psi_{f,spin} \rangle \quad (1.10)$$

Cela revient à traiter les parties orbitales et de spin indépendamment.

- ✓ Règle de conservation de spin ou règle de sélection de la multiplicité :
L'électron conserve la même orientation de spin durant la transition.
- ✓ Règle sur le moment orbitale ou règle de Laporte [70] :

À l'intérieur d'une même configuration, les TDE sont interdites alors que les TDM sont permises.

Les règles de sélection s'en déduisent :

- TDE : $\Delta J = \pm 1$ et $\Delta S = 0$
- TDM : $\Delta J = 0$ et $\Delta S = 0$

En général, le mélange des fonctions d'onde affaiblit le caractère strict de ces règles. En outre, les transitions entre niveaux 4f devraient être seulement permises pour l'opérateur magnétique. Cependant pour un ion dans un site non Centro symétrique, les termes de champ cristallin impairs mélangent alors les fonctions d'onde des états 4f avec celles d'états de parité différente. L'intensité de cette interaction dépend de la différence d'énergie entre les configurations mises en jeu et par suite l'affaiblissement des règles de Laporte est fonction de cette dernière différence d'énergie. Les transitions dipolaires entre niveaux 4f de nature électrique se rendent permises et suivent donc des règles de sélection portant sur le nombre quantique J, définies par Judd et Ofelt [71,72] $\Delta J \leq 6$ et $\Delta J = 0, \pm 2, \pm 4, \pm 6$. Ces TDE intraconfigurationnelles sont dites forcées. Ce type de TDE forcées a pour effet de lever les règles de sélection sous l'effet du champ cristallin non Centro symétrique. Elles sont moins intenses que les transitions permises par les règles de Laporte. L'interdiction de spin reste nécessaire. Mais par couplage spin-orbite qui mélange les termes de même L et même S certaines transitions ayant $\Delta S \neq 0$ seront permises. Ces transitions sont à peu près dix fois moins intenses que celles où l'interdiction de spin est respectée. Les TDM permises exigent que l'état initial et final soit de même parité avec le nombre quantique J valant 0 ou ± 1 .

Globalement, les TDE sont les plus intenses et doivent vérifier la règle de Laporte alors ces transitions s'accompagnent d'un changement de parité dans le cas des transitions intraconfigurationnelles c'est-à-dire pour une redistribution des électrons dans le même type d'orbitale. Ce changement de parité résulte du mélange des états de parité opposée dû à l'action du champ cristallin qui rend les TDE interdites par Laporte permises. Ces transitions sont plus ou moins importantes et leur existence s'explique par une interaction de configuration, favorisée par le champ cristallin. Les TDM sont beaucoup moins intenses que les TDE, tandis que ces intensités dépendent considérablement de la nature du cristal.

Les règles de sélection ne sont pas tout à fait respectées. Spécialement, les bandes f-f en principe interdites selon la règle de Laporte sont responsables de couleur caractéristique des complexes. Cette détente des règles de sélection est concrétisée par :

➤ Le couplage spin-orbite :

On aboutit à une levée d'interdiction de spin par mélange des termes de multiplicité de spin différents, qui permet aux transitions interdites de spin d'acquérir une certaine activité. Cette activité est d'autant plus importante que le couplage spin-orbite est plus intense.

➤ Le couplage vibronique :

Une transition orbitalement interdite se rend permise ou active par couplage vibronique.

➤ L'interaction de configuration :

Pour des complexes non Centro symétriques, le mélange des orbitales f et d génère une interaction de configuration. Par suite, les transitions f-f ne sont tout à fait pures et elles sont alors permises.

1.3 Transitions optiques entre niveaux des Lanthanides.

1.3.1 Interaction rayonnement-matière.

L'interaction d'un ion Ln avec un rayonnement électromagnétique provoque des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. On a deux processus de luminescence qui peuvent se valoriser lors d'une interaction entre un ion Ln et une onde électromagnétique, qui sont notamment l'absorption et l'émission. Ces deux processus seront définis à la suite.

1.3.1.1 Absorption.

Soit une onde ou un rayonnement électromagnétique composé de photons d'énergie $\Delta E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions de Ln. Si les photons ont une énergie qui correspond exactement à la différence d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ ($E_2 > E_1$) séparant l'état (fondamental ou bien excité) d'énergie E_1 de l'état excité d'énergie E_2 de l'ion Ln, alors ils peuvent être absorbés par l'ion Ln. Ce processus d'absorption se traduit par le passage de cet ion à l'état excité d'énergie E_2 . Le processus d'absorption est décrit à la **Figure 1.8** (N_1 et N_2

représentent la population du niveau d'énergie E_1 et celle du niveau excité d'énergie E_2 , respectivement). Si, au début, l'ion se trouve dans un état fondamental d'énergie E_1 alors l'absorption qui résulte de leur passage à l'état excité d'énergie E_2 s'appelle : absorption dans l'état excité (l'acronyme qui lui correspond en anglais est : GSA). En fait que la section efficace d'absorption d'une matrice hôte est différente d'une autre, alors l'absorption des ions Ln insérés dans l'une sera différente de l'autre.

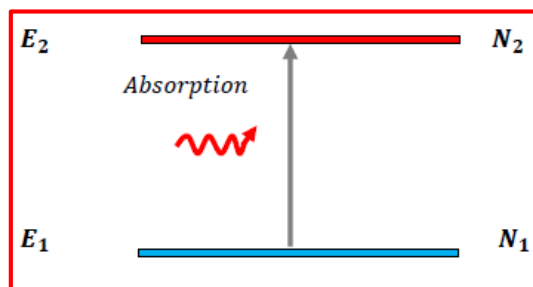


Figure 1.8. Absorption d'un photon. Inspiré de [66]

Un électron ne peut pas rester indéfiniment dans un état excité. Après un court moment, il revient à son état fondamental (état non excité) et émet lui-même un rayonnement électromagnétique. Le retour à l'état fondamental se traduit par un processus d'émission qui sera décrit ultérieurement.

1.3.1.2 Émission.

Sans intervention d'action extérieure, l'ion dans son état excité non stable E_2 restitue l'énergie absorbée par émission de lumière. Ce processus se traduit par son retour spontané au niveau stable E_1 en émettant un photon d'énergie $h\nu$ égale à l'écart énergétique $E_2 - E_1$. Ce phénomène est appelé l'émission spontanée et il est décrit à la **Figure 1.9**. Il représente l'une des bases fécondes de PL qui sera traitée minutieusement dans cette thèse.

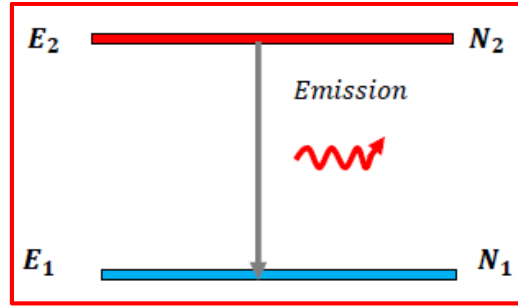


Figure 1.9. Émission spontanée d'un photon. Inspiré de [66]

Dans la présente thèse, ces deux processus de luminescence seront étudiés minutieusement en se servant de la spectroscopie de PL, qui sera présentée dans le troisième chapitre, pour enregistrer leurs spectres. Ils seront bien discutés dans le cas où les transitions ont lieu entre les différents niveaux d'énergie des ions Ln Er³⁺, Eu³⁺ et Yb³⁺, ainsi que entre ceux des groupements VO₄³⁻.

1.3.2 Désexcitation.

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique avec un ion Ln engendre des transitions électroniques notamment dites optiques qui peuvent être soit radiatives, c'est-à-dire avec émission de photons, soit non radiatives ou bien émission de vibrations localisées (désexcitation assistée par phonons). Tel qu'en présence des processus radiatifs et non radiatifs, la probabilité de désexcitation totale W_T (en s⁻¹) d'un ion de Ln d'un niveau E_J vers un niveau $E_{J'}$ est donnée par la somme des probabilités de relaxation radiative W_R et non radiative W_{NR} :

$$A_{jj'} = \frac{1}{\tau_{exp}} = W_R + W_{NR} = W_R + W_{MP} + W_{TE} \quad (1.11)$$

avec τ_{exp} (en s) correspond à la durée de vie expérimentale de l'état excité, c'est-à-dire à la durée moyenne pendant laquelle les atomes restent dans l'état excité. W_R , W_{MP} et W_{TE} représentent, respectivement, les probabilités par unité de temps des transitions radiatives, de relaxations multi-phonons et de TE entre les ions.

Les différents modes de désexcitation résultant de l'interaction du rayonnement avec les ions de Ln sont schématisés dans la **Figure 1.10**.

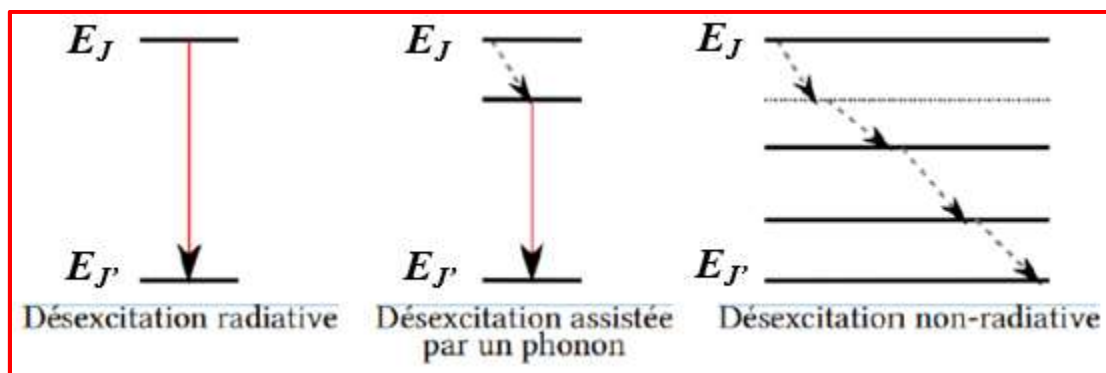


Figure 1.10. Modes de désexcitation.

Dans ce qui suit, on va présenter ces différents modes qui vont nous permettre d'interpréter et d'analyser ultérieurement les résultats obtenues dans cette thèse. Ils sont définis comme suit :

1.3.2.1 Désexcitation radiative.

Un processus de désexcitation radiatif est signé par émission des photons d'énergie correspondant à la différence entre les niveaux excité et inférieur retrouvé par l'ion. Cette émission s'ébauche : soit par une TDE qui est interconfigurationnelle alors elle est interdite pour celle qui est intraconfigurationnelle puisque tous les niveaux sont issus de la même configuration (d'après la règle de sélection : les TDE ne sont plus permises que si $\Delta L = \pm 1$ c'est-à-dire entre niveaux de parité différente). Néanmoins, l'existence de ce type de transition (intraconfigurationnelle) s'explique par le fait que les niveaux ne sont pas tout à fait purs, soit par une TDM qui est permise dans une même configuration, mais elle est interdite de $0 \leftrightarrow 0$.

Dans la présente thèse, ce processus de désexcitation radiatif sera discuté et étudié minutieusement par la suite, notamment, pour les ions Ln Er^{3+} , Eu^{3+} et Yb^{3+} quand ils seront insérés dans les matrices vanadates de TR GdVO_4 , YVO_4 et $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$.

1.3.2.2 Désexcitation assistée par phonons.

Une désexcitation est assistée par phonons quand l'ion excité retrouve un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon d'énergie inférieure à la différence entre les niveaux excité et inférieur, la différence d'énergie est complétée par un ou plusieurs phonons de la matrice.

1.3.2.3 Désexcitations non radiatives.

Un processus non radiatif est signé par relaxation d'un ou plusieurs phonons d'énergie égale à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques d'un ion. Pour une transition donnée, les désexcitations non radiatives sont d'autant moins probables que le nombre de phonons impliqués est élevé. Donc, plus l'énergie des phonons est faible pour une matrice donnée (comme les monocristaux chlorures fluorures) et plus les désexcitations non radiatives seront improbables, favorisant la luminescence.

D'une façon générale, l'énergie libérée par la désexcitation peut être transmise à la matrice ou à un ion voisin, donnant lieu à deux types de désexcitations non radiatifs qui sont les relaxations multi-phonons et les TE.

✓ **La relaxation multi-phonon :**

Elle est due aux interactions activateur-matrice hôte (couplage électrons-phonons). D'autant que les ions peuvent se désexciter en dissipant l'énergie vers le réseau sous forme d'énergie de vibrations par la création d'un ou plusieurs phonons tout en reposant sur un niveau immédiatement inférieur. Ces types de transitions sont indépendants de la concentration en ions de Ln, mais ils sont sensibles à la nature de la matrice. En effet, plus la valeur de l'énergie des phonons est faible, moins la relaxation multi-phonon est probable. Puisque ce processus entre en compétition avec le processus d'émission radiative, une matrice à faible énergie des phonons est trop recherchée pour augmenter le rendement de luminescence.

L'écart d'énergie (ΔE) entre les deux niveaux E_1 et E_2 détermine le nombre de phonons $p = \Delta E/hw$ nécessaires pour obtenir la même énergie ΔE que la transition radiative.

Par ailleurs, la probabilité de désexcitation W_{MP} croît avec la température et décroît avec l'écart d'énergie entre les niveaux (l'**Équation (1.12)**). Si les niveaux énergétiques sont suffisamment rapprochés, de l'ordre de $k_B T$, (par exemple, les niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ de l'Erbium) les transitions non radiatives vont rapidement se produire. De manière générale, la probabilité de relaxation multi-phonon W_{MP} dépend de l'énergie de phonon de la matrice, de la température et de l'écart ΔE comme le résume l'**Équation (1.12)** :

$$W_{MP}(T) = W_{MP}(T = 0) \cdot \left[\frac{\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) - 1} \right]^p \quad (1.12)$$

avec $W_{MP}(0)$ est le taux d'émission multi-phonon à basse température.

En outre, la probabilité d'interaction d'un ion avec des phonons dépend également de la nature de l'ion Ln^{3+} .

L'effet de ce processus de désexcitation non radiatif sur les performances thermométriques sera illustré et discuté ultérieurement dans les matrices $GdVO_4 : Er^{3+}$, $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ et $Y_uGd_wVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$.

✓ Le transfert d'énergie :

Les transferts d'énergie sont des mécanismes d'interactions entre des ions voisins. Ces interactions sont fonction de la distance inter-ionique. Cette dernière diminue lorsque la concentration en ions de Ln augmente. Dans ce cas, la probabilité pour que les ions voisins échangent leur énergie, augmente. Ce processus de TE, se produit directement entre un sensibilisateur S (ion porté dans un état excité et qui cède son énergie) et un activateur A (ion recevant de cette énergie) sans émission radiative et peut provoquer la population des niveaux excités supérieurs au niveau émetteur de l'ion actif (**Figure 1.11**).

Dans le cas d'un co-dopage, la compréhension de tels phénomènes est capitale pour expliquer les différents processus optiques intervenants dans les ions de Ln dopants des matrices solides. Dans ce sillage, divers types de TE peuvent être mis en lumière telle qu'on peut différencier entre trois situations de TE qui peuvent être radiatif ou non radiatif : le TE radiatif résonant ou non radiatif résonant (non radiatif résonant et non radiatif non résonant assisté par phonons) et la relaxation croisée. Tous ces mécanismes, s'ils ont lieu, affectent la durée de vie du niveau excité considéré. La durée de vie d'un niveau donné peut alors évoluer en fonction de cette probabilité de transfert (W_{TE}) selon l'**Équation (1.11)** citée auparavant.

Il existe néanmoins d'autres mécanismes de TE vers des centres piègeurs ou d'impuretés (groupe hydroxyle (-OH), défaut de réseau...) qui réduisent la population de l'état excité et conduit à une extinction de la luminescence [73].

Les trois situations de TE qui peuvent se produire entre un sensibilisateur S et un activateur A sont schématisés dans la **Figure 1.11** et leurs explication sera menées par la suite.

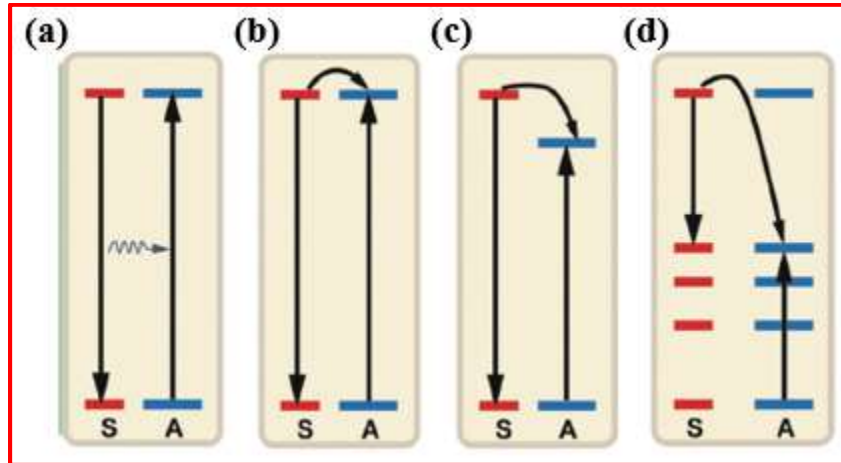


Figure 1.11. (a) Principe du Transfert d'énergie résonant. (b) Principe du Transfert d'énergie non radiatif résonant et (c) de celle non radiatif résonnant assisté par émission de phonons. (d) Principe du Transfert d'énergie par relaxation croisée. Tirée de [74]

○ **Transfert d'énergie résonant :**

Dans le cas de TE radiatif résonant, la désexcitation du sensibilisateur se fait grâce à l'émission de photons qui vont laisser derrière lui « trou spectral » et qui seront absorbés par l'accepteur. En effet, on considère que les deux ions proches voisins présentent des niveaux d'énergie identiques. L'ion sensibilisateur S dans un état excité va relaxer vers le niveau fondamental ou vers un niveau inférieur. L'ion activateur A va alors absorber l'énergie libérée et passer du niveau fondamental ou excité inférieur à un de ses niveaux excités ou excités plus supérieurs, respectivement (**Figure 1.11 (a)**).

○ **Transferts d'énergie non radiatifs résonants et transferts d'énergie non radiatifs assistés par phonons :**

Dans le cas de TE non radiatif résonant, la désexcitation du sensibilisateur S se fait sans émission de photons (**Figure 1.11 (b)**). Si les niveaux impliqués dans le transfert ne sont pas exactement identiques, alors durant la désexcitation le sensibilisateur cède une quantité d'énergie autre que celle nécessaire à l'excitation telle que la conservation de l'énergie est

garantie par émission de photons dans la matrice. On parle alors du TE non radiatif résonnant assisté par émission de phonons (**Figure 1.11 (c)**). Dans ce cas la différence d'énergie entre les deux niveaux est transformée en un ou plusieurs phonons qui peuvent être absorbés ou émis par la matrice.

○ ***Relaxation croisée :***

La terminologie de la relaxation croisée fait généralement référencer à tous les types de TE résonnant entre ions identiques, agissant à la fois comme sensibilisateurs et activateurs. Elle intervient lorsqu'un ion sensibilisateur à l'état excité se désexcite vers un autre niveau excité d'énergie plus faible (**Figure 1.11 (d)**). L'ion accepteur peut se trouver à l'état fondamental comme dans un état excité.

La relaxation croisée peut donner lieu à un processus de diffusion entre les sensibilisateurs, lorsque les niveaux concernés sont identiques (migration d'énergie), ou à une auto-extinction, lorsque leurs niveaux sont différents. Dans le premier cas, il n'y a pas de perte d'énergie, tandis que dans le second, il y a perte ou changement d'énergie des photons émis [74].

L'extinction de la luminescence par concentration a souvent lieu suite à une relaxation croisée entre les activateurs lorsque la concentration de l'activateur est supérieure à une valeur critique appelée « valeur optimale ».

1.3.3 Transfert d'énergie par Down et Up-conversion.

1.3.3.1 Transfert d'énergie par Down-conversion.

Le « DC » est le processus de PL qui converti une excitation de courte longueur d'onde en une émission à longue longueur d'onde. En d'autres termes, il est défini comme le processus de PL qui multiplie le nombre de photons émis à fin de conserver le même nombre de ceux qui sont absorbés. Ce processus de DC peut également être dénommé mécanisme de Stokes. Afin de convertir plus photon de l'UV ou du Vis en deux photons dans le NIR [75,76], la bande d'absorption des luminophores de DC doit être large et intense.

La multiplication peut être généralement réalisée par trois différentes voies comme le montre sur la **Figure 1.12**.

- La première voie se produit avec un seul centre luminescent possédant au moins trois niveaux d'énergie. Après être excité au plus haut niveau, ce centre luminescent relaxe d'abord au niveau intermédiaire, et ensuite au niveau fondamental. Ces relaxations radiatives par deux étapes émettent deux photons (**Figure 1.12 (a)**). Ce processus est également appelé une cascade d'émission.
- La deuxième voie est réalisée par un couple de centres luminescents (**Figure 1.12 (b)**), où l'un joue le rôle de l'absorbeur et l'autre joue le rôle de l'émetteur. Tout d'abord, l'absorbeur qui possède trois niveaux d'énergie absorbe la lumière. Puis, il transfère une part d'énergie à l'émetteur. À la fin, les deux centres relaxent aux niveaux fondamentaux en émettant respectivement un photon. Le TE entre les centres est un processus non radiatif. En raison de la conservation d'énergie, la transition de l'absorbeur et celle de l'émetteur doivent avoir la fréquence s'approchant. Ceci est connu comme une des conditions pour réaliser un TE résonant.
- La troisième voie est réalisée par trois centres luminescents. Parmi eux, l'un joue le rôle d'absorbeur et deux autres jouent le rôle d'émetteur. Dans ce cas, il n'y a pas de niveau intermédiaire dans l'absorbeur. Par contre, l'écart d'énergie entre les niveaux de l'absorbeur est deux fois plus grand que celui de l'émetteur. L'absorbeur transfère l'énergie absorbée simultanément aux deux émetteurs (**Figure 1.12 (c)**). C'est un processus du second ordre. Sa probabilité est donc plus faible par rapport au transfert résonant.

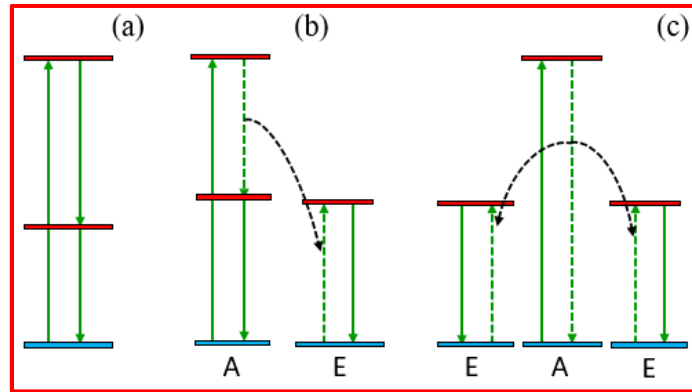


Figure 1.12. Les trois voies de la multiplication du nombre de photons (flèches pleines : absorption ou émission de lumière, flèches pointillées : transition non radiative). A : Absorbeur et E : Émetteur.

1.3.3.2 Transfert d'énergie par Up-conversion.

Le processus de conversion de fréquence vers les hautes énergies, généralement mentionné par l'acronyme UC, représente un processus qui permet d'avoir une émission à partir d'un état excité de l'ion actif localisé à une énergie plus élevée que celle des photons excitateurs. De ce fait, le photon émis possède automatiquement une longueur d'onde plus courte que celle des photons ayant servi à peupler le niveau émetteur. De même que le processus de DC, le processus d'UC peut être dénommé par mécanisme d'anti-Stokes.

Dans les composés dopés Er^{3+} ou co-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, ces processus d'UC sont nombreux. Ils se produisent soit :

- Lors d'une absorption de deux photons par un seul ion, on parle alors « d'absorption dans l'état excité (AEE) » comme l'illustre la **Figure 1.13**. Dans ce cas proposé par Bloembergen [77], un état "réservoir" est peuplé par un premier photon, puis un second photon d'énergie différente sert à alimenter le niveau supérieur par absorption dans l'état excité intermédiaire. Cette absorption peut mettre en jeu deux photons de même énergie $h\nu$ (**Figure 1.13 (a)**) ou bien d'énergies différentes $h\nu$ et $h\nu_1$ (au cas d'une excitation simultanée par deux différentes longueurs d'onde excitatrices) (**Figure 1.13 (b)**) [77]. Ce processus est d'autant plus probable que la durée de vie du niveau excité est longue. Le photon peut être un photon de pompe (excitation) ou de signal (émission). Dans

ce dernier cas, l'AEE est une source de dégradation du signal. Les effets positifs de l'AEE sont le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d'une transition radiative « self-terminating » [78,79] et l'excitation de niveaux d'énergie supérieure à celle de la pompe [80,81].

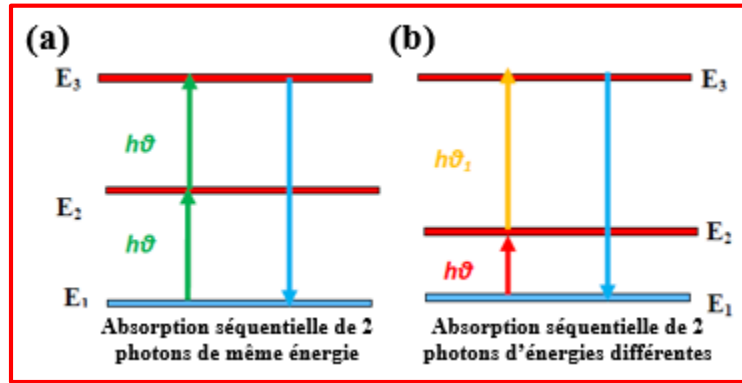


Figure 1.13. Processus d'absorption dans l'état excité. Tiré de [77]

Ce processus d'absorption sera bien exploré et détaillé dans le cas de l'ion Er^{3+} excité dans le NIR par une diode laser émettant à 980 nm.

- Lors d'une addition de photons par TE (APTE) (**Figure 1.14**). Ce processus est basé sur le même mécanisme que la relaxation croisée avec une particularité que l'ion activateur se trouve dans un état excité. Donc, ce processus intervient lorsque les deux ions sont, au départ, dans un état excité. L'APTE est un processus se produisant lorsque deux ions sont assez proches l'un de l'autre, surtout dans des matrices fortement dopées en ions de Ln. Tout d'abord, deux ions voisins se retrouvent dans un état excité intermédiaire E_2 . Ensuite, l'ion sensibilisateur se désexcite vers un niveau d'énergie inférieur E_1 en transférant son énergie à l'ion activateur qui va se retrouver dans un état excité supérieur E_3 . Celui-ci va se désexciter vers l'état fondamental E_1 en émettant un photon à une longueur d'onde plus courte que celle du pompage optique. La désexcitation vers l'état fondamental E_1 peut se réaliser sans que l'ion subisse une désexcitation non radiative préliminaire (**Figure 1.14 (a)**). Elle peut aussi se réaliser avec qu'il subisse une désexcitation non radiative suivie par celle radiative dans le cas où l'énergie de l'ion est plus supérieure que celle nécessaire pour son retour à l'état

fondamental (**Figure 1.14 (b)**). Il peut être ainsi se désexcité. L'APTE est un processus parfois assisté par des phonons (**Figure 1.14 (c)**) [82]. Il s'agit d'un mécanisme d'UC où on obtient des émissions de plus courte longueur d'onde que l'excitation.

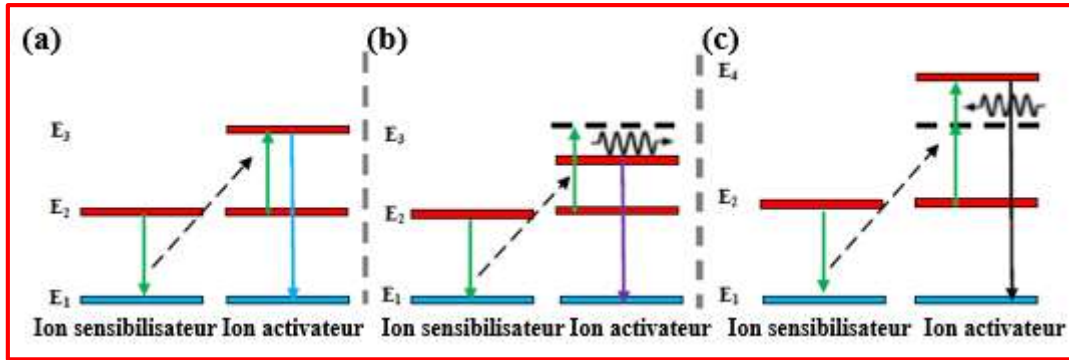


Figure 1.14. Processus d'addition de photons par transfert d'énergie (APTE).

Dorénavant, les étiquettes Stokes et anti-Stokes seront utilisées dans cette thèse pour décrire les processus DC et UC, respectivement.

1.4 Ions Lanthanides sélectionnés.

Dans la première Section de ce Chapitre (Section 1.1), en se basant sur la bibliographie, on a mentionné bien la raison pour laquelle on a choisi de travailler avec les ions de Ln Er^{3+} , Eu^{3+} et Yb^{3+} dans les applications envisagées par cette thèse (thermométrie, thermomètre primaire et phosphores luminescents). Mais, on n'a pas discuté concernant la concentration avec laquelle on doit travailler. D'autant que le choix de la concentration des ions Ln^{3+} dopés aux vanadates de TR Y/GdVO_4 représente une étape clé dans le développement des capteurs de température et des phosphores luminescents, et bien sûr il a une grande emprise sur leurs performances.

Leon- Lius *et al.* [83] ont démontré qu'une faible concentration d'ions Er^{3+} doit être utilisée afin d'éviter le TE non radiative entre les ions Er^{3+} et d'obtenir une large sensibilité thermique. En plus, plusieurs travaux ont montré que l'utilisation d' Yb^{3+} comme sensibilisateur renforce les propriétés luminescents des matériaux dopés Er^{3+} via un processus de TE [84], cela améliore aussi la capacité de détection de température [85,86]. En effet, pour la détection de la température on a choisi de travailler avec des faibles

concentrations d'Er qui ne dépassent pas 2 at.% et avec des concentrations d'Yb un peu élevées qui vont être 8 at.% et 20 at.%.

Pour le développement des phosphores luminescents, on a choisi de travailler avec les concentrations optimales d'Er³⁺ et d'Yb³⁺ donnant une meilleure sensibilité relative sous processus d'anti-Stokes en conservant une faible concentration d'Er (1 at.%) et une concentration d'Yb un peu élevée (20 at.%), mais en ajoutant des différentes faibles concentrations d'Eu³⁺ (1-6 at.%) afin d'éviter le travail avec des concentrations d'extinction et de ne pas perdre totalement la luminescence des ions Er car ce composé sera tester encore pour des autres applications, comme la thermométrie, la thermométrie primaire et la photo-thermométrie, qui ne seront pas présentées au cours de cette thèse.

En ce qui poursuit, on va présenter quelques généralités sur les éléments Ln choisis dans cette thèse (Er³⁺, Eu³⁺ et Yb³⁺).

1.4.1 L'ion Erbium (Er³⁺).

L'ion Erbium trivalent Er³⁺ possède 11 électrons, optiquement actifs, dans sa configuration électronique (4f¹¹). Il a une symétrie sphérique (aucune interaction avec l'environnement n'est encore considérée). Lorsqu'il est placé dans une matrice hôte, la symétrie sphérique est brisée et les niveaux spectroscopiques sont éclatés en sous-niveaux Stark sous l'influence du champ électrique créé par l'environnement (**Figure 1.15**). Le champ cristallin permet donc de lever la dégénérescence en fonction de la symétrie du site d'insertion et élargit les niveaux d'énergie par multiplication des sous-niveaux. Le terme spectroscopique ⁴I de l'ion Er³⁺ va être alors éclaté en 4 niveaux : ⁴I_{15/2}, ⁴I_{13/2}, ⁴I_{11/2} et ⁴I_{9/2}. La troisième règle de Hund stipule que, pour un terme spectroscopique donné, dans un atome dont la couche externe est plus qu'à moitié remplie, le niveau de plus faible énergie est celui de J le plus élevé, donc, le niveau ⁴I_{15/2} correspond au niveau fondamental de l'ion Er³⁺.

Reisfeld *et al.* ont été les premiers à étudier l'absorption et l'émission détaillées des spectres de l'ion Er³⁺ dans les verres borate, phosphate, germanates et tellurites [87-89]. En effet, cet ion donne lieu à un grand nombre de transitions d'absorption et d'émission dans un large domaine de l'UV jusqu'à NIR, tel qu'il émet principalement dans le domaine de longueur d'onde correspondant aux émissions vertes. Dans cette thèse, il sera minutieusement

étudié pour la thermométrie et le thermomètre primaire en vue de son intense émission verte liée aux transitions ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. En plus, il sera bien exploré comme phosphore émettant dans le visible.

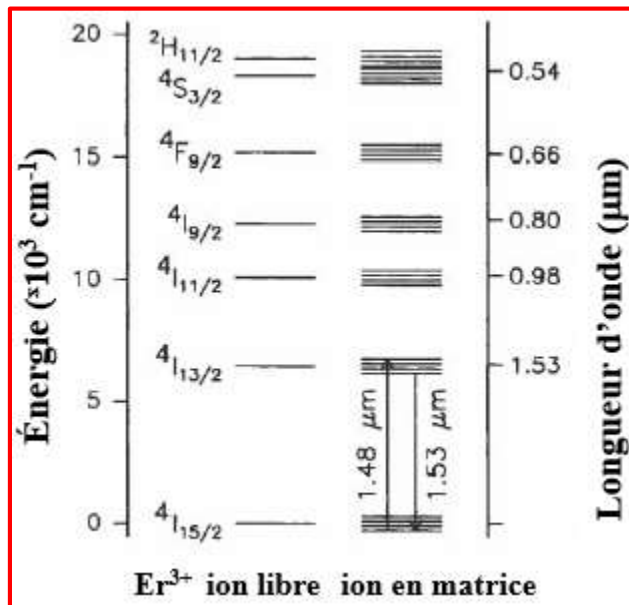


Figure 1.15. Diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} libre et dans une matrice solide. Lorsque l'ion Er^{3+} est introduit dans une matrice hôte, l'effet du champ cristallin produit par les atomes de la matrice conduit à une levée partielle de la dégénérescence des niveaux énergétiques. Tiré de [90]

1.4.2 L'ion Europium (Eu^{3+}).

L'ion Europium trivalent Eu^{3+} possède 6 électrons, optiquement actifs, dans sa configuration électronique ($4f^6$). Le terme spectroscopique de la configuration électronique de l' Eu^{3+} est le terme 7F . Sous l'effet du couplage spin-orbite résultante de l'interaction entre le moment magnétique de spin de l'électron et le champ magnétique créé par le mouvement de l'électron dans le potentiel attracteur du noyau le terme spectroscopique de l'ion libre 7F se décompose en des multiplets ${}^{2S+1}L_J$ caractérisant les niveaux de structure fine. Dans ce cas $L = S = 3$, alors on a $(2S+1) = (2L+1) = 7$ termes de ${}^{2S+1}L_J$ pour le terme 7F tel que J allant de 0 à 6. De ce fait, les niveaux de structure fine sont 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 , 7F_5 et 7F_6 tandis que chacun d'eux est $(2J+1)$ fois dégénéré. Le niveau fondamental entre eux est, celui qui ayant la valeur de J la plus basse puisque la couche $4f^6$ est moins qu'à demi remplie, 7F_0 . La

représentation schématique illustrant les perturbations dues à l'insertion de l'ion Eu dans un champ cristallin est rapportée sur la **Figure 1.16**.

L'intérêt de cet élément Lanthanidique se manifeste à partir de ses diverses utilisations. Notons entre autres, son utilisation comme dopant de certains verres pour faire des lasers et dans les amplificateurs à fibres. Encore, il est utilisé dans la télécommunication optique. Comme il peut être exploité sous son état oxyde trivalent Eu^{3+} grâce à son aptitude à émettre une fluorescence rouge correspondant généralement à la transition d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ située aux alentours de 619 nm [91]. Couramment, il est pris comme un centre actif dans les luminophores rouges qui l'on utilise dans de nombreuses applications industrielles. En outre, il est sensible au champ de ligand pour cela il est employé comme une sonde ponctuelle dans les métaux. L'application envisagée pour cet élément dans cette thèse est d'être utilisé comme phosphore pour maintes applications différentes en vue qu'il présente une luminescence rouge vive que ce soit sous excitation UV ou bien sous celle NIR [91].

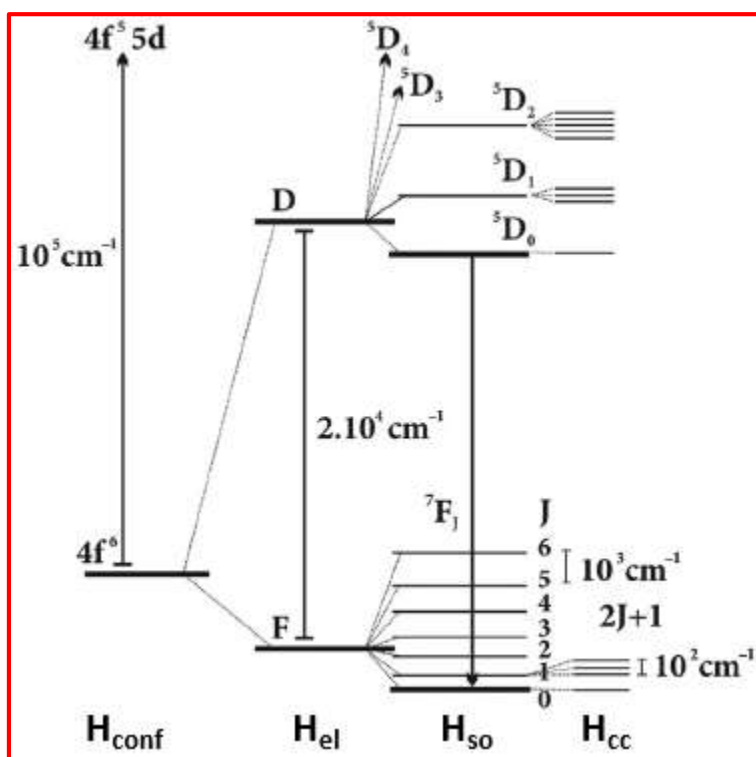


Figure 1.16. Éclatement de la configuration $4f^6$ de l'ion Eu^{3+} inséré dans une matrice hôte.

Tiré de [92]

1.4.3 L'ion Ytterbium (Yb^{3+}).

L'ion Ytterbium trivalent Yb^{3+} possède 13 électrons, optiquement actifs, dans sa configuration électronique ($4f^{13}$). Au sein d'une matrice cristalline, son terme spectroscopique 2F (au cas d'un ion libre) s'éclate en deux sous-niveaux Stark $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$. En appliquant la troisième règle de Hund, en vue que la couche 4f est plus qu'à moitié remplie alors le niveau fondamental ou le moins énergétique est celui qui maximise J qui est le $^2F_{7/2}$.

Il présente un schéma de niveau d'énergie très simple sans état excité d'absorption (**Figure 1.17**). Il a une grande section efficace d'absorption et il peut être utilisé comme sensibilisateur qui procure une efficacité de TE résonnant vers d'autres Ln. Ses propriétés font de lui un bon élément promu pour être utilisé dans une variété des matériaux optiques pour diverses applications telles que les dispositifs émetteurs de lumière bleue et UV [93,94], le marquage et l'imagerie biologiques [95,96], les thermomètres luminescents [36,85,86], les cellules solaires [97,98], et les lasers [99].

Dans cette thèse, cet élément sera dopé aux vanadates de TR en vue de sa grande efficacité de TE résonnant vers les ions Er^{3+} que ce soient utilisés pour les applications de thermométries et thermomètres primaires ou bien pour les applications phosphores.

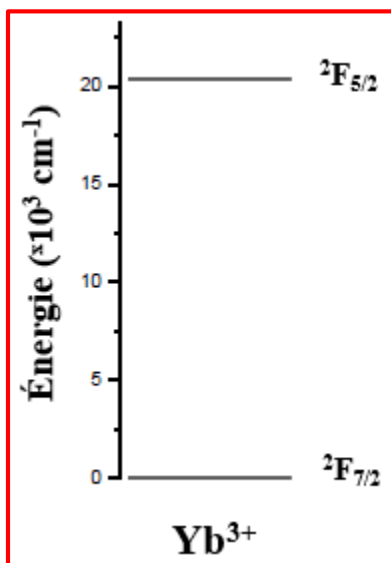


Figure 1.17. Diagramme d'énergie de l'ion Yb^{3+} . Tiré de [100]

Références.

- [1] Liu, X.; Yan, C.-H.; Capobianco, J. A. Photon up-conversion nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 1299-1301.
- [2] Yadav, R. S.; Dhoble, S. J.; Rai, S. B. Improved photon up-conversion photoluminescence and intrinsic optical bistability from a rare earth co-doped lanthanum oxide phosphor via Bi³⁺ doping, *New J. Chem.* **2018**, 42, 7272-7282.
- [3] Liu, Y. J.; Lu, Y. Q.; Zheng, X. S.; Wen, S. H.; Wang, F.; Vidal, X.; Zhao, J. B.; Liu, D. M.; Zhou, Z. H.; Ma, C. S.; Zhou, J. J.; Piper, J. A.; Xi, P.; Jin, D. Y. Amplified stimulated emission in up-conversion nanoparticles for super-resolution nanoscopy, *Nature* **2017**, 543, 229-233.
- [4] Zhou, J.; Wen, S.; Liao, J.; Clarke, C.; Tawfik, S. A.; Ren, W.; Mi, C.; Wang, F.; Jin, D. Activation of the surface dark-layer to enhance up-conversion in a thermal field, *Nat. Photonics* **2018**, 12, 154-158.
- [5] Chen, X.; Xia, Z.; Yi, M.; Wu, X.; Xin, H. Rare-earth free self-activated and rare-earth activated Ca₂NaZn₂V₃O₁₂ vanadate phosphors and their color-tunable luminescence properties, *J. Phys. Chem. Solids* **2013**, 74, 1439-1443.
- [6] Kenyon, A. J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics, *Prog. Quant. Electron.* **2002**, 26, 225-284.
- [7] Taniguchi, T.; Watanabe, T.; Katsumata, K.-I.; Okada, K.; Matsushita, N. Synthesis of Amphiphatic YVO₄: Eu³⁺ Nanophosphors by Oleate-Modified Nucleation/Hydrothermal-Growth Process, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3763-3769.
- [8] Huignard, A.; Buissette, V.; Laurent, G.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Synthesis and Characterizations of YVO₄: Eu Colloids, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2264-2269.
- [9] Yin, W.; Zhou, L.; Gu, Z.; Tian, G.; Jin, S.; Yan, L.; Liu, X.; Xing, G.; Ren, W.; Liu, F.; Pan, Z.; Zhao, W. Lanthanide-doped GdVO₄ up-conversion nanophosphors with tunable emissions and their applications for biomedical imaging, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 6974- 6981.
- [10] Jovanović, D. J.; Antić, Ž.; Krsmanović, R. M.; Mitrić, M.; Đorđević, V.; Bártoová, B.; Dramićanin, M. D. Annealing effects on the microstructure and photoluminescence of Eu³⁺-doped GdVO₄ powders, *Opt. Mater.* **2013**, 35, 1797-1804.

- [11] Gavrilovic, T. V.; Jovanovic, D. J.; Lojpur, V.; Dramicanin, M. D. Multifunctional Eu^{3+} - and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Doped GdVO_4 Nanoparticles Synthesized by Reverse Micelle Method, *Scientific Reports* **2015**, 4, 4209.
- [12] Deng, R.; Xie, X.; Vendrell, M.; Chang, Y.-T.; Liu, X. Intracellular glutathione detection using MnO_2 -nanosheet-modified up-conversion nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20168-20171.
- [13] Liang, Y.; Chui, P.; Sun, X.; Zhao, Y.; Cheng, F.; Sun, K. Hydrothermal synthesis and up-conversion luminescent properties of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles, *J. Alloys Compd.* **2013**, 552, 289-293.
- [14] Cheng, F.; Sun, K.; Zhao, Y.; Liang, Y.; Xin, Q.; Sun, X. Synthesis and characterization of HA/ $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ up-conversion luminescent nano-rods, *Ceram. Int.* **2014**, 40, 11329-11334.
- [15] Huy, B. T.; Sengthong, B.; Van Do, P.; Chung, J. W.; Ajith Kumar, G.; Quang, V. X.; Dao, V.-D.; Lee, Y.-I. A bright yellow light from a $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ -co-doped Y_2SiO_5 up-conversion luminescence material, *RSC Adv.* **2016**, 6, 92454-92462.
- [16] Liu, Z.; Li, Z.; Liu, J.; Gu, S.; Yuan, Q.; Ren, J.; Qu, X. Long-circulating Er^{3+} -doped Yb_2O_3 up-conversion nanoparticle as an in vivo X-ray CT imaging contrast agent, *Biomaterials* **2012**, 33, 6748-6757.
- [17] Mahata, M. K.; Tiwari, S. P.; Mukherjee, S.; Kumar, K.; Rai, V. K. $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor for multifunctional applications, *J. Opt. Soc. Am. B* **2014**, 31, 1814-1821.
- [18] Luwang, M. N.; Ningthoujam, R. S.; Srivastava, S. K.; Vatsa, R. K. Preparation of white light emitting $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ and silica-coated $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) nanoparticles by CTAB/*n*-butanol/hexane/water microemulsion route: Energy transfer and site symmetry studies, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 5326-5337.
- [19] Huang, X.; Han, S.; Huang, W.; Liu, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 173-201.
- [20] Chawla, S.; Parvaz, M.; Kumar, V.; Buch, Z. Fabrication of dual excitation dual emission phosphor with plasmonic enhancement of fluorescence for simultaneous conversion of solar UV and IR to visible radiation, *New J. Chem.* **2013**, 37, 3991-3997.

- [21] Singh, N. S.; Ningthoujam, R. S.; Phaomei, G.; Singh, S. D.; Vinu, A.; Vatsa, R. K. Re-dispersion and film formation of GdVO₄: Ln³⁺ (Ln³⁺ = Dy³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺) nanoparticles: particle size and luminescence studies, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4404-4412.
- [22] Zhang, L.; Zhang, C.-Y.; Wei, Z.-Y.; Zhang, Z.-G.; Stephan, S.; Hans, J. E. Characteristics of Nd: GdVO₄ laser with different Nd-doping concentrations. *Chin. Phys. Lett.* **2006**, 23, 2088–2091.
- [23] Singh, A. K.; Shahi, P. K.; Raib, S. B.; Ullrich, B. Host matrix impact on Er³⁺ up-conversion emission and its temperature dependence, *RSC Adv.* **2015**, 5, 16067-1607.
- [24] Vijaya, N.; Babu, P.; Venkatramu, V.; Jayasankar, C. K.; León-Luis, S. F.; Rodríguez Mendoza, U. R.; Martín, I. R.; Lavín, V. Optical characterization of Er³⁺-doped zinc fluorophosphate glasses for optical temperature sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, 186, 156-164.
- [25] Huang, F.; Gao, Y.; Zhou, J. C.; Xua, J.; Wang, Y. S. A promising green up-conversion phosphor for optical temperature sensing, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 639, 325-329.
- [26] Savchuk, O. A.; Carvajal, J. J.; Cascales, C.; Aguiló, M.; Díaz, F. Benefits of Silica Core–Shell Structures on the Temperature Sensing Properties of Er,Yb: GdVO₄ Up-Conversion Nanoparticles, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, 8, 7266-7273.
- [27] Kang, F.; Peng, M. Y.; Zhang, Q. Y.; Qiu, J. R. Abnormal Anti-Quenching and Controllable Multi-Transitions of Bi³⁺ Luminescence by Temperature in a Yellow-Emitting LuVO₄: Bi³⁺ Phosphor for UV-Converted White LEDs, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11522-11530.
- [28] Liu, L.; Xie, R. J.; Hirosaki, N.; Li, Y.; Takeda, T.; Zhang, C. N.; Li, J.; Sun, X. Crystal Structure and Photoluminescence Properties of Red-Emitting Ca₉La_{1-x}(VO₄)₇: x Eu³⁺ Phosphors for White Light-Emitting Diodes, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93, 4081-4086.
- [29] Yen, W. M.; Shionoya, S.; Yamamoto, H. *Phosphor Handbook* CRC Press/ Taylor and Francis, Boca Raton, 2nd ed.; FL, USA, **2007**.
- [30] Nunñez, N. O.; Rivera, S.; Alcantara, D.; de la Fuente, J. M.; García-Sevillano, J.; Ocaña, M. Surface modified Eu: GdVO₄ nanocrystals for optical and MRI imaging, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10725-10734.

- [31] Kang, X.; Yang, D.; Dai, Y.; Shang, M.; Cheng, Z.; Zhang, X.; Lian, H.; Ma, P.; Lin, J. Poly (acrylic acid) modified lanthanide-doped GdVO₄ hollow spheres for up-conversion cell imaging, MRI and pH-dependent drug release, *Nanoscale* **2013**, 5, 253–261.
- [32] Singh, S. K.; Kumar, K.; Rai, S. B. Er³⁺/Yb³⁺ codoped Gd₂O₃ nano-phosphor for optical thermometry, *Sens. Actuators* **2009**, 149, 16–20.
- [33] Wang, X.; Zheng, J.; Xuan, Y.; Yan, X. Optical temperature sensing of NaYbF₄: Tm³⁺ @ SiO₂ core-shell micro-particles induced by infrared excitation, *Opt. Express* **2013**, 21, 21596–21606.
- [34] Pandey, A.; Rai, V. K. Improved luminescence and temperature sensing performance of Ho³⁺–Yb³⁺–Zn²⁺: Y₂O₃ phosphor, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11005–11011.
- [35] Klier, D. T.; Kumke, M. U. Up-conversion Luminescence Properties of NaYF₄: Yb: Er Nanoparticles Co-doped with Gd³⁺, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, 3363-3373.
- [36] Debasu, M. L.; Ananias, D.; Pastoriz, I.; Marzan, L. M. L.; Rocha, J.; Carlos, L. D. All-in-one optical heater-thermometer nanoplatfrom operative from 300 to 2000 K based on Er³⁺ emission and blackbody radiation, *Advanced Materials* **2013**, 25, 4868-4874.
- [37] Wade, S. A.; Collins, S. F.; Baxter, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, *Journal of Applied Physics* 2003, 94, 4743-4756.
- [38] Rai, V. K. Temperature sensors and optical sensors, *Applied Physics B* **2007**, 88, 297-303.
- [39] Natarajan, V.; Dhobale, A.R.; Lu, C.H. Preparation and characterization of tunable YVO₄: Bi³⁺, Sm³⁺ phosphors, *J. Lumin.* **2009**, 129, 290-293.
- [40] Chung, J. W.; Yang, H. K.; Moon, B. K.; Choi, B. C.; Jeong, J. H.; Bae, J. S.; Kim, K. H. The dependence of temperature synthesis of GdVO₄: Eu³⁺ nanoparticle phosphors by solvothermal method, *Curr. Appl. Phys.* **2009**, 9, S222-S225.
- [41] Singh, N. S.; Ningthoujam, R. S.; Singh, S. D.; Viswanadh, B.; Manoj, N.; Vasta, R. K. Preparation of highly crystalline blue emitting MVO₄:Tm³⁺ (M=Gd, Y) spherical nanoparticles: Effects of activator concentration and annealing temperature on luminescence, lifetime and quantum yield, *J. Lumin.* **2010**, 130, 2452-2459.
- [42] Wang, N.; Chen, W.; Zhang, Q. F.; Dai, Y. Synthesis, luminescent, and magnetic properties of LaVO₄: Eu nanorods, *Mater. Lett.* **2008**, 62, 109-112.

- [43] Li, X.; Yu, M.; Hou, Z. Y.; Li, G. G.; Ma, P. A.; Wang, W. X.; Cheng, Z. Y.; Lin, J. One-dimensional GdVO₄: Ln³⁺ (Ln=Eu, Dy, Sm) nanofibers: Electrospinning preparation and luminescence properties, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 141-148.
- [44] Xu, Z. H.; Kang, X. J.; Li, C. X.; Hou, Z. Y.; Zhang, C. M.; Yang, D. M.; Li, G. G.; Lin, J. Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, Sm, and Er) Ion-Doped YVO₄ Nano/Microcrystals with Multiform Morphologies: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6706-6715.
- [45] Jia, G.; Song, Y. H.; Yang, M.; Huang, Y. J.; Zhang, L. H.; You, H. P. Uniform YVO₄: Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, and Sm) nanocrystals: Solvothermal synthesis and luminescence properties, *Opt. Mater.* **2009**, 31, 1032-1037.
- [46] He, F.; Yang, P. P.; Niu, N.; Wang, W. X.; Gai, S. L.; Wang, D.; Lin, J. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of YVO₄: Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, and Sm) microspheres, *J. Colloids Interface Sci.* **2010**, 343, 71-78.
- [47] Levine, A. K.; Palilla, F. C. YVO₄: Eu a new highly efficient phosphor for color television, *Electrochem. Technol.* **1966**, 4, 16.
- [48] Yu, M.; Lin, J.; Wang, Z.; Fu, J.; Wang, S.; Zhang, H. J.; Han, Y. C. Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline YVO₄: A (A = Eu³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Er³⁺) Phosphor Films via Sol–Gel Soft Lithography, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2224-2231.
- [49] Golab, S.; Ryba-Romanowski, W.; Dominiak-Dzik, G.; Lukasiewicz, T.; Swirkowicz, M. Effect of temperature on excitation energy transfer and up-conversion phenomena in Er: YVO₄ single crystals, *J. Alloys Compd.* **2001**, 323/324, 288–291.
- [50] Bertini, C.; Toncelli, A.; Tonelli, M.; Cavalli, E.; Magnani, N. Optical spectroscopy and laser parameters of GdVO₄: Er³⁺, *J. Lumin.* **2004**, 106, 235–242.
- [51] Lisiecki, R.; Solarz, P.; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W.; Łukasiewicz, T. Effect of temperature on spectroscopic features relevant to laser performance of YVO₄: Er³⁺ and GdVO₄: Er³⁺ crystals, *Opt. Lett.* **2009**, 34, 3271–3273.
- [52] Brandt, C.; Matrosov, V.; Petermann, K.; Huber, G. In-band fiber-laser-pumped Er: YVO₄ laser emitting around 1.6 μm, *Opt. Lett.* **2011**, 36, 1188–1190.
- [53] Ter-Gabrielyan, N.; Fromzel, V.; Ryba-Romanowski, W.; Lukasiewicz, T.; Dubinskii, M. Spectroscopic properties and laser performance of resonantly-pumped cryo cooled Er³⁺: GdVO₄, *Opt. Express* **2012**, 20, 6080–6084.

- [54] Ter-Gabrielyan, N.; Fromzel, V.; Ryba-Romanowski, W.; Lukasiewicz, T.; Dubinskii, M. Efficient, resonantly pumped, room-temperature Er^{3+} : GdVO_4 laser, *Opt. Lett.* **2012**, *37*, 1151–1153.
- [55] Neeraj, S.; Kijima, N.; Cheetham, A. K. Novel red phosphors for solid state lighting; the system $\text{Bi}_x\text{Ln}_{1-x}\text{VO}_4$; $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Y, Gd}$), *Solid State Commun.* **2004**, *131*, 65-69.
- [56] Sohn, K. S.; Zeon, I. W.; Chang, H.; Lee, S. K.; Park, H. D. Combinatorial Search for New Red Phosphors of High Efficiency at VUV Excitation Based on the YRO_4 ($\text{R} = \text{As, Nb, P, V}$) System, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2140-2148.
- [57] Bae, J. S.; Park, S. S.; Hong, T. E.; Kim, J. P.; Yoon, J. H.; Jeong, E. D.; Won, M. S.; Jeong, J. H. Optical and surface analysis of lithium incorporated GdVO_4 : Eu^{3+} phosphor powders, *Curr. Appl. Phys.* **2009**, *9*, S241-S244.
- [58] Su, X. Q.; Yan, B.; Huang, H. H. In situ co-precipitation synthesis and luminescence of GdVO_4 : Eu^{3+} and $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$: Eu^{3+} microcrystalline phosphors derived from the assembly of hybrid precursors, *J. Alloys Compd.* **2005**, *399*, 251-255.
- [59] Zhang, X.; Mang, F.; Li, W.; Kim, S. I.; Yu, Y. M.; Seo, H. J. Investigation of energy transfer and concentration quenching of Dy^{3+} luminescence in $\text{Gd}(\text{BO}_2)_3$ by means of fluorescence dynamics, *J. Alloys Compds.* **2013**, *578*, 72–76.
- [60] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed.; New York, Chichester, Brisbane, Toronto, **1988**.
- [61] Haxel, G. B.; Hedrick, J. B.; Orris, G. J. *Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology* | USGS Fact Sheet 087-02.
- [62] Lévêque, À.; Maestro, P. *Terres rares Techniques de l'ingénieur*, **1993**.
- [63] MARSAC, R. *Contrôle de la spéciation des terres rares par les acides humiques : rôle de l'hétérogénéité des sites de complexation et de la compétition entre cations*. Ph. D. thesis, Université de Rennes 1, France, **2011**.
- [64] Nicolas, D. *Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares*. Ph. D. thesis, Université Claude Bernard, Lyon I, **2007**.
- [65] National Aeronautics and Space Administration. science.nasa.gov http://science.nasa.gov/ems/09_visiblelight (accessed August 10, **2016**).
- [66] http://14.139.116.20:8080/jspui/bitstream/10603/9257/5/05_chapter%201.pdf.
- [67] https://www.ustverre.fr/site/images/Baccarat_2014/3-%20Jurdyc.pdf.

- [68] Biémont, E. Spectroscopie atomique : Instrumentation et structures atomiques, 1^{ère} édition, **2006**.
- [69] Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃, J. Chem. Phys. **1989**, 90, 3443-3457.
- [70] Kimura, T.; Isshiki, H.; Ide, S.; Shimizu, T.; Ishida, T.; Saito, R. Suppression of Auger deexcitation and temperature quenching of the Er-related 1.54 μm emission with an ultrathin oxide interlayer in an Er/SiO₂/SiEr/SiO₂/Si structure, J. App. Phys. **2003**, 93, 2595.
- [71] Judd, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, Phys. Rev. **1962**, 127,750.
- [72] Ofelt, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, J. Phys. Chem. **1962**, 37, 511.
- [73] Dai, Sh.; Yu, Ch.; Zhou, G.; Zhang, J.; Wang, G.; Hu, L. Concentration quenching in erbium-doped tellurite glasses, J. Lumin **2006**, 117, 39-45.
- [74] Auzel, F. In Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, ed.; G. K. Liu and B. Jacquier, Springer Verlag, Berlin, **2005**; 266–319.
- [75] F. Auzel, “Coherent emission in rare earth materials”, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (ed. K. A. Gschneider, Jr et L. Eyring), 1996.22 (chap151): p.507-60.
- [76] Chen, X.; Zhang, W.; Zhang, Q. Towards efficient up-conversion and down-conversion of NaYF₄: Ho³⁺, Yb³⁺ phosphors, Phys. B **2011**, 406, 1248-1252.
- [77] Bloembergen, N. Solid State Infrared Quantum Counters, Phys. Rev. Lett. **1959**, 2, 84.
- [78] Weber, M. J.; Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er³⁺ in LaF₃, Phys. Rev. **1967**, 157, 262.
- [79] Allain, J. Y.; Monerie, M.; Poignant, H. Erbium-doped fluorozirconate single-mode fibre lasing at 2.71 μm, Elect. Lett. **1989**, 25, 28-29.
- [80] Rawson, H. Inorganic glass-forming systems, Academic Press, New York, **1976**.
- [81] Allain, J. Y.; Monerie, M.; Poignant, H. Electronics Letter, IET **1992**, 28, 111-112.
- [82] Olivier, M. Guides d’ondes ZBLA dopés Praséodyme réalisés par échange ionique pour émission dans le visible. Ph. D. Thesis, université de rennes 1, France, 2012.

- [83] León-Luis, S. F.; Rodríguez-Mendoza, U. R.; Martín, I. R.; Lalla, E.; Lavín, V. Effects of Er^{3+} concentration on thermal sensitivity in optical temperature fluorotellurite glass sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, 176, 1167-1175.
- [84] Mohanty, D. K.; Rai, V. K.; Dwivedi, Y.; Rai, S. B. Enhancement of up-conversion intensity in Er^{3+} doped tellurite glass in presence of Yb^{3+} , *Appl. Phys. B* **2011**, 104, 233–236.
- [85] Xu, W.; Gao, X.; Zheng, L.; Wang, P.; Zhang, Z.; Cao, W. Optical Thermometry through Green Up-conversion Emissions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Codoped CaWO_4 Phosphor, *Appl. Phys. Express* **2012**, 5, 072201.
- [86] Pandey, A.; Som, S.; Kumar, V.; Kumar, V.; Kumar, K.; Rai, V. K.; Swart, H. C. Enhanced up conversion and temperature sensing study of Er^{3+} - Yb^{3+} codoped tungsten-tellurite glass, *Sens. Actuators B* **2014**, 202,1305-1312.
- [87] Reisfeld, R.; Jorgensen, C. K. Chapter 58 Excited state phenomena in vitreous materials, *Hand Book on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **1987**, 9, 1-90.
- [88] Reisfeld, R.; Jorgensen, C. K. Analogies and Differences between Monatomic Entities and Condensed Matter, *Lasers and Excited States of Rare Earths* **1977**, 1, 1-63.
- [89] Reisfeld, R. *Structure and Bonding* 22, Springer-Verlag, New York, **1975**.
- [90] Steveler, E. Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd). Ph. D. Thesis, Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès- Nancy, France, **2012**.
- [91] Fleury, B. Nanoparticules luminescentes d' YVO_4 dopé lanthanides: mécanismes de formation et applications en couches minces. Ph. D. Thesis, École Polytechnique, France, **2013**.
- [92] Dramićanin, M. Lanthanide and Transition Metal Ion Doped Materials for Luminescence Temperature Sensing, *Luminescence Thermometry*, **2018**, 113-157.
- [93] Reynolds, D. C.; Look, D. C.; Jogai, B.; Litton, C. W.; Collins, T. C.; Harsch, W.; Cantwell, G. Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 12151.
- [94] Bera, D.; Qian, L.; Tseng, T.-K.; Holloway, P. H. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review, *Materials* **2010**, 3, 2260-2345.
- [95] Cassidy, P. J.; Radda, G. K. Preclinical Molecular Imaging Using PET and MRI, *J R Soc Interface* **2005**, 2, 113.

- [96] Coe-Sullivan, S. Quantum dot developments, *Nat. photonics* **2009**, 3, 315-316.
- [97] Rensmo, H.; Keis, K.; Lindstrom, H.; Sodergren, S.; Solbrand, A.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E.; Wang, L. N.; Muhammed, M. High Light-to-Energy Conversion Efficiencies for Solar Cells Based on Nanostructured ZnO Electrodes, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2598-2601.
- [98] Olson, D. C.; Pitris, J.; Collins, R. T.; Shaheen, S. E.; Ginley, D. S. Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites, *Thin solid films* **2006**, 496, 26-29.
- [99] Ma, X. Y.; Chen, P. L.; Li, D. S.; Zhang, Y. Y.; Yang, D. R. Electrically pumped ZnO film ultraviolet random lasers on silicon substrate, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 251109.
- [100] Reda, F. Synthèse et étude spectroscopique des matériaux solides (CdF_2 et SrF_2) dopés aux ions de terres rares (Ho^{3+} , Yb^{3+} et Tm^{3+}), Ph. D. Thesis, Université Badji- Mokhtar, Annaba, Algérie, **2014**.

Chapitre 2 : Théorie d'applications envisagées

2 Introduction.

Le second chapitre de ce manuscrit est consacré aux trois axes de recherche retenus, à savoir : la thermométrie, la thermométrie primaire et les applications phosphores. Par le début, on présentera la notion de la température. Puis, on se préoccupera de définir la thermométrie et la thermométrie primaire ainsi que de présenter leur théorie. On se penchera, ensuite, à définir la couleur de la lumière, à présenter ses caractéristiques qui la détermine et à montrer comment se fait le calcul de la chromaticité pour un tel luminophore émettant dans le Vis.

2.1 Thermométrie et thermomètre primaire.

2.1.1 Température et leur domaine d'application.

Selon la définition prétendue par Max Plank, qualitativement, la température d'un objet détermine la sensation de chaud ou de froid ressentie en le touchant [1]. Plus spécifiquement, la température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne des particules d'un échantillon de matière, exprimée en unités de degrés sur une échelle standard.

Généralement, un corps qui est senti chaud possède une température plus élevée qu'un corps similaire qui est senti froid. Néanmoins, cette définition est tellement insuffisante puisque la perception de température basée sur la sensation par toucher peut être trompeuse. Par exemple, si nous touchons deux différents matériaux bois et métal qui sont pris à la même température, alors nos sensation de chaleur dise que le métal est plus chaud/froid que le bois seulement car le métal conduit plus rapidement la chaleur. On est tenu donc de prendre en considération le paramètre du transfert de la chaleur qui peut intervenir comme influent en mesure de la température [1].

Dans la vie moderne, la mesure de la température joue un rôle important dans un vaste domaine des activités humaines, y compris la santé, la sécurité, l'environnement, l'industrie, l'agriculture, ainsi que des processus de la vie quotidienne comme la cuisson des aliments, le repassage des vêtements et le séchage des cheveux [2]. L'extraction des métaux à partir de minerais, le raffinage, la coulée, le façonnage et le traitement thermique, par exemple, ont tous lieu à des températures élevées [3]. Les colonnes de distillation et les réacteurs dans les

industries chimiques impliquent également des processus pour lesquels la surveillance et le contrôle de la température sont essentiels [3]. Le contrôle de la température est également essentiel en biotechnologie et en médecine. La croissance contrôlée des microorganismes dans les processus de fermentation, par exemple, nécessitent toujours de maintenir une température spécifiée pour favoriser leur croissance optimale [3].

Pour répondre à cette vaste gamme de besoins, une grande variété de dispositifs et d'instruments de mesure sont maintenant disponibles pour effectuer des mesures précises à des coûts relativement faibles. Cependant, la plupart de ces dispositifs ne sont pas entièrement adaptés pour des mesures de température précises dans tous les types d'environnements bien qu'ils aient bien simplifié le processus pour les utilisateurs. Parmi les solutions émergentes pour surmonter les limitations des dispositifs classiques, il y a les capteurs de température optiques qui vont nous intéresser dans cette thèse. Ces systèmes fournissent des mesures de températures sans contact ce qui les rend fortement nécessaires dans des environnements hostiles ou corrosifs où l'utilisation des dispositifs classiques devienne inefficace et plutôt impossible. Ces dispositifs sont basés sur la mesure de la réponse optique dépendante de la température d'une source luminescente et ils sont utilisés pour convertir un signal optique à la température mesurée [4].

2.1.2 Thermométrie de luminescence.

Les propriétés de la lumière émise dépendent forcément des propriétés des états électroniques générés dans le processus d'émission, lesquelles dépendent à leur tour de la température locale du système. Alors, la thermométrie de luminescence agit en base sur les propriétés de luminescence qui changent avec la température pour obtenir une détection thermique par analyse temporelle ou spectrale de l'émission.

La température peut affecter les paramètres du spectre d'émission de luminescence de différentes manières, à partir desquelles la température peut être déterminée facilement. Ces paramètres variables sont notamment l'intensité, la durée de vie, la largeur de bande, la polarisation et la position spectrale du pic [5]. Comme ils sont schématisés à la **Figure 2.1**.

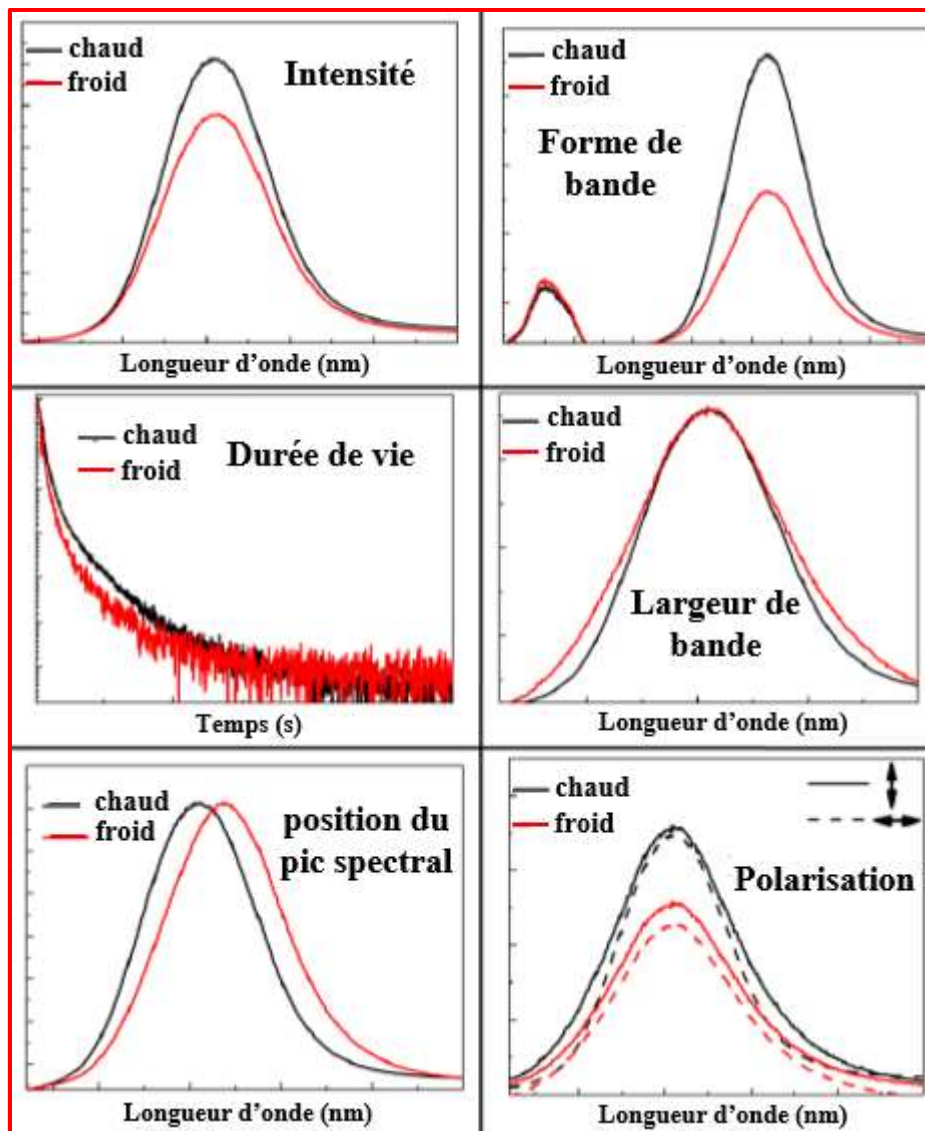


Figure 2.1. Effets possibles engendrés par l'augmentation de la température locale sur la luminescence d'un matériau donné. Tiré de [5]

Dans cette thèse, on va se préoccuper particulièrement de l'étude des matrices vanadates à base des Ln^{3+} , de formulations chimiques $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$, $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ pour l'application de la thermométrie et de formulation chimique $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ pour l'application de la thermométrie primaire, préparées par la méthode classique solide-solide qui sera détaillée dans le troisième chapitre de cette thèse.

Les trois principales approches employées pour déterminer la température absolue en thermométrie de luminescence à base des Ln^{3+} sont :

- Mesures d'intensité d'émission, en utilisant l'intensité intégrée d'une seule transition ou d'une paire de transitions ;
- Mesures de la durée de vie et du temps de montée ;
- Décalage spectral de l'émission résultant d'une transition donnée [4,5].

Selon la première approche citée en ci-dessous, l'intensité de fluorescence résultant d'un seul niveau d'énergie excité E_2 peut être utilisée pour estimer la température. Cette estimation peut être non précise puisque la population de ce niveau peut être affectée par différentes paramètres notamment les fluctuations de la puissance de la source d'excitation et les changements environnementaux (la variation de la concentration en particules de luminescence dans la cible dans laquelle la température va être mesurée ou l'inhomogénéité de la distribution des centres luminescents dans les particules luminescentes utilisées comme sondes thermiques) [6]. D'autant que la population électronique des niveaux d'énergie individuels est directement proportionnelle à la population électronique totale du système. Alors, pour éviter les erreurs résultant de ces paramètres qui affectent l'intensité de l'émission, il est recommandé de mesurer l'intensité de l'émission provenant de deux niveaux d'énergies différentes thermiquement couplés. Dans ce cas, tout changement dans la population totale dû à un changement de la puissance d'excitation affectera les populations des niveaux individuels de la même façon. Par suite, le rapport entre les intensités de ces deux émissions fournira une mesure indépendante de ces paramètres.

Dans le présent travail, on va s'intéresser de la mesure de l'intensité d'émission intégrée d'une paire de transitions et non pas d'une seule transition. Cette méthode permet d'effectuer des mesures ponctuelles ou bidimensionnelles. D'autant que les variations d'intensité de la luminescence induites par la température sont à l'origine de plusieurs facteurs, notamment :

- ✓ la redistribution de la population due aux statistiques de Boltzmann: le changement de la température activerait la redistribution de la population entre les différents états d'énergie qui suivent la distribution de Boltzmann. Ce facteur sera bien discuté et explicité minutieusement par la suite, puisqu'il présente l'un des facteurs qui est tout à fait dominant dans notre cas pour les matrices vanadates à base des $TR^{3+} GdVO_4$: Er^{3+} , $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ et $Y_u Gd_w VO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$;

- ✓ le mécanisme d'extinction: l'augmentation de la température va activer les mécanismes de relaxation croisée ;
- ✓ les processus de relaxation non radiative: électrons en un état excité se désexcite à l'état fondamental en générant de la chaleur au lieu de la lumière ;
- ✓ les processus de conversion d'Auger assistés par phonons: absence de dépendance à la température [7].

2.1.3 Systèmes dopés aux Lanthanides en thermométrie de luminescence.

La thermométrie basée sur l'intensité a été rapportée dans différents systèmes, notamment les systèmes à points quantiques [8-10], les colorants organiques [11,12], les systèmes dopés au Ln [13-15] et les polymères [16,17]. A nos jours, la thermométrie basée sur l'intensité rapportée dans les systèmes dopés au Ln est la plus pertinente en vue que ces systèmes possèdent des maintes avantages par rapport aux autres systèmes. Ces avantages seront énumérés par la suite.

Comme il est mentionné dans le premier chapitre de cette thèse, les ions Ln^{3+} sont caractérisés par une couche 4f incomplète qui est écrantée de l'effet du champ cristallin par leurs couches extérieures remplies [18]. Lorsqu'ils sont incorporés dans un matériau, leurs émissions apparaissent sous forme de raies spectrales étroites et leur durée de vie de luminescence est relativement longue (de μs à ms) [18]. L'intensité des raies de luminescence des ions Ln^{3+} dépend de nombreux paramètres, tels que la pression, le pH, l'oxygène et, le plus critique, la température [18].

Les matériaux dopés au Ln^{3+} utilisés dans les applications de détection de la température étaient également connus comme de luminophores thermographiques [19] et de peintures sensibles à la température [20]. Dans ces cas, l'excitation était généralement effectuée par une source de lumière UV ou Vis de même il peut être NIR au cas de l' Yb^{3+} par exemple.

Les thermomètres luminescents à base des particules dopées au Ln ayant un grand potentiel pour des applications pratiques dans divers domaines. De telles sortes que ces systèmes peuvent être excités par le processus de Stokes ou par celle d'anti-Stokes. Particulièrement, l'utilisation des systèmes d'anti-Stokes dopés au Ln^{3+} présente plusieurs

avantages dans des applications biologiques et biomédicales. Ils permettent l'utilisation d'une excitation NIR qui provoque des dommages photographiques négligeables aux organismes vivants et un faible arrière-plan d'auto-fluorescence. En outre, ils présentent une profondeur de pénétration plus importante dans les tissus biologiques pour des raisons de thermométrie biomédicale, par rapport au rayonnement Vis [21]. De plus, les sources d'excitation NIR sont disponibles dans le commerce avec une puissance élevée et un coût faible. Ces systèmes sont plus stables optiquement et ont une toxicité trop faible que d'autres systèmes [21].

2.1.4 Théorie de la technique du rapport d'intensité de fluorescence.

Deux niveaux d'énergie émetteurs sont appelés thermiquement couplés seulement lorsque l'énergie de séparation entre eux est supérieure à 200 cm^{-1} (suffisamment large afin d'éviter le chevauchement entre les deux émissions) et inférieure à 2000 cm^{-1} (suffisamment courte pour permettre le niveau supérieur d'avoir une population minimale d'ions TR^{3+} dans la plage de température d'intérêt) [6,22,23].

Soit une émission provenant d'un seul centre actif, alors le paramètre important qui caractérise un capteur de température optique basé sur deux TCLs est le FIR entre les émissions résultantes de ces deux niveaux à un niveau inférieur commun (état fondamental dans le cas présent) (**Figure 2.2**).

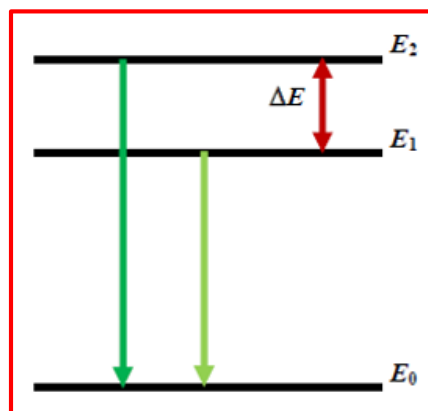


Figure 2.2. Niveaux d'énergie thermiquement couplés. Tiré de [24]

La variation d'intensité relative entre deux TCLs est garantie par un équilibre quasi thermique selon la théorie de la distribution de Boltzmann [6]. Comme il est indiqué que les

intensités d'émission sont liées à la population électronique de chaque niveau d'énergie, alors le FIR, également noté Δ , des deux TCLs en ions peut être écrit comme suit [6,25]:

$$\text{FIR} = \Delta = \frac{I_2}{I_1} = \frac{g_2 \vartheta_2 A_2}{g_1 \vartheta_1 A_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

où I_2 et I_1 sont les deux intensités provenues des deux transitions électroniques des niveaux d'énergie E_2 et E_1 , respectivement, à l'état fondamental, g_2 et g_1 sont les dégénérescences des deux niveaux d'énergie E_2 et E_1 , respectivement, qui sont thermiquement couplés, A_2 et A_1 sont les taux d'émission radiative spontanée des transitions à partir des niveaux d'énergie E_2 et E_1 , respectivement, ϑ_2 et ϑ_1 sont les fréquences angulaires, ΔE est la différence d'énergie entre les deux états d'énergie E_2 et E_1 considérés, k_B ($= 0.69503476 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$) est la constante de Boltzmann, T est la température absolue et B est la constante pré-exponentielle.

Dans l'équation ci-dessus, $B = \frac{g_2 \vartheta_2 A_2}{g_1 \vartheta_1 A_1}$ est une constante qui dépend uniquement des caractéristiques des TCLs considérés. La température absolue T (en K) peut donc être estimée à partir du rapport FIR en utilisant l'équation :

$$T = \frac{\Delta E}{k_B} \frac{1}{\ln\left(\frac{B}{\text{FIR}}\right)} \quad (2.2)$$

2.1.5 Théorie des performances de détection de température par luminescence.

La comparaison quantitative des performances de tout capteur de température est essentielle pour évaluer son utilisation et pour la comparaison entre différentes techniques. Les performances du thermomètre peuvent être évaluées en fonction de son : sensibilité thermique, incertitude thermique, résolution spatio-temporelle, répétabilité et reproductibilité. Ces paramètres de performance thermométrique seront bien détaillés par la suite.

2.1.5.1 Sensibilités absolues et relatives.

Pour les applications de détection de température, il est important de connaître le taux de changement de FIR pour un léger changement de température. Cette quantité, peut être

définie en terme absolue ou sensibilité thermique absolue S_a [25] et elle peut être calculée à partir de la première dérivée de FIR par rapport à la température :

$$S_a = \frac{\partial \text{FIR}}{\partial T} = \text{FIR} \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad (2.3)$$

ou en terme relatif, la sensibilité thermique relative S_r [25], qui présente l'avantage d'être indépendante de la nature du thermomètre et permet une comparaison quantitative des performances des différents thermomètres :

$$S_r = 100\% \times \left| \frac{1}{\text{FIR}} \frac{\partial \text{FIR}}{\partial T} \right| = 100\% \times \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad (2.4)$$

À partir de ces équations, on peut voir que la sensibilité thermique absolue S_a dépend du rapport d'intensité FIR (ou du facteur pré-exponentiel B dans l'expression du FIR) et de la différence d'énergie ΔE . Alors, en utilisant une paire de niveaux d'énergie avec une différence d'énergie plus grande, la sensibilité S_a du FIR augmenterait. Cependant, ceci est vrai jusqu'à une limite finie, si le gap énergétique entre eux est trop grand (devient supérieure à 2000 cm^{-1}), l'effet de thermalisation entraînera une diminution de la population et donc de l'intensité de fluorescence du niveau supérieur. Cela peut poser des problèmes lorsque l'on mesure des émissions très faibles et la thermalisation ne serait alors pas observée [6].

2.1.5.2 Incertitude de la température.

Un autre paramètre important qui décrit la qualité d'un capteur de température, la variation de température minimale pouvant être déterminée par le thermomètre à luminescence, est l'incertitude de la température (également appelée incertitude thermique ou bien résolution thermique). Ce paramètre dépend de la température réelle pouvant être résolue par le matériau et de l'équipement de détection utilisé dans l'expérience. La résolution thermique (δT) peut être calculée à partir des valeurs FIR et S_r comme suit [26] :

$$\delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\delta \text{FIR}}{\text{FIR}} \quad (2.5)$$

où $\delta \text{FIR}/\text{FIR}$ est l'erreur relative dans la détermination du paramètre thermométrique qui dépend du rapport du signal sur bruit de l'équipement de l'acquisition, ou bien encore par dénomination on l'appelle sensibilité du système de détection.

2.1.5.3 Résolutions spatiales et temporelles.

Les deux paramètres indispensables pour évaluer l'applicabilité d'un thermomètre aux mesures dynamiques de température sont la résolution spatiale et celle temporelle. Ils sont définis comme suit :

Lorsque la température est mesurée dans différentes positions spatiales, alors le paramètre dénommé résolution spatiale de la mesure, δx , est définie comme la distance minimale entre les points présentant une différence de température supérieure à δT (ou, d'une façon équivalente, supérieure à la sensibilité du thermomètre, **Équation (2.4)**). Elle est déterminée à partir de l'équation suivante [27] :

$$\delta x = \frac{\delta T}{|\vec{\nabla}T|_{max}} \quad (2.6)$$

où $|\vec{\nabla}T|_{max}$ est le gradient de température maximum de la cartographie.

Pour un profil de température unidimensionnel, le gradient de température est le suivant :

$$|\vec{\nabla}T|_{max} = |dT/dx|_{max} \quad (2.7)$$

La résolution spatiale des thermomètres luminescents (**Équation (2.6)**) peut être améliorée que ce soit en diminuant l'incertitude de température ou bien en augmentant le gradient de température mesuré. La première approche exige l'utilisation des détecteurs de faible bruit (par exemples : détecteurs de refroidissement ou détecteur **PMTs**). L'augmentation du gradient de température peut être obtenue que soit en augmentant la valeur du palier de température, soit en cartographiant avec des faibles pas de balayage.

La résolution temporelle de la mesure, δt , est l'intervalle de temps minimum entre deux mesures présentant une différence de température supérieure à δT :

$$\delta t = \frac{\delta T}{|dT/dt|_{max}} \quad (2.8)$$

où $|dT/dt|_{max}$ est la variation maximale de température par unité de temps.

Ce dernier paramètre, δt , dépend de la température réelle pouvant être résolue par le matériau et forcément de l'équipement de détection utilisée dans l'expérience. Il dépend,

notamment, du temps d'intégration du détecteur utilisé. Il augmente lorsque le signal provenant des matériaux luminescents est faible. En effet, il est recommandé d'utiliser des matériaux d'intensité d'émission efficace avec le temps d'intégration le plus court du détecteur afin d'obtenir une réponse temporelle plus rapide du capteur thermométrique.

2.1.5.4 Répétabilité et reproductibilité.

Dans la grande majorité des applications industrielles et scientifiques qui nécessitent un contrôle continu, il est extrêmement important d'atteindre la même réponse sous le même stimulus externe. Il existe deux composantes représentatives de la précision d'un système de mesure qui sont la répétabilité (ou fiabilité test-retest) et la reproductibilité [28]. Ces deux composantes font partie parmi les préoccupations majeures dans l'ingénierie des capteurs. Elles sont définies comme suit :

La répétabilité renvoie à la variation des mesures répétées effectuées sous multiples conditions identiques. Une grandeur donnée est considérée comme répétable si différentes mesures effectuées en utilisant le même instrument ou la même méthode, pendant une certaine période, donnent le même résultat. Variabilité des mesures effectuées sur le même sujet dans une étude de répétabilité ne peut alors être attribuée qu'aux erreurs dues au processus de mesure lui-même [29].

Particulièrement, La répétabilité d'une sonde thermométrique indique l'accord entre son aptitude à évaluer la température par rapport à une sonde de température prise comme référence (un thermocouple, par exemple). Si une méthode de sonde a une faible répétabilité thermique (c'est-à-dire s'il y a une variation considérable dans les mesures répétées sous même valeur de température), alors l'accord entre les deux sondes est inévitablement dégradé.

Pour qu'un coefficient de répétabilité soit acceptable, selon l'Institution Standard Britannique, il doit que l'écart par rapport à la température moyenne mesurée est inférieur à 2 fois l'écart type des données (assumé ici comme δT). Ce critère garantit que, pour les processus stochastiques, 95 % des mesures sont inférieures à deux fois de l'écart-types de la valeur moyenne de la température.

Dans une procédure typique, la répétabilité d'une sonde thermique est estimée tout en cyclant la température dans un intervalle donné, en s'assurant que chaque mesure est effectuée avec la sonde qui est en équilibre thermique avec le régulateur de température. La répétabilité de la lecture d'un thermomètre lors d'un cycle de température est quantifiée à l'aide de l'expression [4]:

$$R = 1 - \frac{\max(|\Delta_c - \Delta_i|)}{\Delta_c} \quad (2.9)$$

où Δ_c est le paramètre thermométrique moyen à chaque densité de puissance laser (extrait de la courbe d'étalonnage; correspondant à une température certaine) et Δ_i est la valeur du paramètre thermométrique mesuré dans chaque cycle.

Globalement, 10 mesures consécutives sont suffisantes pour avoir une signification statistique minimale des résultats calculés. Par exemple, une répétabilité (exprimée en pourcentage) supérieure à 99.1 % lors d'un cycle de température dans un intervalle donné de 10 cycles de température consécutifs signifie que l'écart expérimental maximal pendant l'expérience de cycle thermique est inférieur à 0.9 %. Notez que la valeur d'écart absolue maximale et l'incertitude de température doivent être compatibles, sinon la procédure d'étalonnage et/ou l'incertitude de température ont été mal estimées.

Contrairement à la répétabilité, la reproductibilité renvoie à la variation des mesures d'un même mesurande effectuées dans des conditions modifiées [30]. Le changement des conditions peut être dû à différents méthodes de mesure ou instruments utilisés, à des mesures étant effectuées par différents observateurs, ou à des mesures étant effectuées sous une période de temps au cours de laquelle le niveau "erreur-libre" du mesurande pourrait subir un changement non négligeable [29].

La reproductibilité d'un thermomètre ne puisse pas être quantifiée numériquement, mais il existe une analyse statistique qui peut être utilisée pour évaluer si les procédures d'étalonnage distinctes sont significativement différentes ou non. Si la même courbe d'étalonnage peut être obtenue dans différentes mesures, sous une incertitude expérimentale résultante des paramètres d'ajustement, on doit conclure alors que le thermomètre produit des lectures reproductibles dans les conditions testées.

Dans cette thèse, l'application du thermomètre sera étudiée pour les matériaux luminescent à base de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$, $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ et $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$. Parmi ces derniers paramètres thermométriques, on serait seulement concerné par la détermination de la sensibilité et de l'incertitude thermiques pour évaluer les performances thermométriques des capteurs développés.

2.1.5.5 Rationalisation de la réponse thermique : classification du thermomètre.

Selon la relation d'étalonnage intensité-température, les thermomètres peuvent être classés en deux catégories : primaires et secondaires. Si la température peut être déterminée à partir d'une équation d'état bien connue à base des grandeurs thermodynamiques, alors le thermomètre est qualifié de primaire. Contrairement, si la température est calculée via une comparaison avec une sonde thermique prise comme référence, alors un processus d'étalonnage est nécessaire et le thermomètre est étiqueté comme secondaire [31]. En d'autres termes, lorsque la connaissance d'une quantité physique mesurable ne suffit pas pour calculer la température à partir d'une équation d'état (reliant la température à d'autres grandeurs physiques mesurables), alors on doit se référer à une référence externe et celle-ci est appelée secondaire.

Dans la présente thèse, il ne sera question que de la thermométrie primaire. On passera, alors, à mieux le définir, présenter son nécessité et détailler son principe qui s'appuie sur la loi de Boltzmann en tant qu'équation d'état.

Jusqu'à présent, cinq grandeurs thermodynamiques mesurables sont utilisées pour déterminer la température en thermométrie primaire : la pression d'un gaz dans un volume constant, la vitesse du son dans un gaz mono-atomique, la constante diélectrique d'un gaz, l'émission du corps noir et la densité spectrale de puissance du bruit-Johnson dans une résistance électrique [31,32]. En outre, bien que les thermomètres primaires soient généralement complexes et la plupart d'eux sont employés pour des raisons métrologiques, ils sont actuellement engagés dans la redéfinition de l'échelle internationale de température (Échelle Internationale de Température des années 1990 ou **EIT 90**) en termes de la constante de Boltzmann (k_B) [33].

Jusqu'à savoir, dans la plupart des exemples impliquant la détermination de la température dans des thermomètres, contenant un seul centre d'émission, basés sur le rapport FIR de deux TCLs, les paramètres ΔE et B sont déterminés à l'aide d'un ajustement (par exemple, ne sont pas déterminés indépendamment de la température), et, donc, un étalonnage thermique externe du paramètre thermométrique est requis. Le processus d'étalonnage typique nécessite une mesure de température indépendante, en utilisant un thermocouple, un pyromètre ou une caméra thermique IR, par exemple, pour permettre la conversion de l'intensité-en-température. Comme suit, une nouvelle procédure d'étalonnage est obligatoire chaque fois que le thermomètre fonctionne dans un milieu alternatif ou dans un environnement différent avec une force ionique altérée et un pH, une pression, des ions voisins locaux ou une composition de l'atmosphère différent qui perturbent le paramètre thermométrique et donc l'étalonnage. De plus, l'enregistrement de plusieurs courbes d'étalonnage dans différents milieux est une tâche fastidieuse qui n'est pas toujours possible, et, généralement, une seule relation d'étalonnage est supposée être valide, indépendamment du milieu.

Récemment, Balabhadra *et al.* [34] ont réalisé que les paramètres ΔE et B peuvent être mesurés indépendamment de toute procédure d'étalonnage expérimentale, en démontrant que les thermomètres contenant un seul centre d'émission basés sur deux TCLs sont des thermomètres primaires intrinsèquement luminescents. Il s'agit d'un pas en avant important car cela signifie que tout thermomètre basé sur l'**Équation (2.1)** est intrinsèquement un thermomètre primaire et, par conséquent, cet équation peut être utilisée pour prédire la courbe d'étalonnage de la température indépendamment du milieu [4,34,35].

La valeur de ΔE est déterminée en utilisant la définition formelle du barycentre d'une transition J-J' (J représente le moment angulaire total) ou, lorsqu'il existe des difficultés expérimentales pour assigner précisément les transitions Stark-Stark, par un enveloppe en ajustant les transitions I_1 et I_2 [36]. Le paramètre B est déduit empiriquement de la courbe représentative de Δ dépendante de la puissance d'excitation du laser en extrapolant cette courbe à la limite de zéro de puissance d'excitation [4,34]. Lorsque le chauffage induit par le laser est négligeable (c'est-à-dire à la limite de la puissance d'excitation quand il tend à être

nulle), la température T_0 correspond à la température ambiante [37,38] et le paramètre thermométrique Δ_0 est donné par :

$$\Delta_0 = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T_0}\right) \quad (2.10)$$

La valeur de la température absolue est déterminée par le rapport Δ_0 / Δ (calculé comme le rapport entre les **Équations (2.10)** et **(2.1)**) exprimé comme suit :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{\Delta E} \ln\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right) \quad (2.11)$$

En tenant en compte l'exemple illustrative du thermomètre à base de $\text{SrF}_2 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ développé par Balabhadra *et al.* [34], cette approche citée en ci-dessus a été bien validée pour les transitions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de l' Er^{3+} de telle sorte que leurs niveaux émetteurs ($I_H \equiv I_2$ et $I_S \equiv I_1$) sont des TCLs [39,40]. En effet, ils ont comparé la température calculée à l'aide de l'**Équation (2.11)** avec celle lue à l'aide d'un thermomètre conventionnel positionné en contact avec les particules que ce soient pris comme poudres ou immergés dans des suspensions aqueuses. Ils ont trouvé un grand accord, entre les valeurs de température prévues et de celles mesurées, totalement indépendant de la taille des nanoparticules et des milieux de dispersion. Ce travail, en témoigne que, pour cet exemple, aucune autre variable que la température n'a d'impact sur la valeur du paramètre thermométrique.

Par conséquence, selon Balabhadra *et al.*, tout thermomètre luminescent basé sur un rapport d'intensités provenant de deux TCLs peut être utilisé pour déterminer la température sans procédure d'étalonnage préalable [34] et dans ce cas le thermomètre est appelé thermomètre primaire. Mais, jusqu'à présent, cette approche générale et extensible à tous autres thermomètres basés sur deux TCLs n'ait été appliquée qu'aux niveaux émetteurs $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ [41].

Les performances des thermomètres primaires (sensibilité thermique, incertitude thermique, résolution spatio-temporelle, répétabilité et reproductibilité) sont déterminées par les mêmes formules, citées auparavant dans la Section 2.1.5 de ce chapitre, applicable pour un thermomètre à base de deux TCLs.

Dans cette thèse, l'application d'un thermomètre primaire sera étudiée pour le matériau luminescent à base de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ et les paramètres thermométriques qu'on

va déterminer pour évaluer les performances thermométriques de notre système développé sont la sensibilité et l'incertitude thermiques.

2.2 Applications phosphores.

L'éclairage représente actuellement 20 % de la consommation électrique mondiale et engendre chaque année 1900 millions de tonnes de CO₂ [42]. Le marché de l'éclairage s'inscrit dans une démarche de préservation de l'environnement avec une volonté de voir sa consommation énergétique réduite de 20 % d'ici 2020 [42]. Les technologies actuelles sont jugées obsolètes : trop énergivores pour certaines (ampoules à incandescence) et contenant des éléments toxiques pour d'autres (présence de mercure dans les ampoules fluocompactes). Pour répondre à la demande du marché de l'éclairage, la recherche s'oriente vers le développement de solutions de substitution répondant aux attentes des enjeux socio-économiques actuels. Dans cette optique, les luminophores étudiés dans le cadre de cette thèse et pour cette raison sont des vanadates et plus précisément les matrices de formulation GdVO₄ tri-dopés Er³⁺-Eu³⁺-Yb³⁺ et préparées par la méthode classique solide-solide.

2.2.1 Couleur de la lumière.

La couleur est la perception qu'on a des différentes longueurs d'onde qui constituent la lumière Vis qui s'étend sur la gamme de longueurs d'onde allant de 400 nm pour le violet jusqu'à 700 nm pour le rouge [43]. Au de là ; de ces longueurs d'onde, on est en face de la lumière invisible et on entre dans le domaine de l'UV (100-400 nm) et dans l'IR (700-850 nm) [43]. Elle est attirée par sa teinte ou sa tonalité ; c'est le nom qualitatif (rouge, vert, bleu, jaune, etc.) qu'on donne aux couleurs alors toute nuance est une teinte.

Dans ce sillage, la superposition de deux lumières de couleurs primaires (R, V, B) confère une lumière de couleur secondaire :

$$\mathbf{R} + \mathbf{V} = \mathbf{Jaune}$$

$$\mathbf{R} + \mathbf{B} = \mathbf{Magenta}$$

$$\mathbf{V} + \mathbf{B} = \mathbf{Cyan}$$

On parle alors d'une lumière des couleurs primaires en synthèse soustractive. La synthèse additive des couleurs est la base féconde pour obtenir une telle lumière.

2.2.2 Diagramme de chromaticité (CIE) et coordonnées trichromatiques.

En 1931, la Commission Internationale d'Éclairage (CIE) normalise le diagramme de chromaticité permettant de représenter en deux dimensions l'ensemble des couleurs sans tenir compte de leur luminance. En effet, il permet de caractériser une couleur par sa chrominance c'est-à-dire par ses coordonnées trichromatiques (x, y) indépendamment de son intensité. Le principe de ce système est trivial tend que la perception des couleurs exige l'existence de trois éléments :

- ✓ un objet dont on veut déterminer la couleur
- ✓ une source lumineuse
- ✓ un observateur

Les coordonnées trichromatiques X, Y, Z de la couleur (valeurs tristimulus) qui sont caractéristiques de toute couleur dans l'espace de couleur XYZ sont déterminées par intégration sur le spectre de Vis comme suit [44] :

$$X = k \int_{400nm}^{700nm} \bar{x}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d(\lambda) \quad (2. 14)$$

$$Y = k \int_{400nm}^{700nm} \bar{y}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d(\lambda) \quad (2. 15)$$

$$Z = k \int_{400nm}^{700nm} \bar{z}(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d(\lambda) \quad (2. 16)$$

où k est une constante de normalisation, $S(\lambda)$ est le spectre d'émission d'intérêt et $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ sont des fonctions d'équivalence de couleurs. Ces fonctions sont représentées sur la

Figure 2.3.

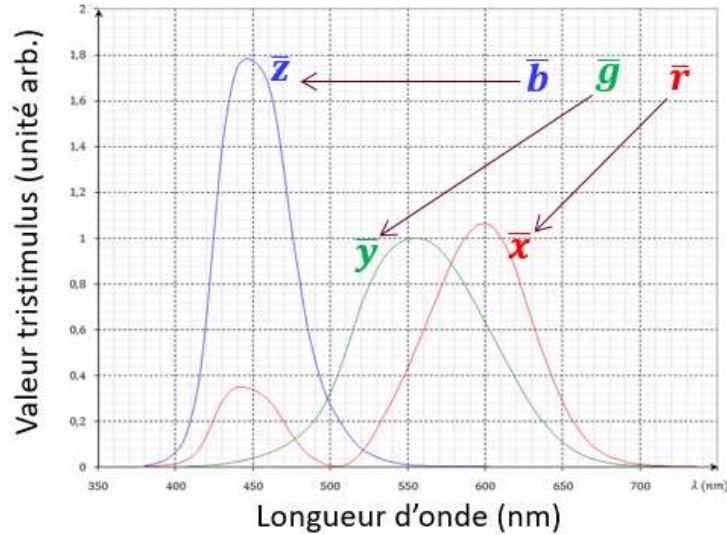


Figure 2.3. Fonctions d'équivalence et de correspondance des couleurs (CIE) (angle d'observation 2°). $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$: sont des fonctions d'équivalence des couleurs. $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ et $\bar{b}(\lambda)$: sont des fonctions de correspondance des couleurs normalisées modélisant la réponse des photorécepteurs de l'œil humain.

Soit :

$$\bar{s}(\lambda) = \bar{x}(\lambda) + \bar{y}(\lambda) + \bar{z}(\lambda) \quad (2.17)$$

Alors les coordonnées (x, y, z) sont exprimées comme suit :

$$x = \frac{\bar{x}(\lambda)}{\bar{s}(\lambda)}; y = \frac{\bar{y}(\lambda)}{\bar{s}(\lambda)}; z = \frac{\bar{z}(\lambda)}{\bar{s}(\lambda)} \quad (2.18)$$

Ce qui peut se noter :

$$(x, y, z) = (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})n1 \quad (2.19)$$

avec $n1$ est une normalisation à l'unité.

À l'œil nu, on ne peut pas différencier entre les différents couleurs qu'un luminophore peut les émettre, mais on peut observer tout un mixage de toutes les couleurs émises par ce luminophore. Les fonctions d'équivalence des couleurs $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ dans l'échelle spatiale correspondent, respectivement, aux fonctions des couleurs normalisées $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ et $\bar{b}(\lambda)$ qui modélisent la réponse des photorécepteurs de l'œil humain [45]. Ces fonctions de correspondances sont représentées sur la **Figure 2.3** en ci-dessus.

La normalisation de $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ et $\bar{z}(\lambda)$ permet d'aboutir aux expressions des composantes trichromatiques sous forme d'intégrale sur l'ensemble du spectre Vis définies par :

$$X = \int \bar{r}(\lambda).S(\lambda).d\lambda \quad (2.20)$$

$$Y = \int \bar{g}(\lambda).S(\lambda).d\lambda \quad (2.21)$$

$$Z = \int \bar{b}(\lambda).S(\lambda).d\lambda \quad (2.22)$$

Les coordonnées trichromatiques indépendantes des luminances sont calculées de la manière suivante [45] :

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (2.23)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (2.24)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (2.25)$$

Ces coordonnées sont reliées par [45] :

$$x + y + z = 1 \quad (2.26)$$

Pour plus de simplicité, les coordonnées trichromatiques d'un luminophore seront représentées seulement par les coordonnées (x, y) en représentation à deux dimensions 2D, alors que le coordonnée z sera calculée en utilisant l'**Équation (2.26)**.

La **Figure 2.4** représente le diagramme de chromaticité CIE.

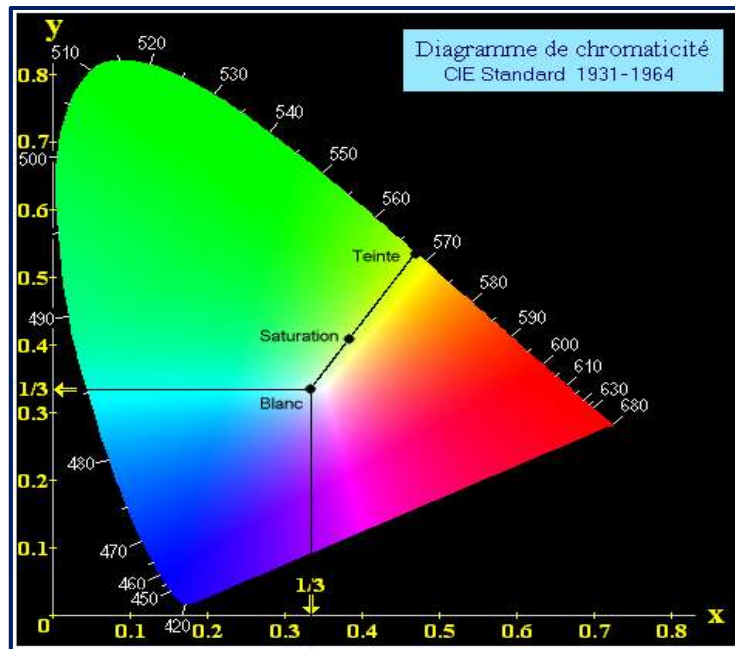


Figure 2.4. Diagramme de chromaticité CIE 1931 (blanc idéal de coordonnées ($x = 0.3101$, $y = 0.3162$)) [46].

Assurément, ce diagramme permet de définir les couleurs par les proportions de couleurs primaires (rouge, vert et bleu) qu'elles contiennent. Les couleurs pures (radiations monochromatiques) sont disposées sur le pourtour du diagramme alors que les couleurs issues de mélanges sont placées à l'intérieur du diagramme qui représente toutes les chromaticités perceptibles. La longueur d'onde de chaque couleur est indexée sur le pourtour haut du diagramme. En se déplaçant sur le segment entre ce pourtour et le point illuminant ($0.3101, 0.3162$), la couleur est de plus en plus saturée jusqu'à devenir blanc. Ce segment représente toutes les couleurs possédants une même teinte plus ou moins lavées de blanc. Elles ont toutes la longueur d'onde dominante. En divisant la distance d'un point au point blanc par celle du segment entier on obtient la pureté d'excitation qui correspond approximativement à la notion de coloration, indépendamment de la teinte.

Pour connaître précisément la couleur émise par un tel luminophore, on doit avoir son spectre d'émission, représentant une carte véridique riche d'informations, dans le domaine de Vis. En effet, s'il y on a ce spectre, alors, il y a primordialement deux méthodes à procéder pour déterminer les coordonnées trichromatiques (x, y) :

- ✓ En utilisant directement ce spectre d'émission comme il est et en utilisant le programme "**CIEgui**" développé sur le logiciel du "**Matlab**" ;
- ✓ En déconvoluant ce spectre d'émission, en utilisant la routine de l'analyseur de pics du logiciel "**OriginLab**", en trois bandes gaussiennes centrées, respectivement, aux alentours des longueurs d'onde d'émissions correspondantes aux couleurs vert, rouge et bleu. Puis, en utilisant le logiciel "**Radiant Imaging**" qui nécessite les paramètres caractéristiques de chaque bande de déconvolution suivants : l'intensité maximale I (unité arb.), la longueur d'onde correspondante λ (nm)), la largeur à mi-hauteur (FWHM) ainsi que l'intensité normalisée à un total de 1 pour la raie la plus intense dans le spectre de déconvolution.

Dans la présente thèse, on va déterminer les coordonnées trichromatiques (x , y) des luminophores à base de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Eu}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ excité par les deux processus d'excitation (Stokes et anti-Stokes) et de réponse collectée dans le domaine de Vis en utilisant le programme "**CIEgui**" développé sur le logiciel du "**Matlab**".

Références.

- [1] Young, H. D.; Freedman, R. A. Sears and Zemansky's university physics: with modern physics, 12th ed.; (San-Francisco: Pearson Education).
- [2] Michalski, L.; Eckersdorf, K.; Kucharski, J.; McGhee, J. Temperature measurement. 2nd ed.; (West Sussex: John Wiley & Sons), **2001**.
- [3] Leigh, J. R. Temperature measurements and control, London: Peter Peregrinus, **1988**.
- [4] Brites, C. D. S.; Millán, A.; Carlos, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths **2016**, 49, 339–427.
- [5] Jaque, D.; Vetrone, F. Luminescence nanothermometry, Nanoscale **2012**, 4, 4301–4326.
- [6] Wade, S. A.; Collins, S. F.; Baxter, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, J. Appl. Phys. **2003**, 94, 4743-4756.
- [7] Wu, K.; Cui, J.; Kong, X.; Wang, Y. Temperature dependent up-conversion luminescence of Yb/Er co-doped NaYF₄ nanocrystals, J. Appl. Phys. **2011**, 110, 053510-053516.
- [8] Walker, G. W.; Sundar, V. C.; Rudzinski, C. M.; Wun, A. W.; Bawendi, M. G.; Nocera, D. G. Quantum-dot optical temperature probes, Appl. Phys. Lett. **2003**, 83, 3555-3557.
- [9] Han, B.; Hanson, W. L.; Bensalah, K.; Tuncel, A.; Stern, J. M.; Cadeddu, J. A. Development of quantum dot-mediated fluorescence thermometry for thermal therapies, Ann. Biomed. Eng. **2009**, 37, 1230-1239.
- [10] Lee, J.; Govorov, A. O.; Kotov, N. A. Nanoparticle assemblies with molecular springs: a nanoscale thermometer, Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, 44, 7439-7442.
- [11] Ross, D.; Gaitan, M.; Locascio, L. E. Temperature measurement in microfluidic systems using a temperature-dependent fluorescent dye, Anal. Chem. **2001**, 73, 4117-4123.
- [12] Löw, P.; Kim, B.; Takama, N.; Bergaud, C. High-spatial-resolution surface-temperature mapping using fluorescent thermometry, Small **2008**, 4, 908-914.
- [13] Allison, S. W.; Gillies, G. T. Remote thermometry with thermographic phosphors: instrumentation and applications, Rev. Sci. Instrum. **1997**, 68, 2615-2650.
- [14] Yap, S. V.; Ranson, R. M.; Cranton, W. M.; Koutsogeorgis, D. C.; Hix, G. B. Temperature dependent characteristics of La₂O₂S: Ln (Ln=Eu, Tb) with various Ln concentrations over 5-60 °C, J. Lumin. **2009**, 129, 416-422.
- [15] Fonger, H.; Struck, C. W. Eu³⁺ 5D quenching to the charge-transfer states in Y₂O₂S, La₂O₂S, and LaOCl, J. Chem. Phys. **1970**, 52, 6364-6366.

- [16] Uchiyama, S.; Kawai, N.; de Silva, A. P.; Iwai, K. Fluorescent polymeric AND logic gate with temperature and pH as inputs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3032-3033.
- [17] Uchiyama, S.; Matsumura, Y.; de Silva, A. P.; Iwai, K. Fluorescent molecular thermometers based on polymers showing temperature-induced phase transitions and labeled with polarity-responsive benzofurazans, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 5926-5935.
- [18] Imbusch, G. F.; Henderson, B. *Optical Spectroscopy of Inorganic solids*, London: Oxford Science Publications, **2006**.
- [19] Alden, M.; Omrane, A.; Richter, M.; Särner, G. Thermographic phosphors for thermometry: a survey of combustion applications, *Prog. Energ. Combust.* **2011**, 37, 422-461.
- [20] Brübach, J.; Pflitsch, C.; Dreizler, A.; Atakan, B. On surface temperature measurements with thermographic phosphors: A review, *Prog. Energy and Combust.* **2013**, 39, 37-60.
- [21] Cheng, L.; Wang, C.; Liu, Z. Up-conversion nanoparticles and their composite nanostructures for biomedical imaging and cancer therapy, *Nanoscale* **2013**, 5, 23-37.
- [22] Rai, V. K. Temperature sensors and optical sensors, *Appl. Phys. B* **2007**, 88, 297-303.
- [23] Wade, S. A. Temperature measurement using rare earth doped fibre fluorescence. Ph. D. Thesis, University Victoria, Australia, **2003**.
- [24] Haouari, M.; Maaoui, A.; Saad, N.; Bulou, A. Optical temperature sensing using green emissions of Er³⁺ doped fluoro-tellurite glass, *Sensors and Actuators A* **2017**, 261, 235-242.
- [25] Brites, C. D. S.; Lima, P. P.; Silva, N. J. O.; Millan, A.; Amaral, V. S.; Palacio, F.; Carlos, L. D. Thermometry at the nanoscale, *Nanoscale* **2012**, 4, 4799-4829.
- [26] Wang, Z.; Ananias, D.; Carné-Sánchez, A.; Brites, C. D. S.; Imaz, I.; MasPOCH, D.; Rocha, J.; Carlos, L. D. Lanthanide–Organic Framework Nanothermometers Prepared by Spray-Drying, *Advanced Functional Materials* **2015**, 25, 2824–2830.
- [27] Kim, B.; Nguyen, L. A.; Daddacha, W.; Hollenbaugh, J. A. Tight Interplay among SAMHD1 Protein Level, Cellular dNTP Levels, and HIV-1 Proviral DNA Synthesis Kinetics in Human Primary Monocyte-derived Macrophages, *JBC* **2012**, 287, 21570–21574.
- [28] Myles, P. C.; Cui, J. Using the Bland-Altman method to measure agreement with repeated measures, *BJA* **2002**, 99, 309–311.
- [29] Bartlett, J. W.; Frost, C. Reliability, repeatability and reproducibility: analysis of measurement errors in continuous variables, *ISUOG* **2008**, 31, 466–475.

- [30] Taylor, B. N.; Kuyatt, C. Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results 1994 edition, Semantic Scholar **1994**, 1297.
- [31] Quinn, T. J. Temperature, Elsevier Science, Academic Press, **2013**.
- [32] Fischer, J.; Gerasimov, S.; Hill, K. D.; Machin, G.; Moldover, M. R.; Pitre, L.; Steur, P.; Stock, M.; Tamura, O.; Ugur, H.; White, D. R.; Yang, I.; Zhang, J. Preparative Steps Towards the New Definition of the Kelvin in Terms of the Boltzmann Constant, Int. J. Thermophys. **2007**, 28, 1753–1765.
- [33] Fellmuth, B.; Fischer, J.; Machin, G.; Picard, S.; Steur, P. P. M.; Tamura, O.; White, D. R.; Yoon, H. The kelvin redefinition and its mise en pratique, Philos. Trans. R. Soc. **2016**, 374, 20150037.
- [34] Balabhadra, S.; Debasu, M. L.; Brites, C. D. S.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D. Upconverting Nanoparticles Working As Primary Thermometers In Different Media, J. Phys. Chem. C **2017**, 121, 13962.
- [35] Martinez, E. D.; Brites, C. D. S.; Carlos, L. D.; Garcia-Flores, A. F.; Urbano, R. R.; Rettori, C. Electrochromic Switch Devices Mixing Small- and Large-Sized Upconverting Nanocrystals, Adv. Funct. Mater. **2019**, 29, 1807758.
- [36] Balabhadra, S.; Debasu, M. L.; Brites, C. D.; Nunes, L. A.; Malta, O. L.; Rocha, J.; Bettinelli, M.; Carlos, L. D. Boosting the sensitivity of Nd³⁺-based luminescent nanothermometers, Nanoscale **2015**, 7, 17261–17267.
- [37] Carlson, M. T.; Khan, A.; Richardson, H. H. Local Temperature Determination of Optically Excited Nanoparticles and Nanodots, Nano Lett. **2011**, 11, 3, 1061–1069.
- [38] Debasu, M. L.; Ananias, D.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M.; Rocha, J.; Carlos, L. D. All-In-One Optical Heater-Thermometer Nanoplatform Operative From 300 to 2000 K Based on Er³⁺ Emission and Blackbody Radiation, Adv. Mater. **2013**, 25, 4868–4874.
- [39] Collins, S.; Baxter, G.; Wade, S.; Sun, T.; Grattan, K.; Zhang, Z.; Palmer, A. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation, J. Appl. Phys. **1998**, 84, 4649.
- [40] Shinn, M. D.; Sibley, W. A.; Drexhage, M. G.; Brown, R. N. Optical transitions of Er³⁺ ions in fluorozirconate glass, Phys. Rev. B **1983**, 27, 6635.
- [41] Brites, C. D. S.; Balabhadra, S.; Carlos, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry Adv. Optical Mater. **2018**, 1801239.

- [42] Pradal, N. Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure. Autre, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, **2012**.
- [43] National Aeronautics and Space Administration. science.nasa.gov http://science.nasa.gov/ems/09_visiblelight (accessed August 10, **2016**).
- [44] Kumari, P.; Manam, J. Influence of Dy³⁺ ions doping on structural and luminescent properties of GdVO₄, J. Mater Sci: Mater Electron **2016**, 27, 9437-9447.
- [45] Colorimetry, CIE Technical report No. 15.3, 3rd edition, **2004**.
- [46] Saha, S.; Das, S.; Ghorai, U. K.; Mazumder, N.; Ganguly, D.; Chattopadhyay, K. K. Controlling nonradiative transition centers in Eu³⁺ activated CaSnO₃ nano-phosphors through Na⁺ Co-doping: realization of ultrabright red emission along with higher thermal stability, J. Phys. Chem. C **2015**, 119, 16824–16835.

Chapitre 3 : Élaboration des vanadates de terre rare et dispositifs expérimentaux

3 Introduction.

Le troisième chapitre de la présente thèse est dédié aux techniques expérimentales employées pour élaborer et caractériser les échantillons de vanadate $GdVO_4$, YVO_4 et $Y_uGd_wVO_4$ que ce soient non-dopés, dopés, co-dopés ou bien tri-dopés Ln^{3+} . Dans une première partie, on va se préoccuper de l'élaboration de ces échantillons par la voie classique solide-solide. Puis dans une seconde partie, on présentera les techniques de caractérisations structurales, microscopiques et spectroscopiques utilisées dans cette étude : Ils s'agissent de la méthode de DRX sur poudre et de la spectroscopie vibrationnelle à savoir la spectroscopie d'absorption FT-IR pour la caractérisation structurale. La technique de caractérisation microscopique employée dans ce travail est l'ESEM. Alors que les propriétés optiques sont obtenues grâce à la spectroscopie de PL (PL, excitation de PL (PLE), PL dépendante de la température (PL(T))).

3.1 Synthèse des particules $GdVO_4$, YVO_4 et $Y_uGd_wVO_4$: protocole expérimentale.

Pour la synthèse des composés à base de vanadate de TR, qu'on a choisi de travailler avec lui dans cette thèse, on a référencié à la méthode précédée précédemment par Bae *et al.* dans la synthèse de $GdVO_4$ [1]. On a alors référencié à l'usage de la méthode traditionnelle solide-solide : "réaction chimique à l'état solide" qui a été effectué au sein du laboratoire **LPA de l'Université de Sfax**. Cette voie est facile à mettre en œuvre et permet d'obtenir le produit désiré en une seule étape.

3.1.1 Principe de la méthode solide-solide.

Cette technique classique de la réaction chimique à l'état solide consiste à faire réagir à l'état solide par diffusion à très haute température et pendant plusieurs heures sous flux ou non, des réactifs indispensables à la formation de la phase désirée. Cette méthode a l'avantage d'être facile, simple et rapide à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel. Cependant, les températures de la réaction relativement élevées pour obtenir une phase pure et bien cristallisée entraînent généralement des morphologies hétérogènes et de gros grains ; phase pas toujours pure.

Le principe d'une réaction dans l'état solide est de chauffer graduellement les réactifs jusqu'à une température imminente de la température de fusion la plus basse, afin qu'ils réagissent le mieux possible tout en restant à l'état solide. Les précurseurs utilisés sont pesés dans les proportions stœchiométriques, puis ils sont soigneusement mélangés en milieu sec ou encore en milieu alcoolique et broyés dans un mortier d'agate.

Les produits de départ sont broyés à la main pendant plusieurs minutes pour favoriser l'homogénéité du mélange le plus possible. La poudre obtenue est portée dans un creuset à une température peu élevée dans le but d'amorcer la réaction et d'effectuer le « dégazage des poudres ». Le produit obtenu est à nouveau broyé manuellement. Puis, il est pressé sous forme de pastille et fritté à haute température pendant plusieurs heures. Les creusets dans lesquels on a mis la poudre soit pour le chamottage soit pour le frittage sont choisis suivant la température du traitement thermique de la poudre.

3.1.2 Précurseurs.

Dans cette thèse, on est concerné de synthétiser les matrices non dopées, dopées, co-dopées et tri-dopées suivantes : GdVO_4 , YVO_4 , $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$, $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4 : \text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ et $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}-\text{Eu}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$. De ce fait, les précurseurs nécessaires pour la préparation de ces composés sont l'ammonium méthavanadate (NH_4VO_3) qui est de pureté 98 % et les oxydes de TR (TR_2O_3); Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 et Eu_2O_3 ; qui sont tous de pureté 99.9 %. Tous ces produits utilisés pour la synthèse de ces derniers composés ont été achetés de **SIGMA-ALDRICH**.

3.1.3 Protocole.

On a synthétisé les composés GdVO_4 , YVO_4 et $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$ non dopés et dopés Ln^{3+} par la méthode classique de la réaction chimique à l'état solide. Les étapes de la synthèse de ces composés sont éclairées dans la **Figure 3.1 (a)** tant que l'organigramme qui les récapitule est présenté dans la **Figure 3.1 (b)**. Ces étapes de préparation peuvent être décrites comme suit :

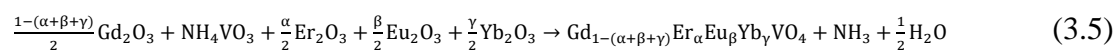
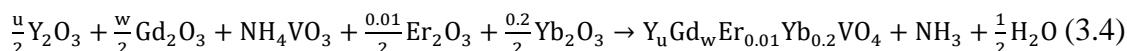
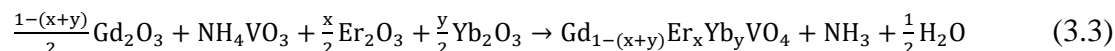
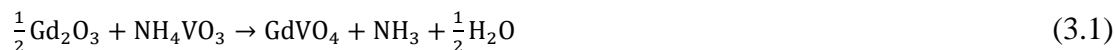
3.1.3.1 Pesée et broyage.

On a préparé les deux matrices non dopées $GdVO_4$ et YVO_4 par la voie solide-solide, ainsi que trois séries de vanadate de TR dopées aux ions Ln^{3+} qui sont notamment :

- ◆ $GdVO_4$: x at. % Er^{3+} , y at.% Yb^{3+}
avec: (x, y) = (2, 0), (1, 8), (2, 8), (1, 20) ;
- ◆ $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+}
avec: (u, w) = (0, 1), (0.29, 0.5), (0.395, 0.395), (0.5, 0.29), (1, 0) ;
- ◆ $GdVO_4$: α at. % Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , γ at.% Yb^{3+}
avec (α , β , γ) = (1, 1, 20), (1, 2, 20), (1, 3, 20), (1, 6, 20).

où x et y sont, respectivement, les substitutions atomiques des ions Gd^{3+} par les ions Er^{3+} et Yb^{3+} ; α , β et γ sont ainsi les substitutions atomiques des ions Gd^{3+} mais, respectivement, par les ions Er^{3+} , Eu^{3+} et Yb^{3+} ; u et w représentent, respectivement, les concentrations atomiques des ions Gd^{3+} et Y^{3+} contenues dans la matrice vanadate de TR après substitutions atomiques de 1 at.% par les ions Er^{3+} et de 20 at.% par les ions Yb^{3+} .

Pour chaque échantillon, on a préparé une masse de 1 g de celui-ci en substituant l'oxyde du Gadolinium Gd_2O_3 et/ou bien l'oxyde d'Ytterium Y_2O_3 par les proportions souhaitées en oxydes de Ln désirés. Les réactions chimiques de la synthèse des composés $GdVO_4$, YVO_4 , $GdVO_4$: x at. % Er^{3+} , y at.% Yb^{3+} , $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} et $GdVO_4$: α at. % Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , γ at.% Yb^{3+} obéissent, respectivement, aux réactions suivantes :



Après pesées, les réactifs sont mélangés dans des proportions stœchiométriques et broyés manuellement pendant 30 minutes en milieu sec dans un mortier en agate pour assurer l'homogénéité du mélange obtenu.

3.1.3.2 Chamottage.

La poudre obtenue est portée dans un creuset à une température de 473 K pendant 4 heures dans une étuve. Au cours de ce traitement thermique préliminaire, il y a dégagement de NH_3 et H_2O . Cette étape est nécessaire pour décomposer les composants volatils (NH_3 et H_2O) et pour amorcer la réaction. Le chamottage évite alors le dégagement de ces gaz de décomposition au cours du frittage. En effet, il empêche une influence défavorable sur la microstructure du composé.

3.1.3.3 Broyage et mise en forme.

Le produit obtenu est broyé à nouveau pendant 2 heures pour diminuer la taille de ses grains et pour limiter le plus possible la porosité intra-granulaire. Ensuite, la poudre est pressée sous forme de pastille par une impression assez importante pour favoriser les mécanismes d'évaporation, de condensation et dissolution, de cristallisation et de diffusion lors de la réaction à l'état solide.

3.1.3.4 Frittage.

La poudre obtenue après mise en forme est alors prête pour un dernier traitement thermique, que l'on appelle frittage, à 1173 K pendant 6 heures dans un four à moufle.

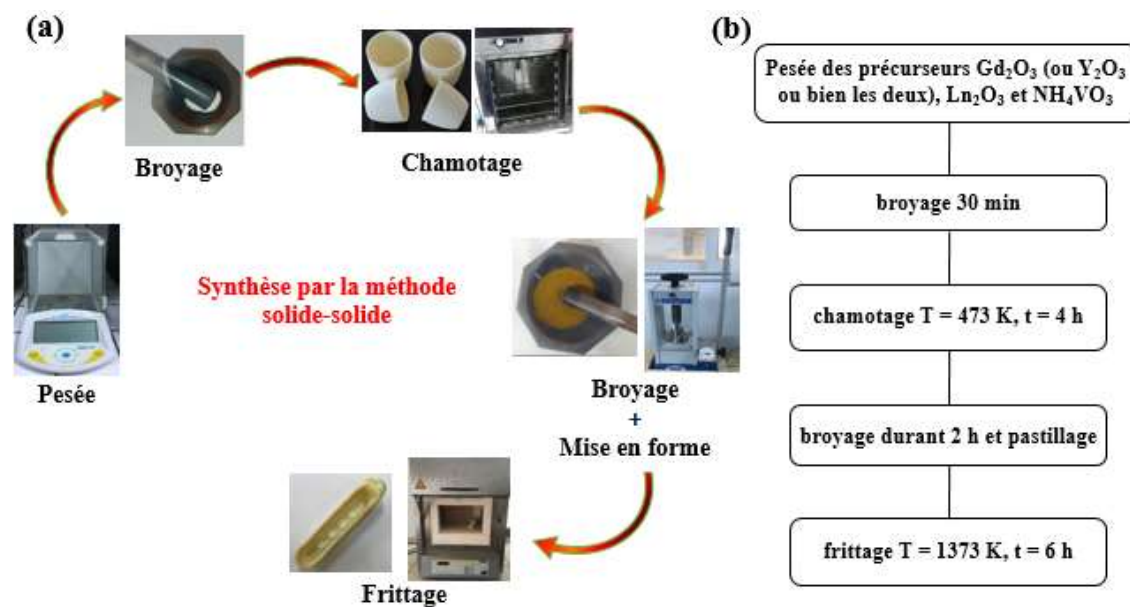


Figure 3.1. (a) Étapes de la synthèse par la méthode solide-solide. (b) Organigramme récapitulant les étapes de préparation des microparticules de $GdVO_4$, YVO_4 , $GdVO_4 : x\text{ at. \% Er}^{3+}$, $y\text{ at. \% Yb}^{3+}$, $Y_uGd_wVO_4 : 1\text{ at. \% Er}^{3+}$, 20 at. \% Yb^{3+} et $GdVO_4 : \alpha\text{ at. \% Er}^{3+}$, $\beta\text{ at. \% Eu}^{3+}$, $\gamma\text{ at. \% Yb}^{3+}$ par la méthode de la réaction chimique à l'état solide.

3.2 Techniques de caractérisation.

Dans cette partie, on va exposer les techniques de caractérisation structurale, microscopique et optique qu'on a employé pour la caractérisation des échantillons vanadates préparés par la méthode classique solide-solide, dans cette thèse.

3.2.1 Caractérisation structurale fine et vibrationnelle.

Dans la suite de ce chapitre, on va présenter les diverses techniques de caractérisations structurales qu'on a utilisé à savoir la méthode de DRX sur poudre et la spectroscopie d'absorption FT-IR. Pour chaque méthode, le principe théorique et le dispositif expérimental utilisé pour l'étude des échantillons élaborés seront présentés.

3.2.1.1 Diffraction des rayons X sur poudre.

La DRX est une méthode non destructive, très puissante et indirecte. Elle assure diverses prestations, notamment la caractérisation de la structure des matériaux. En effet, elle permet de déterminer la structure du matériau étudié, de calculer les paramètres de la maille

(a, b et c) désignant la dimension d'une maille élémentaire ainsi que les angles α , β et γ et d'accéder aux tailles des cristallites. Elle est une méthode efficace pour vérifier la pureté de la poudre préparée et pour identifier d'éventuelles autres phases présentes dans le composé.

Principe :

Le principe de cette technique s'appuie sur la DRX monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié. Dans cette méthode, l'échantillon à caractériser est utilisé sous la forme de poudre. Il est déposé sur un porte-échantillon en verre qui est placé à l'extrémité d'une tête goniométrique intercalée sur le trajet d'un faisceau de RX monochromatique de longueur d'onde λ . Lorsque ce faisceau de rayons X monochromatique éclaire la substance préparée à étudier, alors on a interaction entre ce rayonnement et le nuage électronique des atomes. De ce fait, chaque famille de plans réticulaires (hkl) d'une telle cristallite vérifiant la relation de Bragg peut donner un faisceau diffracté à condition que le facteur de structure $F(hkl)$ soit non nul. Le spectre de diffraction est fondé sur la condition de diffraction de Bragg qui est la base féconde de toute la cristallographie [2] (**Figure 3.2**).

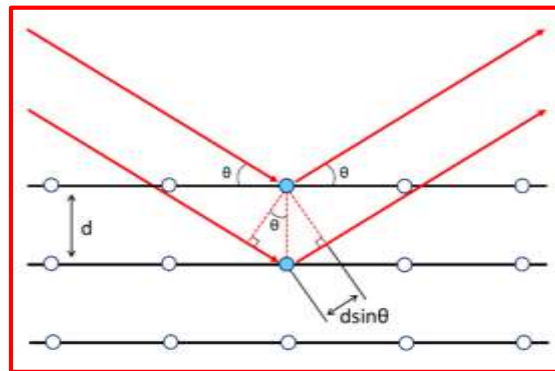


Figure 3.2. Schéma de diffraction de Bragg. Tiré de [3]

La condition de diffraction de Bragg a pour expression [4] :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.6)$$

avec d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller ($h k l$), θ représente l'angle d'incidence λ : représente la longueur d'onde des rayons X, et n représente l'ordre de diffraction.

Pour augmenter les virtualités de cas propices à l'incidence de Bragg pour les différents plans réticulaires de chaque cristallite, l'échantillon est attisé d'un mouvement de

rotation suivant son axe. Une même famille de plans réticulaires a des fortes chances de se présenter sous toutes les orientations plausibles par rapport au faisceau incident, grâce au grand nombre de grains de poudre atteints concurremment par les rayons X. Une même famille de plans peut se figurer plusieurs fois pour un très grand nombre des grains mais sous des angles de réflexion de Bragg (θ) différentes. On observe alors, une diffusion élastique intense dans des directions privilégiées discrètes répartie sur les génératrices d'un cône de révolution, ayant pour axe le faisceau incident et pour demi-angle au sommet $2(\theta)$ [2].

Dispositif expérimental :

La structure cristalline des poudres préparées a été étudiée en enregistrant leurs diagrammes de DRX sur poudre à l'aide d'un diffractomètre **Bruker AXS D-8 Advance** équipé d'un faisceau incident parallèle (miroir de **Göbel**), un goniomètre vertical θ - θ , platine motorisée XYZ et un détecteur de point. La source de rayons X à anticathode de cuivre Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) utilisée pour éclairer l'échantillon à analyser a été opérée à 40 kV et 40 mA.

L'image réelle du diffractomètre sur poudre utilisé dans ce mémoire est rapportée dans la **Figure 3.3**.

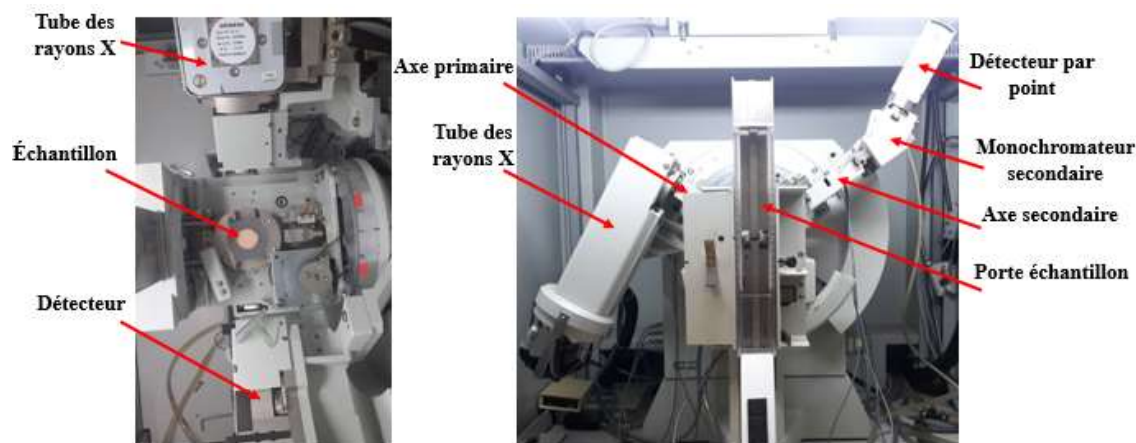


Figure 3.3. Diffractomètre RX sur poudre de type **Bruker AXS D-8 Advance** utilisé dans cette thèse.

Les poudres GdVO_4 , YVO_4 , $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$, $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ et $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ sont caractérisées par DRX sur poudre en utilisant

l'équipement installé au **Servei de Recursos Científics i Tècnics de l'Universitat Rovira i Virgili**.

Après enregistrement des diffractogrammes de DRX des échantillons élaborés, leurs pics de diffractions ont été identifiés par comparaison avec les modèles standards de comparaison, données JCPDS, carte PDF n° 017-0260 et carte PDF n° 082-1968 correspondant respectivement aux $GdVO_4$ [5] et YVO_4 [6].

3.2.1.2 Spectroscopie d'absorption infra-rouge à transformée de Fourier.

L'« infra » est un nom latinisé qui signifie « plus bas » et l'IR est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge. L'absorption IR est expliquée par une interaction matière-rayonnement qui est définie comme l'interaction entre le champ électrique de la radiation avec un dipôle permanent de la molécule. L'absorption de cette radiation par la matière est poursuivie par sa transformation en énergie de vibration ou de rotation (variation du moment dipolaire).

La spectroscopie d'absorption IR permet de déterminer les groupements fonctionnels dans les molécules et de sonder les différents modes de vibration des liaisons chimiques entre les atomes d'un matériau donné. Elle peut apporter ainsi des informations sur la composition d'une substance et les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. La plupart des fréquences des vibrations moléculaires ou des liaisons chimiques correspondent au domaine IR du rayonnement électromagnétique, ce qui souscrit que le spectre IR est une véritable carte d'identité immensément riche en informations.

Principe :

Les vibrations des liaisons chimiques au sein d'un matériau se font aux différentes fréquences bien déterminées et dépendent à la fois de la nature de leurs liaisons et de leur environnement. Selon la géométrie de l'entité chimique et en particulier de sa symétrie ainsi que la symétrie de la vibration elle-même, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption.

En toute rigueur, la spectroscopie d'absorption IR recense sur l'étude de l'interaction matière-rayonnement électromagnétique. De ce fait, son principe est un domaine

expérimental examinant l'absorption et l'émission d'ondes électromagnétiques par les atomes ou les molécules. En effet, le matériau à analyser est traversé par un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde excitatrice est située dans le domaine IR qui correspond au domaine d'énergie de vibration des liaisons chimiques au sein d'un matériau.

Un spectromètre FT-IR va envoyer ce rayonnement IR sur l'échantillon et effectuer la mesure de l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source. Cette absorption résulte de l'attribution d'un mouvement de vibration à la molécule qui passe d'un niveau d'énergie fondamentale à un autre excité ou bien aux liaisons chimiques existantes. Elle n'est possible que si la fréquence du champ électromagnétique associée au rayonnement incident et celle propre d'un des modes de vibration d'une molécule ou des liaisons chimiques au sein de l'échantillon coïncident (**Figure 3.4**).



Figure 3.4. Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.

En étudiant des cristaux, toutes vibrations apparentes par spectroscopie IR sont assignées à des liaisons ou à des entités cristallines existantes au sein du cristal étudié. S'il y a des molécules ou des groupes organiques attachés à la surface du cristal, la spectroscopie IR permet aussi de les identifier et dans ce cas les règles de sélection de cette spectroscopie stipulent que les seules vibrations actives en IR sont celles qui impliquent un changement du moment dipolaire de la molécule. En effet, l'analyse spectrale du faisceau transmis permet d'observer les bandes d'absorption correspondant à une vibration ou à une combinaison de vibrations pour une longueur d'onde donnée. Chaque type de liaison ou de groupement vibre dans des domaines de longueur d'onde qui sont bien définies selon le mode de vibration.

Dispositif expérimental :

Les spectres d'absorption IR des différents échantillons élaborés à caractériser sont enregistrés sur un spectromètre « **PERKIN-ELMER-983 G** ». Le spectre s'étale sur un domaine allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres d'absorption IR est la transmission $T = I / I_0$ (I : intensité incidente et I_0 : intensité transmise par l'échantillon) alors que celle placée en abscisse est le nombre d'onde $\nu = 1 / \lambda$ exprimé en cm^{-1} . Tous les spectres FT-IR, dans cette thèse, ont été enregistrés avec une résolution de 0.5 cm^{-1} .

L'image réelle du spectromètre FT-IR utilisé dans ce mémoire est rapportée dans la **Figure 3.5**.



Figure 3.5. Spectromètre FT-IR de type **PERKIN-ELMER-983 G** utilisé dans cette thèse.

Les cristaux de GdVO_4 , YVO_4 , $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$, $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ et $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Eu}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ sont caractérisées par spectromètre FT-IR en utilisant l'équipement installé au laboratoire **LPA de l'Université de Sfax**.

3.2.2 Caractérisation microscopique par microscopie électronique à balayage environnemental.

Pour observer la surface de l'échantillon, avec une résolution élevée, et pour avoir une information sur la morphologie des particules, on peut utiliser que ce soit la microscopie électronique à balayage (l'acronyme qui lui correspond en anglais est : SEM) ou bien la ESEM. Dans cette littérature, on a recours à l'usage de la ESEM qui est fécondée sur le même

principe que de la SEM, qui sera présenté par la suite, mais tout avec une particularité qui se rattache à l'utilisation des plusieurs ouvertures de limitation de pression (l'acronyme qui lui correspond en anglais est : PLAs) qui séparent la chambre de l'échantillon de la colonne d'électrons.

Principe :

La base féconde du principe de l'ESEM c'est qu'elle génère un faisceau d'électrons incidents dans une colonne d'électrons au-dessus de la chambre d'échantillon qui contienne une basse pression de gaz et qui est séparée de la colonne à l'aide des PLAs.

Tel qu'un potentiel électrique positif est appliqué à l'anode, alors le filament (cathode) sera chauffé par les faisceaux d'électrons produits. Ce potentiel accélère les électrons dans la colonne. À l'intérieur de la colonne, les électrons sont focalisés dans un petit faisceau par une série de lentilles électromagnétiques (bobines de balayage situées à l'extrémité de la colonne) et ils sont dirigés vers le point souhaité de la surface de l'échantillon pour le visualiser. Le faisceau d'électrons est balayé sur la surface de l'échantillon pour obtenir l'image finale et les électrons de différents types émis par l'échantillon sont détectés pour chaque position par un détecteur d'électrons [7].

Les électrons primaires du faisceau d'électrons incident sont des électrons d'énergie trop élevée. Lors de leur traverse de la phase gazeuse, ils interagissent avec les molécules de gaz en produisant des ions et des électrons additionnels. Ces ions et ces électrons additionnels vont amplifier le signal des électrons secondaires (fournissant des informations topographiques de l'échantillon) qui sera créé à la surface de l'échantillon. Lorsque ce faisceau d'électrons incident interagissent avec la surface de l'échantillon, il libère des électrons secondaires (ces sont des électrons de plus basse énergie résultant d'une diffusion inélastique) qui seront, par la suite, interagis avec la phase gazeuse en produisant des électrons secondaires supplémentaires [8].

Dispositif expérimental :

Un **ESEM FEI QUANTA 600** couplé à un système de microanalyse **Oxford Inca 3.0** a été utilisé pour étudier la morphologie des cristaux obtenus dans ce travail.

Pour créer une image ESEM, le faisceau d'électrons incident est balayé sur la surface de l'échantillon. Les électrons émis sont détectés pour chaque position dans la zone balayée par un détecteur d'électrons. L'intensité du signal d'électrons émis est affichée en tant que luminosité sur un tube à rayons cathodiques (CRT). En synchronisant le balayage du tube cathodique sur celui du balayage du faisceau d'électrons incident, l'affichage du tube cathodique représente la morphologie de la surface de l'échantillon balayée par le faisceau. Le grossissement de l'image du tube cathodique est le rapport entre la taille d'affichage de l'image et la zone d'échantillonnage balayée par le faisceau d'électrons [9].

Un schéma représentatif ainsi qu'une image réelle de l'équipement ESEM utilisé dans cette thèse sont présentés à la **Figure 3.6**.

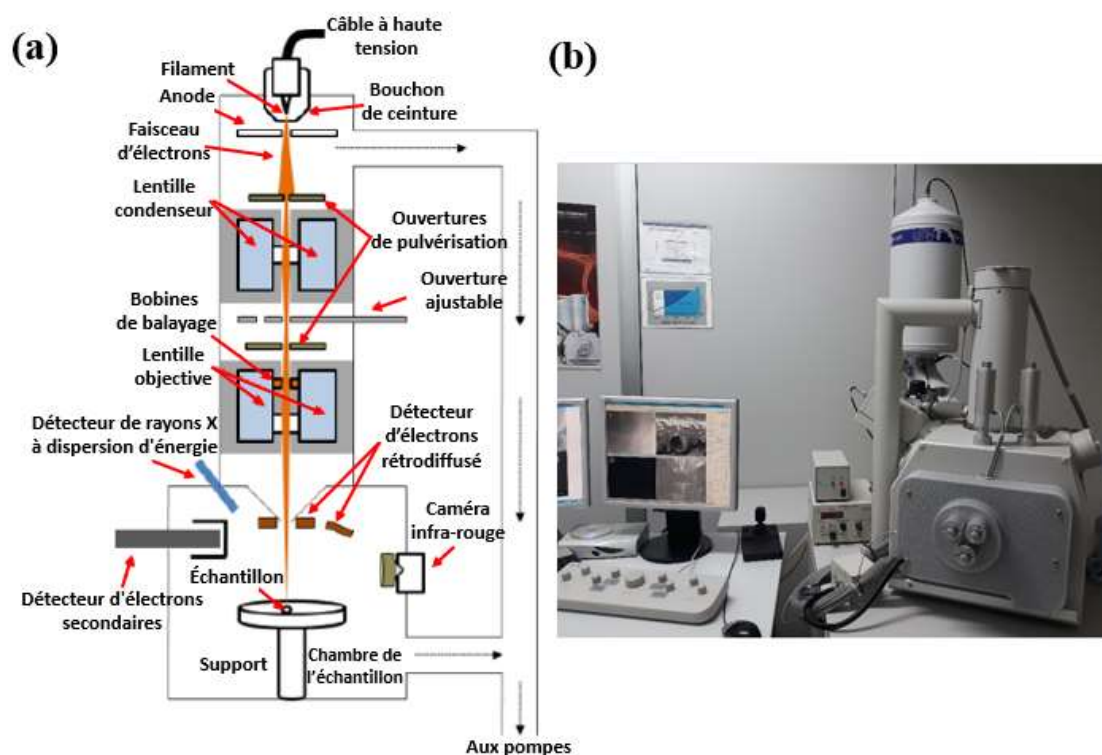


Figure 3.6. Système ESEM de type **FEI QUANTA 600** : (a) Schéma représentatif tiré de [10] et (b) Image réelle de ce système utilisé dans cette thèse.

Les poudres de vanadate de TR synthétisées sont analysées par le système ESEM disposé au **Servei de Recursos Científics i Tècnics de l'Universitat Rovira i Virgili**.

3.2.3 Caractérisation spectroscopique.

On appelle luminescence, tous processus de désexcitation produite par une émission spontanée des photons. Globalement, la PL englobe les deux processus de l'excitation par des photons et de leur émission. On peut avoir deux formes distinctes de PL qui sont la phosphorescence caractérisée par une durée de vie longue (10^{-3} s) et la fluorescence caractérisée par une durée de vie courte (10^{-8} s) [11].

L'absorption de la lumière dans le domaine d'UV, Vis ou IR de la part d'une substance est escortée par des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules provoquées par l'énergie absorbée, d'où le passage d'un ou plusieurs électrons d'un niveau d'énergie vers un autre niveau d'énergie plus supérieure a eu lieu. Les électrons en état excité seront ensuite émis sous forme de luminescence (produite par l'émission spontanée des photons) ou bien des relaxations multi-phonons. La caractérisation spectroscopique est un outil très important pour conférer certaines propriétés optiques à l'échantillon étudié. On peut différencier entre deux types de méthodes optiques que l'on a utilisées dans ce travail : l'une se rattache à l'étude de la réponse optique de l'échantillon à une excitation ou à une émission où on focalisera notre attention sur la spectroscopie de PL et l'autre se rattache à l'analyse des propriétés optiques dépendantes de la température de l'échantillon où on abordera aux mesures de PL(T).

Dans cette section, on va présenter les principes des techniques de spectroscopie optique qui sont la PL, la PLE et la PL(T). Ainsi que les dispositifs expérimentaux, utilisés pour performer ces mesures, seront présentés.

3.2.3.1 Spectroscopie de photoluminescence continue.

Pour un milieu absorbant des photons, pour en réémettre d'autres à des fréquences différentes correspond le mécanisme de PL. La PL est un processus de spectroscopie optique puissante et non destructive permettant de caractériser les matériaux versatiles en étudiant leur structure électronique. Elle s'agit d'un processus d'émission spontanée de la lumière qui peut être collectée et analysée spectralement, temporellement ou spatialement dans la pratique et permet principalement de parvenir aux informations liées aux niveaux d'énergie les plus bas du matériau. Elle permet l'étude de la configuration des bandes d'énergies de

même que leurs niveaux d'impuretés, d'où vient son intérêt pour l'analyse des échantillons élaborés dans cette thèse.

Principe :

Le principe de la spectroscopie de PL est basé sur l'étude de l'émission des photons d'un échantillon suite à une excitation citée par une radiation généralement monochromatique en se servant d'un système de détection performant tel qu'en toute généralité l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation au cas d'émission Stokes (**Figure 3.7**).

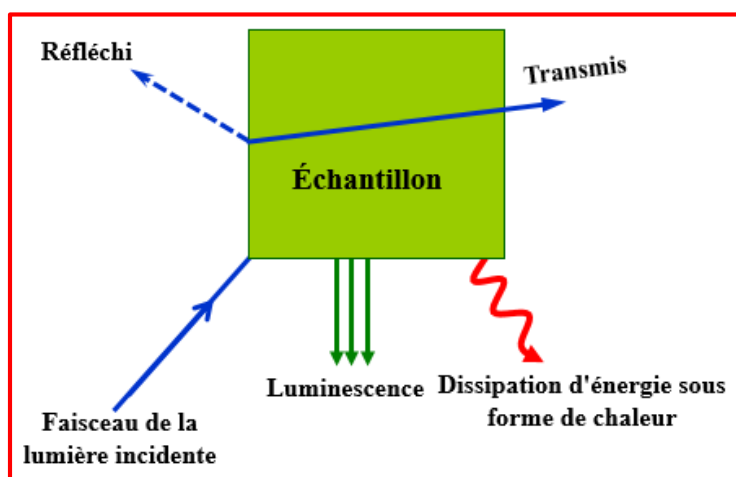


Figure 3.7. Principe de la photoluminescence.

En effet, les électrons d'un échantillon préparé à analyser sont excités par un rayonnement expédié d'une lampe (ou bien une source laser) couplée avec un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde désirée. Alors, l'échantillon va émettre une lumière qui sera collectée et détectée à l'aide d'un collimateur. Puis, elle est focalisée à l'entrée d'un spectromètre muni d'un photomultiplicateur capable de détecter les photons de la lumière émise. Ce photomultiplicateur est connecté à un ordinateur permettant d'enregistrer le spectre de PL (**Figure 3.8**).

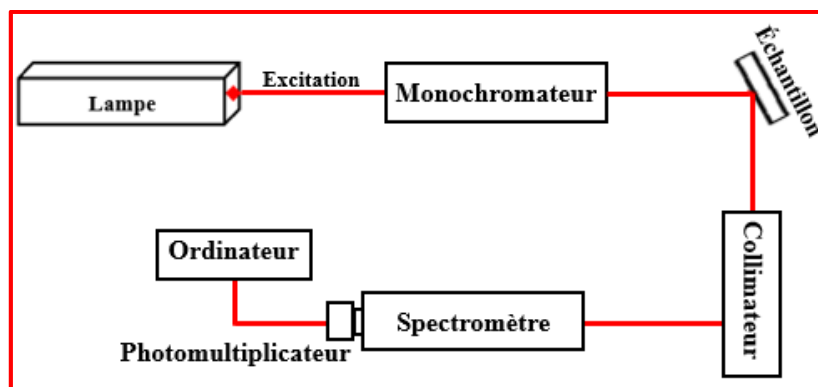


Figure 3.8. Schéma de principe de la photoluminescence.

En PL continue l'excitation de l'échantillon se fait par une longueur d'onde fixe et la mesure de l'intensité de PL se fait au gré de l'évolution de la longueur d'onde d'émission.

Dispositif expérimental :

Les spectres de PL Stokes ont été mesurés à température ambiante en utilisant un équipement modulaire scientifique de modèle **Fluoromax 4 P Horiba** avec une source d'excitation de lampe à arc de Xénon d'onde entretenue de 150 W, une conception de **Czerny-Turner** avec des grilles plates pour la mise au point d'optimisation à toutes les longueurs d'ondes et un monochromateur de lumière égarée minimale. Les deux grilles utilisées sont de 1200 groove / mm : l'une blazé à 330 nm utilisée pour l'excitation et l'autre à 500 nm utilisée pour l'émission. Le photomultiplicateur est de type **R928P**. La détection d'émission est assurée par un détecteur couvrant le spectre allant de 200 nm à 870 nm. Le dispositif utilisé est représenté à la **Figure 3.9**.

Cet équipement à été utilisé pour enregistrer tous les spectres PL d'émission Stokes présentés dans le septième chapitre de cette thèse. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons préparés sous forme de pastille dont l'épaisseur de tous les échantillons est de 1.8 mm.



Figure 3.9. Image du dispositif **Fluoromax 4 P Horiba**.

Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer ces dernières mesures est installé au laboratoire **LPA de l'Université de Sfax**.

3.2.3.2 Spectroscopie d'excitation de photoluminescence.

Principe :

Conformément au principe de la PL, la PLE consiste à détecter l'intensité de PL de l'échantillon correspondant à une longueur d'onde fixe (longueur d'onde d'émission) pour différentes valeurs de la longueur d'onde excitatrice dont elle est provenue d'une source polychromatique. Elle permet de sonder les mécanismes d'absorption et d'excitation donnant lieu à la luminescence de l'échantillon. Plus profondément, elle permet de sonder les niveaux excités de l'échantillon étudié en engendrant des transitions directes de l'état fondamental vers un des niveaux excités. Ce processus met en évidence les mécanismes d'excitation indirecte pouvant avoir lieu dans certains matériaux. Les expériences de PLE consistent à acquérir l'intensité de PL en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Dispositif expérimental :

Les mesures de PLE des échantillons élaborés dans cette thèse ont été enregistrées par le même dispositif expérimental installé au laboratoire **LPA de l'Université de Sfax**, décrit précédemment, qui a été utilisé pour enregistrer leurs spectres de PL.

Dans le chapitre 4, la mesure de PLE a été effectuée sur une pastille de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ d'épaisseur 1.8 mm. Alors que, dans le chapitre 7, les mesures de PLE ont été effectuées sur les mêmes pastilles, d'épaisseur 1.8 mm, utilisées pour les mesures de PL d'émission Stokes

Grâce à ces différentes techniques de spectroscopie de PL (PL continue et PLE) on peut appréhender aux propriétés optiques de l'échantillon étudié. L'intensité de PL est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons.

3.2.3.3 Spectroscopie de photoluminescence dépendante de la température.

Dans cette littérature, les mesures de PL(T) ont été effectuées en utilisant deux différents équipements de mesure : L'un pour l'excitation dans l'UV qui est installé au laboratoire de recherche **LPA de l'Université de Sfax** et l'autre pour l'excitation dans l'IR qui est disposé au laboratoire **FiCMA-FiCNA de l'Université Rovira i Virgili**.

♦ Émissions Stokes dépendantes de la température :

Les spectres d'émission Stokes (une excitation de courte longueur d'onde a été convertie en une émission à longue longueur d'onde) dépendante de la température ont été enregistrés à l'aide du spectromètre **JOBIN YVON HR 320** équipé d'une lampe à Xénon émettant à 375 nm comme source d'excitation de puissance 70 mW. La température de l'échantillon peut être contrôlée dans le domaine allant de 20 K à 450 K pour le dispositif expérimental qu'on a utilisé pour ce type des mesures, à l'aide d'un cryostat à cycle fermé d'Hélium et d'un contrôleur de température **Lake Shore 321**. L'image réelle de l'équipement utilisé est éclairée dans la **Figure 3.10**.



Figure 3.10. Photo du microscope **JOBIN YVON HR 320** disponible à l'**Université de Sfax**.

Les mesures de PL(T) Stokes ont été effectuées sur des échantillons compressés sous forme de pastille dont l'épaisseur de tous les échantillons élaborés pour cette mesure est la même de 1.8 mm. En outre, les mesures de PL d'émission Stokes à température ambiante rapportées dans le quatrième chapitre de cette thèse ont été réalisées par ce dernier montage décrit-en ci-dessus sur des pastilles d'épaisseur 1.8 mm.

◆ **Émissions anti-Stokes dépendantes de la température :**

Les spectres d'émission anti-Stokes (une excitation de longue longueur d'onde a été convertie en une émission à courte longueur d'onde) dépendante de la température des échantillons étudiés dans ce travail ont été acquis à l'aide d'un microscope à luminescence sur mesure. L'excitation a été réalisée avec une diode laser **Apollo Instruments Inc.** émettant à 980 nm et de puissance réglable. Un objectif de microscope **M Plan Apo NIR** avec un grossissement de 20x et une ouverture numérique de 0.40 a été utilisé pour focaliser le faisceau laser sur l'échantillon. L'émission a été collectée par le même objectif de microscope et envoyée à un analyseur de spectroscopie optique (OSA) **Yokogawa AQ6373** (350-1200 nm) pour être enregistrée. Dans ce cas, la température de l'échantillon a été contrôlée à l'aide d'une Platine chauffante **Linkam THMS 600**. L'image représentative de l'équipement utilisé est éclairée dans la **Figure 3.11**.

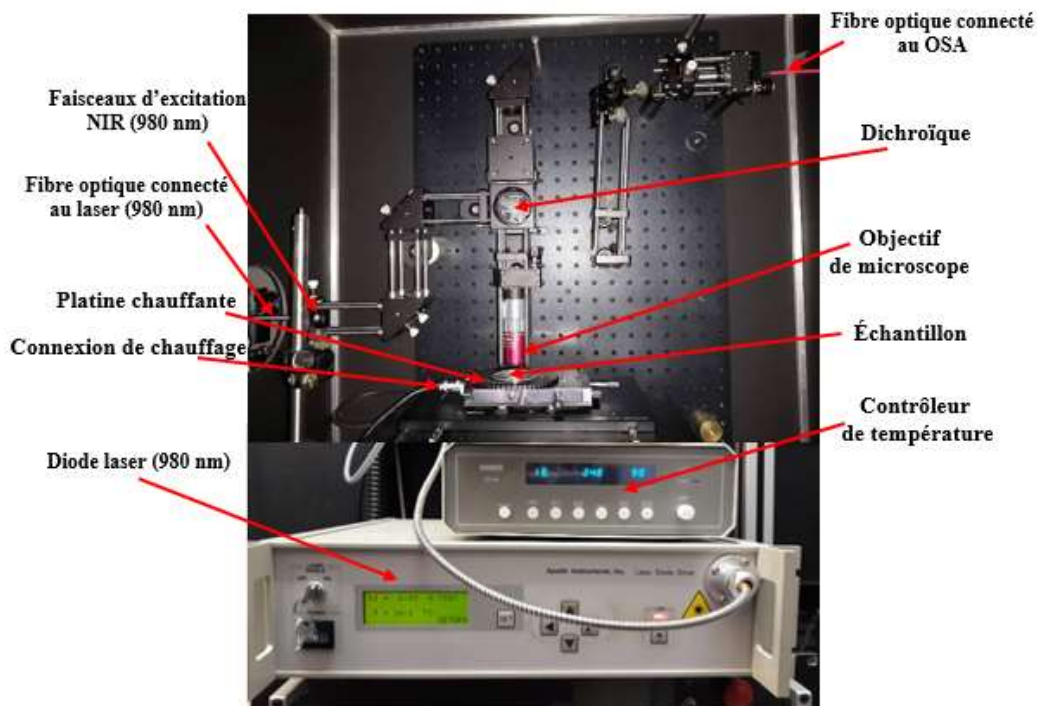


Figure 3.11. Photo du microscope à luminescence sur mesure disponible à l'**Université Rovira i Virgili**.

Les mesures de PL(T) anti-Stokes ont été menées sur des échantillons préparés sous forme de poudre. En outre, dans tous les chapitres de cette thèse, les mesures de PL d'émission anti-Stokes à température ambiante ont été réalisées par ce dernier montage décrit en ci-dessus sur des poudres. Sauf que celles rapportées dans le septième chapitre ont été réalisées par le même montage utilisé pour l'enregistrement de PL(T) Stokes mais tout en excitant avec une diode laser émettant à 980 nm et en utilisant des pastilles d'épaisseur 1.8 mm.

Références.

- [1] Bae, J. S.; Park, S. S.; Hong, T. E.; Kim, J. P.; Yoon, J. H.; Jeong, E. D.; Won, M. S.; Jeong, J. H. Optical and surface analysis of lithium incorporated GdVO₄: Eu³⁺ phosphor powders, *Current Applied Physics* **2009**, 9, S241–S244.
- [2] Phillips, D. William Lawrence Bragg. 31 March 1890 – 1 July 1971. *Biogr. Mems Fell. R. Soc.* **1979**, 25, 74-143.
- [3] Menu-Bouaouich, L. Biophysicochimie cellulaire et moléculaire <http://player.slideplayer.fr/41/11285391/data/images/img41.jpg> (consulté le 11 août **2018**).
- [4] Werner, P. E. *Zeitschrift fur Kristallographie*, **1964**, 120, 375.
- [5] Nikolić, M. G.; Jovanović, D. J.; Dramićanin, M. D. Temperature dependence of emission and lifetime in Eu³⁺- and Dy³⁺-doped GdVO₄, *Applied Optics* **2013**, 52, 1716–1724.
- [6] Hingwe, V. S.; Koparkar, K. A.; Bajaj, N. S.; Omanwar, S. K. Optical properties of one dimensional hybrid PVA/YVO₄: Eu³⁺ nanofibers synthesized by Electrospinning, *Optik* **2017**, 140, 211-215.
- [7] Amelinckx, S.; van Dyck, D.; van Landuyt, J.; van Tendeloo, G. *Electron microscopy: principles and fundamentals* (Weinheim: Wiley), **1997**.
- [8] Love, G.; Nicholson, W. A. P.; Armigliato, A. *Modern developments and applications in microbeam analysis* (New Delhi: Springer-Verlag), **1998**.
- [9] Handbook of Analytical Methods for Materials, http://www.cientificosaficionados.com/microscopio/MICROSCOPIO%20ELECTRONICO_archivos/hamm72d.pdf (Accessed, 27 October **2012**).
- [10] Savchuk, O. A. *Development of new materials and techniques for luminescence nanothermometry and photothermal conversion*, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, **2016**.
- [11] Sole, J. G.; Bausa, L. E.; Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (West Sussex: John Wiley and Sons), **2005**.

**Chapitre 4 : Performances optiques dépendantes
d'excitations Stokes et anti-Stokes pour les
thermomètres luminescents à base de GdVO_4 :
 $\text{Er}^{3+}/\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$**

4 Introduction.

L'Erbium trivalent Er^{3+} est l'un des ions le plus approprié pour la thermométrie de luminescence dans le Vis. Il exhibe deux bandes d'émission verte intenses issues des deux TCLs ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$ qui peuvent être peuplés que ce soit par un processus Stokes ou par celle anti-Stokes [1,2]. L' Er^{3+} peut également être sensibilisé par un autre ion ; Yb^{3+} ; couramment utilisé en vue de sa grande section efficace d'absorption aux alentours de 980 nm et de l'efficacité de TE résonnant entre l' Yb^{3+} et l' Er^{3+} [1-6].

L'aptitude thermométrique de l'ion Er^{3+} dépende forcément et primordialement de la matrice hôte [1,2,7,8]. Par conséquent, trouver une hôte de l' Er^{3+} et de l' Er^{3+} - Yb^{3+} appropriée est l'une des clés permettant d'obtenir une bonne sensibilité thermique. De ce perspective, les composés ABO_4 de type scheelite sont des hôtes prometteurs pour l'étude de la température des hôtes dopés à l' Er^{3+} et celles co-dopés à l' Er^{3+} et à l' Yb^{3+} en utilisant la technique du FIR puisqu'ils ont une énergie des phonons faible et une conductivité thermique relativement élevée [3,9-11]. Parmi ces composés, l'orthovanadate de Gadolinium (GdVO_4) a été étudié pour des applications de détection de température telle qu'il a montré une sensibilité thermique élevée [3,12].

Jusqu'à présent, les rapports les plus vifs et récents dans le domaine de la thermométrie de luminescence sont principalement concentrés sur l'obtention d'une détection très précise ou sur le développement des systèmes intégrés multifonctionnels micro- ou nanométriques opérés soit sous le processus Stokes ou bien celle anti-Stokes. Mais personne ne s'est préoccupée de discriminer les différentes performances de ces thermomètres luminescents en termes de sensibilité thermique et d'incertitude de température ou bien ce qu'on l'appelle aussi la résolution thermique, lorsqu'ils sont opérés sous conditions d'émission Stokes ou bien sous celle anti-Stokes et en utilisant la technique du FIR auto-référencée.

Tenant en compte cette considération, dans ce chapitre, on présentera une comparaison entre les performances thermométriques des microcristaux (MCs) de GdVO_4 mono-dopé Er^{3+} et de ceux co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} , synthétisés par la méthode de réaction à l'état solide, dans des applications thermométriques de luminescence en les opérants sous les processus Stokes ($\lambda_{\text{ex}} = 375 \text{ nm}$) et anti-Stokes ($\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$), dans le régime non-saturé en

utilisant la technique du FIR des deux TCLs de l'ion Er^{3+} . Les propriétés spectroscopiques optiques des échantillons préparés seront étudiées en détail.

4.1 Caractérisations structurales des microcristaux GdVO_4 non-dopés, dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} .

Des MCs de formulations GdVO_4 non dopés, dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} avec différentes concentrations d' Er^{3+} et d' Yb^{3+} ont été synthétisés par la voie classique solide-solide et ont été analysés par DRX sur poudre et par spectroscopie FT-IR.

4.1.1 Étude par diffraction des rayons X.

La structure des composés synthétisés a été identifiée par DRX. Les diffractogrammes DRX d'intensité normalisée des vanadates GdVO_4 non dopés, dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} synthétisés par la méthode de la réaction à l'état solide sont illustrés à la **Figure 4.1**.

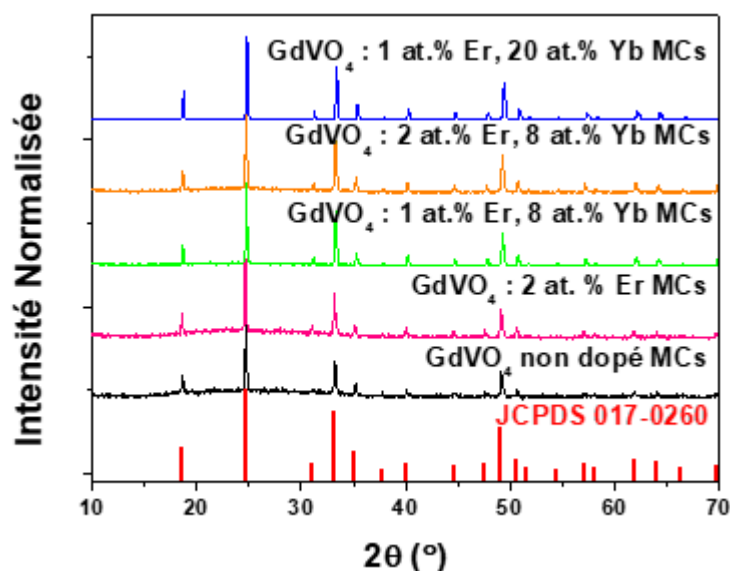


Figure 4.1. Diffractogrammes de diffraction des rayons X d'intensité normalisée des MCs GdVO_4 non dopés, dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} synthétisés par la méthode de réaction à l'état solide. Le modèle DRX standard, correspondant au GdVO_4 (données JCPDS, carte PDF n ° 017-0260), a été inclus pour la comparaison.

À la vue de ces diffractogrammes DRX, on peut voir que tous les pics de diffraction caractéristiques de la fiche JCPDS de la matrice GdVO_4 non dopée (carte JCPDS n ° 017-

0260) [13] sont retrouvés sur ces diffractogrammes des échantillons non dopés, dopés et co-dopés. Ce qui prouve que tous les échantillons préparés cristallisent bien dans le système tétragonal sous le groupe d'espace $I4_1/amd$ correspondant au modèle standard de comparaison. En comparaison avec la fiche JCPDS, il n'existe pas des pics de diffraction supplémentaires ce qui corrobore évidemment l'incorporation des éléments de dopages Er^{3+} et Yb^{3+} dans la matrice hôte $GdVO_4$ et la formation des composés bien cristallisés de la même microstructure.

4.1.2 Étude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.

Tous les composés $GdVO_4$, $GdVO_4 : Er^{3+}$ et $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ ont été analysés par spectroscopie FT-IR. Les spectres IR de ces composés sont présentés sur la **Figure 4.2**.

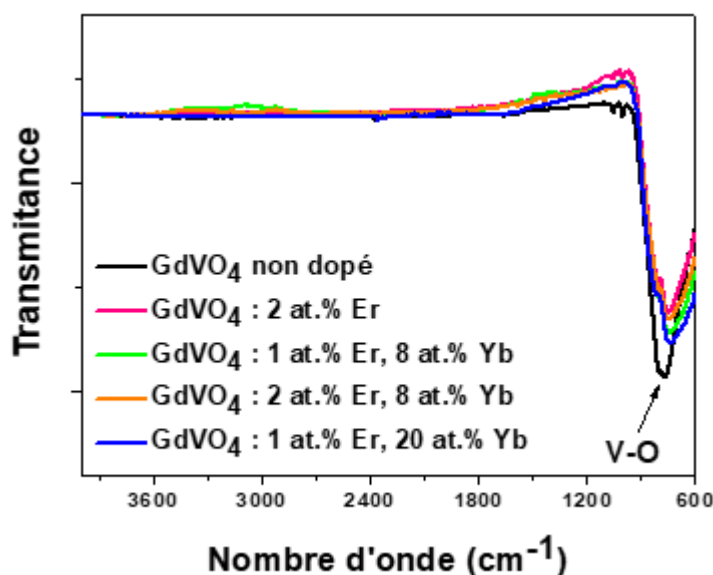


Figure 4.2. Spectres FT-IR des MCs $GdVO_4$ non dopés, dopés Er^{3+} et co-dopés $Er^{3+}-Yb^{3+}$ obtenus par la méthode de synthèse à l'état solide.

À la vue de ces spectres IR, on se rend compte qu'il n'y a pas de différences entre la matrice non dopée et les matrices dopées Er^{3+} et co-dopées $Er^{3+}-Yb^{3+}$. Ces spectres FT-IR obtenus pour ces échantillons sont dominés par une bande de vibration d'étirement, observée aux alentours de 740 cm^{-1} ($\sim 13.5\ \mu\text{m}$), correspondant à la liaison V-O dans le groupe VO_4 du réseau hôte [14,15]. Ces observations corroborent les résultats obtenus par DRX et confirment bien l'absence d'impuretés dans les matrices analysées.

4.2 Caractérisations microscopiques par ESEM des microcristaux GdVO_4 dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} .

Pour connaître la morphologie des MCs et pour déterminer la taille des cristallites, les échantillons GdVO_4 dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} ont été analysés par ESEM.

La **Figure 4.3** présentent les images ESEM des morphologies des composés GdVO_4 dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} .

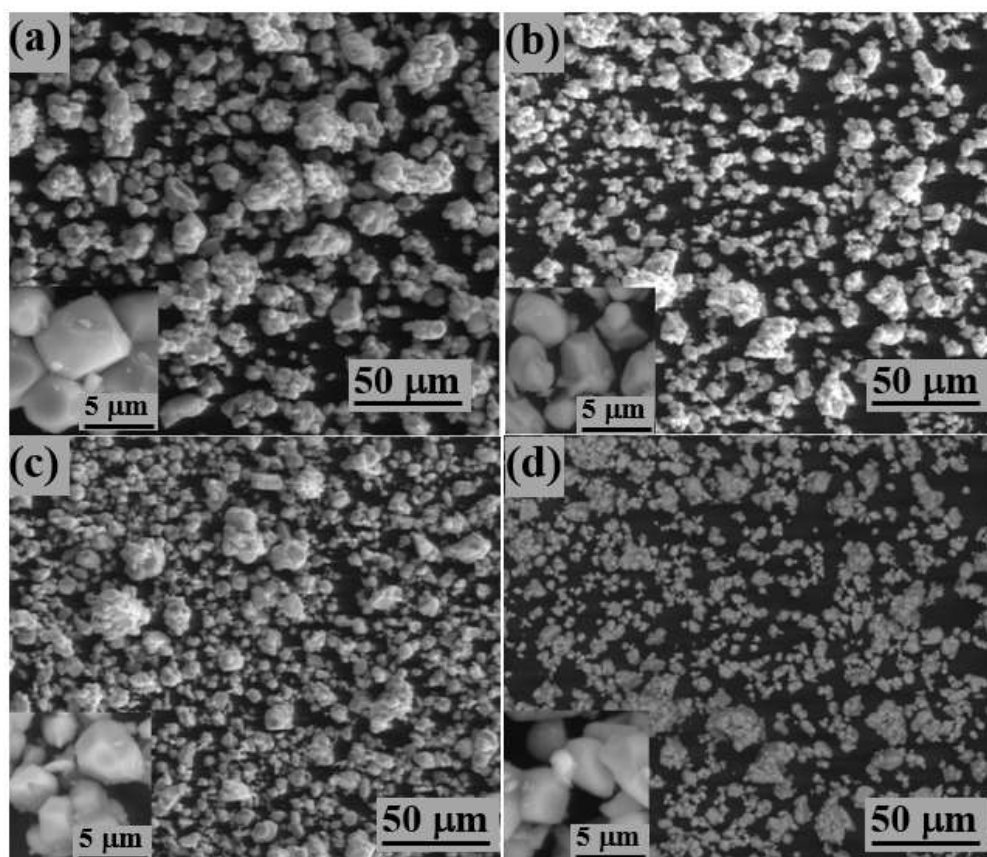


Figure 4.3. Images ESEM des microcristaux : (a) GdVO_4 : 2 at.% Er^{3+} , (b) GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 8 at.% Yb^{3+} , (c) GdVO_4 : 2 at.% Er^{3+} , 8 at.% Yb^{3+} et (d) GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} préparés par la réaction à l'état solide.

Les images ESEM typiques de GdVO_4 dopé Er^{3+} et co-dopé Er^{3+} - Yb^{3+} montrées dans la **Figure 4.3** sont similaires pour tous les échantillons synthétisés. Elles montrent des particules agglomérées et irrégulières de forme cristalline quasi-elliptique bien formée avec des surfaces lisses ayant une granulométrie comprise entre 500 et 4000 nm. Les particules

sont clairement discrètes les unes des autres, certaines d'eux sont agglomérées en particule de plus grande taille dans certaines régions. En outre, elles sont distribuées d'une façon hétérogène.

4.3 Caractérisations spectroscopiques des microcristaux GdVO₄ dopés Er³⁺ et co-dopés Er³⁺-Yb³⁺.

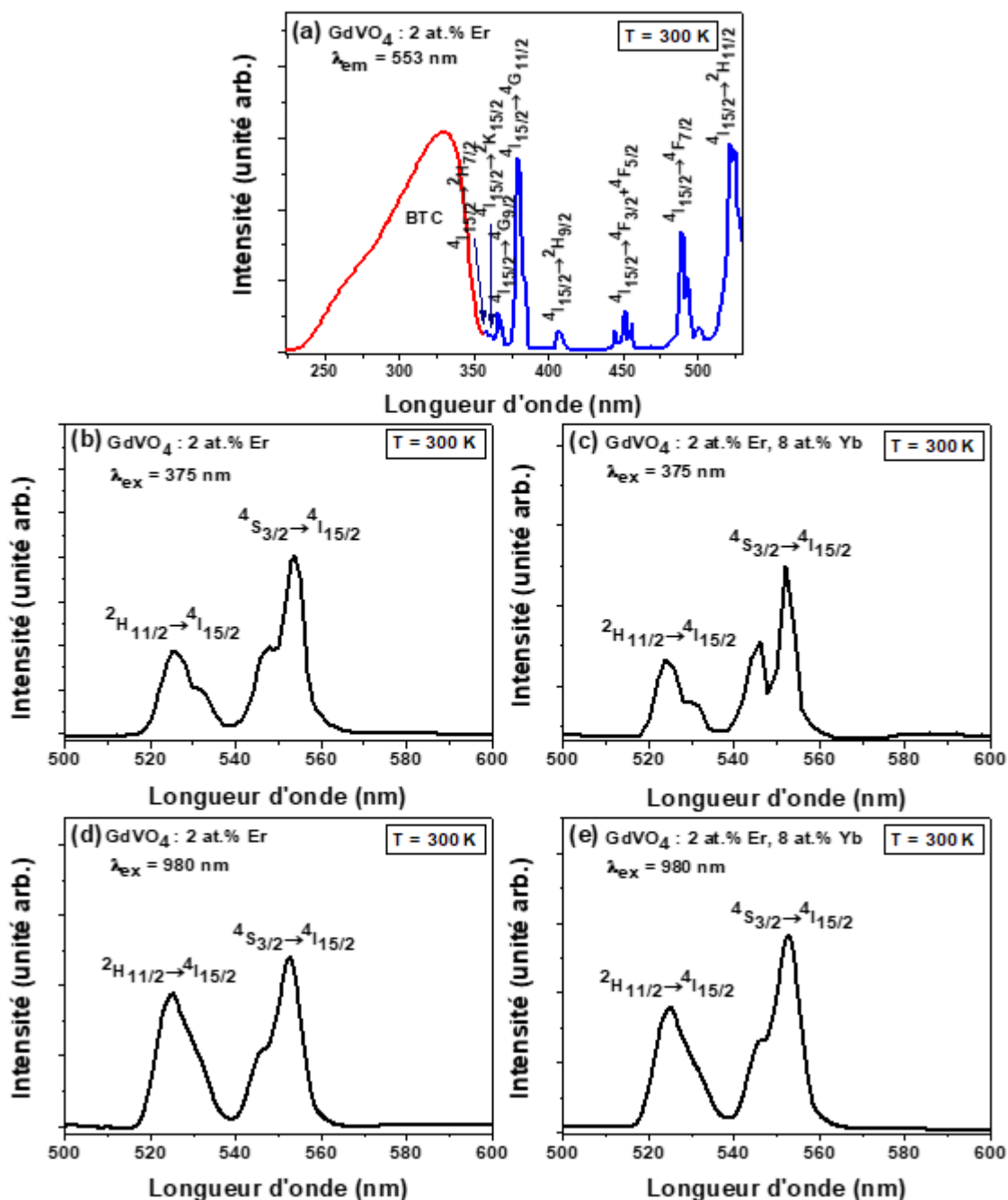
4.3.1 Propriétés luminescentes dépendantes des processus d'excitation Stokes et anti-Stokes.

La **Figure 4.4** présente les spectres de PL à température ambiante d'excitation et d'émission après une excitation Stokes à 375 nm et celle anti-Stokes à 980 nm des échantillons préparés GdVO₄ : Er³⁺ et GdVO₄ : Er³⁺-Yb³⁺. La **Figure 4.4 (a)** présente le spectre PLE des MCs GdVO₄ : Er³⁺ mesuré en monitorant l'émission à 553 nm, correspondant à la transition électronique $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, et enregistré dans le domaine spectral allant de 223 à 530 nm. La large bande d'excitation intense apparue aux alentours de 330 nm représente l'excitation de la matrice hôte qui est liée au groupement VO₄³⁻ [16]. Dans la région spectrale de 350 nm-550 nm, au minimum huit bandes d'excitation peuvent être identifiées correspondant aux transitions électroniques de l'Er³⁺ suivantes : $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{7/2}$ (~358 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$ (~361 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$ (~366 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (~379 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ (~407 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^4F_{3/2}$ (~452 nm), $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ (~489 nm) and $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ (~522 nm) [17].

Les **Figures 4.4 (b) et 4.4 (c)** montrent les spectres PL d'émission Stokes dans la région de 500 à 600 nm du GdVO₄ : Er³⁺ et du GdVO₄ : Er³⁺-Yb³⁺ excités à 375 nm, respectivement. Ces spectres présentent deux bandes d'émission intenses situées dans la région d'émission verte du Vis, qui sont provenues des transitions $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~525 nm) et $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (~553 nm) des ions Er³⁺.

Les **Figures 4.4 (d) et 4.4 (e)** montrent les spectres de PL d'émission anti-Stokes dans la région de 500 à 600 nm pour les composés GdVO₄ : Er³⁺ et GdVO₄ : Er³⁺-Yb³⁺ excités à 980 nm, respectivement. En comparant les spectres d'émission obtenus sous processus Stokes avec ceux obtenus sous processus anti-Stokes, il est évidemment clair qu'on observe les mêmes transitions électroniques liées à la réponse des ions Er³⁺, bien que dans ce dernier cas,

la résolution des spectres n'est pas aussi élevée que dans le cas de Stokes en raison des différents spectraux utilisés. Aucune différence est notable entre le spectre d'émission anti-Stokes de la matrice dopé Er^{3+} et celui de la matrice co-dopée $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. Seule l'intensité relative des deux émissions ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ était légèrement différente, surtout par rapport aux spectres obtenus dans des conditions Stokes.



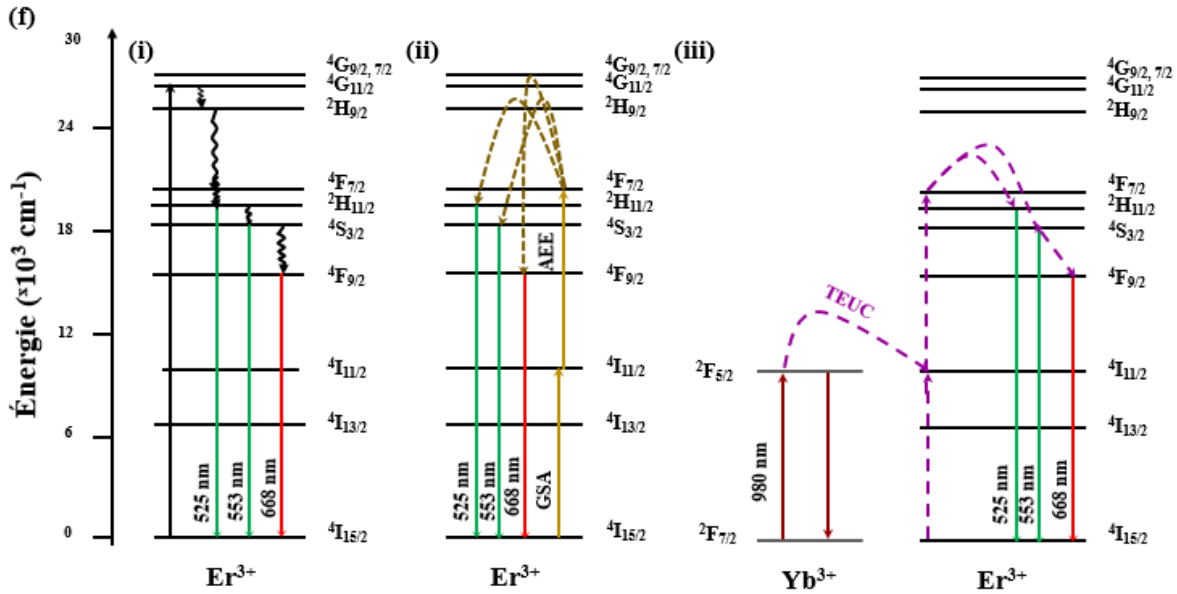


Figure 4.4. (a) Spectre de PLE mesuré à température ambiante des microcristaux du $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ et obtenu en monitorant la bande de transition électronique $4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ de l' Er^{3+} à 553 nm. Spectres PL obtenus sous excitation Stokes à 375 nm des microcristaux du (b) $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ et du (c) $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$. Spectres d'émission anti-Stokes obtenus sous excitation à 980 nm des microcristaux (d) $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ et (e) $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$. (f)

Diagrammes des niveaux d'énergie des systèmes Er^{3+} et $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ dans le GdVO_4 et mécanismes de Stokes et d'anti-Stokes possibles sous excitations (i) UV (375 nm), et (ii) et (iii) NIR (980 nm). GSA : absorption dans l'état fondamental, AEE : absorption dans l'état excité et TEUC : transfert d'énergie par Up-conversion ou par anti-Stokes.

La **Figure 4.4 (f)** illustre le diagramme des niveaux d'énergie des ions Er^{3+} et Yb^{3+} , ainsi que les mécanismes de Stokes et d'anti-Stokes possibles, montrant les transitions d'excitation et d'émission plausibles qui peuvent être produites ainsi que les processus de TE entre le sensibilisateur (Yb^{3+}) et l'activateur (Er^{3+}) dans le GdVO_4 . Déjà, ces mécanismes ont été largement discutés dans la littérature [18]. En excitant à 375 nm, les électrons dans l'état fondamental de l'ion Er^{3+} absorbent cette énergie et passent à l'état excité $4\text{G}_{11/2}$. Ensuite, des phénomènes de relaxation non radiative successifs génèrent la désexcitation des électrons excités de l'état $4\text{G}_{11/2}$ aux états émetteurs $2\text{H}_{11/2}$, $4\text{S}_{3/2}$ et $4\text{F}_{9/2}$, à partir desquels des émissions vertes et rouges se produisent lorsque les électrons se relâchent radiativement vers l'état fondamental $4\text{I}_{15/2}$ (voir la **Figure 4.4 (f) (i)**). Ce mécanisme décrit, sous excitation à l'UV,

sera le même pour l'échantillon vanadate que ce soit mono-dopé à l'Erbium ou bien co-dopé à l'Erbium et à l'Ytterbium.

Le mécanisme anti-Stokes dans le $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ est fécondé sur les processus de GSA et AEE qui sont bien expliqués dans le premier chapitre de cette thèse. Dans ce cas, l'ion Er^{3+} était directement excité par le rayonnement incident de 980 nm en absorbant deux photons pour atteindre l'état excité $^4\text{F}_{7/2}$ suivant les transitions $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (GSA) et $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ (AEE). Ensuite, plusieurs relaxations non radiatives multi-phononiques peuplent les états émetteurs $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ à partir desquels les émissions verte et rouge sont générées (voir la **Figure 4.4 (f) (ii)**).

Les niveaux $^2\text{F}_{5/2}$ et $^4\text{I}_{11/2}$ des ions Yb^{3+} et Er^{3+} , respectivement, sont en résonance énergétique. Étant donné que la section efficace d'absorption de la transition $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} est beaucoup plus grande que celle de la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} , alors le mécanisme de TEUC sera le plus dominant dans le système du $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ [19]. De plus, lors d'une excitation laser à 980 nm, les ions Yb^{3+} peuvent transférer efficacement leur énergie à l' Er^{3+} [20] en peuplant l'état excité $^4\text{I}_{11/2}$. L'état électronique excité $^4\text{I}_{11/2}$ de l' Er^{3+} peut capter l'énergie d'un deuxième ion Yb^{3+} environnant et promouvoir ses électrons au niveau d'énergie plus élevée de $^4\text{F}_{7/2}$. Ensuite, l'ion Er^{3+} dans son état excité $^4\text{F}_{7/2}$ peut être se désexcité d'une manière non radiative aux états excités $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$. De là, des relaxations radiatives ont lieu vers l'état fondamental, en produisant les émissions verte et rouge (voir la **Figure 4.4 (f) (iii)**).

4.3.2 Émission anti-Stokes dépendante de la puissance d'excitation dans le $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$.

Il est bien démontré qu'une densité d'excitation élevée peut induire une saturation des niveaux d'anti-Stokes intermédiaires. Cela réduit l'absorption des photons par l'état fondamental due à son épuisement. Par conséquent, elle peut saturer aisément la conversion d'émission anti-Stokes. Tels que, sous faible taux d'excitation, le taux d'anti-Stokes est proportionnel à la puissance au carré de la puissance d'excitation. Alors que, sous une excitation élevée, il approche une dépendance linéaire en fonction du taux de pompage [21,22]. L'importance de ces effets sur la thermométrie de luminescence a été discutée

minutieusement précédemment dans le travail de Marciniak *et al.* [23], où ils ont été bien mis en relief que le comportement thermique de la luminescence des thermomètres luminescents dépendra en grande partie de la puissance d'excitation utilisée. Ils ont démontré que ; pour avoir une sensibilité élevée ; les matériaux devraient être excités dans le régime non-saturé.

Dans ce travail, la valeur de la puissance d'excitation 283 mW était la valeur minimale pouvant générer le mécanisme anti-Stokes pour le GdVO₄ mono-dopé Er³⁺. Tous les échantillons dopés et co-dopés seront donc excités avec la même puissance de 283 mW sous le processus anti-Stokes, alors qu'une puissance de 70 mW était suffisante dans le cas du processus Stokes. Pour vérifier que les échantillons co-dopés sont excités dans le régime de non saturation, on a étudié la dépendance de la puissance d'excitation des bandes d'émission anti-Stokes observées. Les spectres d'émission anti-Stokes des MCs GdVO₄ : 2 at.% Er³⁺, 8 at.% Yb³⁺ ont été enregistrés à différentes puissances d'excitation comprises entre 77.7 et 424 mW, comme le montre la **Figure 4.5 (a)**. D'après cette figure, il est notable que la luminescence anti-Stokes des MCs GdVO₄ : Er³⁺-Yb³⁺ peut avoir lieu même à des faibles puissances d'excitation laser (77.7 mW) et son intensité augmente de manière significative et régulière avec l'augmentation de la puissance d'excitation, ce qui peut être corrélé aux populations électroniques croissantes dans les états excités des ions dopants. L'intensité des bandes d'émission verte est beaucoup plus grande que celle de la bande rouge pour toutes les puissances d'excitation d'étude ; alors, une lumière verte intense peut être observée à l'œil nu lors de l'excitation par une diode laser de 980 nm, expédiée par le phosphore synthétisé. Aux faibles puissances d'excitation, les intensités des deux bandes d'émissions vertes sont presque égales et elles augmentent au fur et à mesure que la puissance d'excitation augmente. On peut constater que jusqu'à 424 mW, l'intensité des pics d'émission ne cesse pas d'accroître. De ce fait, la caractérisation thermométrique de luminescence des échantillons peut être réalisée sous le processus d'anti-Stokes avec une puissance d'excitation de 283 mW sans saturer les intensités d'émission anti-Stokes. En effet, l'intensité d'émission anti-Stokes (I_{up}) dépend de la puissance d'excitation (P), selon l'équation suivante [21] :

$$I_{up} \propto P^n \quad (4.1)$$

où n est le nombre des photons NIR impliqués dans le processus pour peupler le niveau émetteur supérieur. En traçant la double dépendance logarithmique de la puissance

d'excitation de l'intensité intégrée des deux émissions anti-Stokes vertes et de celle rouge du $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, le nombre des photons NIR impliqués dans le processus peut être facilement déterminé (voir **Figure 4.5 (b)**). Les valeurs 2.10, 1.92 et 1.95 trouvées par l'ajustement linéaire des courbes représentatives de l'intensité intégrée des émissions vertes et rouge en fonction de la puissance ; correspondant respectivement aux transitions ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$; indiquent que ces émissions sont principalement un processus anti-Stokes à deux photons.

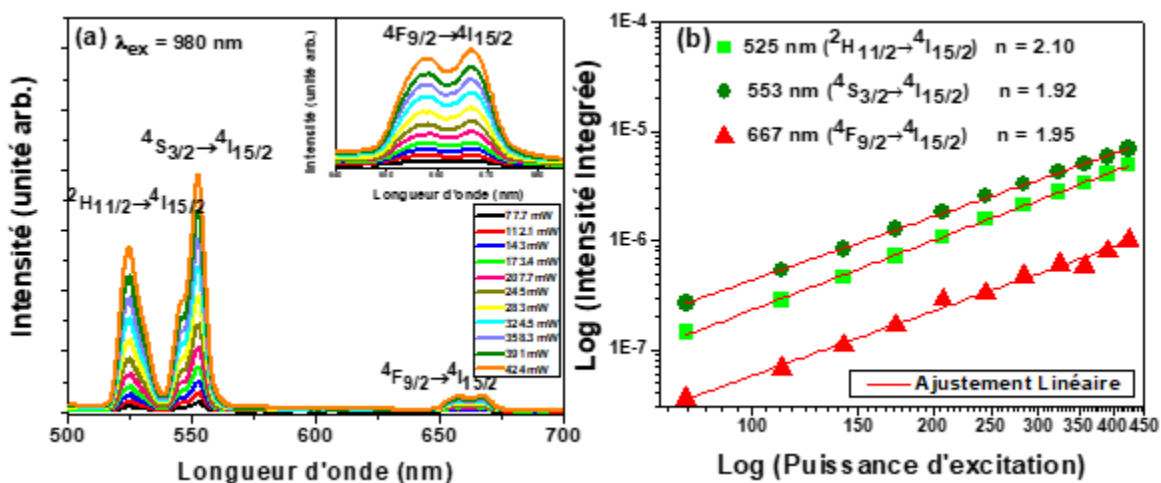


Figure 4.5. (a) Spectres d'émission anti-Stokes des MCs de $\text{GdVO}_4 : 2 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 8 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ enregistrés dans le domaine spectral de 500 à 700 nm aux différentes puissances d'excitation (de 77.7 mW à 424 mW) lors d'une excitation avec une diode laser de 980 nm. L'encart montre un agrandissement de l'intensité d'émission rouge. (b) Intensités intégrées mesurées des bandes d'émission en fonction de la puissance d'excitation, après excitation à 980 nm ; l'ajustement linéaire correspond à l'Équation (4.1) et n est la pente correspondante.

4.4 Performances thermométriques des sensibilisateurs à base de GdVO_4 dopés Er^{3+} et co-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ opérés sous les conditions Stokes et anti-Stokes.

4.4.1 Estimation des paramètres thermométriques et rapport thermométrique FIR dépendante des processus d'excitation.

En tenant en compte des **Équations (2.1), (2.3) et (2.4)** données dans le chapitre 2 de ce manuscrit, on peut voir comment la sensibilité thermique relative sera directement affectée par l'écart énergétique ΔE entre les deux TCLs pris en considération. Alors que la sensibilité thermique absolue sera également affectée par cette valeur, ΔE , ainsi que par le facteur pré-exponentiel, B . Lors de la comparaison de la sensibilité thermique absolue entre différents hôtes, ce dernier facteur a une grande importance comme il est montré précédemment dans la littérature par Suo *et al.* [24]. Dans le cas de deux TCLs de l'Erbium, il existe une correspondance entre le facteur pré-exponentiel B et les trois paramètres d'intensité de Judd Ofelt Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 qui sont liés par l'expression suivante [25] :

$$B \approx \frac{0.7158\Omega_2 + 0.4138\Omega_4}{0.2225\Omega_6} + \frac{0.0927}{0.2225} \quad (4.2)$$

A l'instar de cette expression, pour enquêter une bonne performance des thermomètres luminescents, il est recommandé de la prendre en considération. De ce fait, Ω_2 et Ω_4 doivent avoir des grandes valeurs, alors que Ω_6 doit être faible. Dans le travail effectué par Bertini *et al.* [26], ils ont évalué les paramètres de Judd Ofelt pour le $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ soit : $\Omega_2 = 12.6$; $\Omega_4 = 2.5$ et $\Omega_6 = 0.76 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Plus tard dans le rapport de Zhuang *et al.* [27], ils ont évalué les paramètres de Judd Ofelt pour le $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, soit : $\Omega_2 = 6.47$; $\Omega_4 = 1.51$ et $\Omega_6 = 0.91 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Assurément, avec ces valeurs de paramètres de Judd Ofelt, on devrait s'attendre à ce que le facteur pré-exponentiel B soit plus grand dans l'échantillon dopé et que, par conséquent, la sensibilité thermique absolue soit également plus grande. De plus, une séparation énergétique ΔE entre les barycentres des niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ déterminés expérimentalement peut être trouvée dans ces papiers, soient autour de 841 cm^{-1} pour l'échantillon mono-dopé et de 785 cm^{-1} pour celle co-dopée. Indubitablement, cette

information élucidera que l'échantillon mono-dopé peut fournir une meilleure sensibilité thermique relative que celle fournie par l'échantillon co-dopé.

Dans le but d'évaluer la capacité de détection de la température réelle et de distinguer entre leurs différentes performances (en termes de sensibilité thermique et d'incertitude de température ou résolution thermique) des MCs préparés qui sont opérés sous les conditions Stokes et anti-Stokes, on a mesuré la dépendance de leurs spectres d'émission sous excitations de 375 nm et de 980 nm (voir **Figure 4.6**) avec la puissance d'excitation de 70 mW et de 283 mW, respectivement, en fonction de la température (du 300 à 453 K).

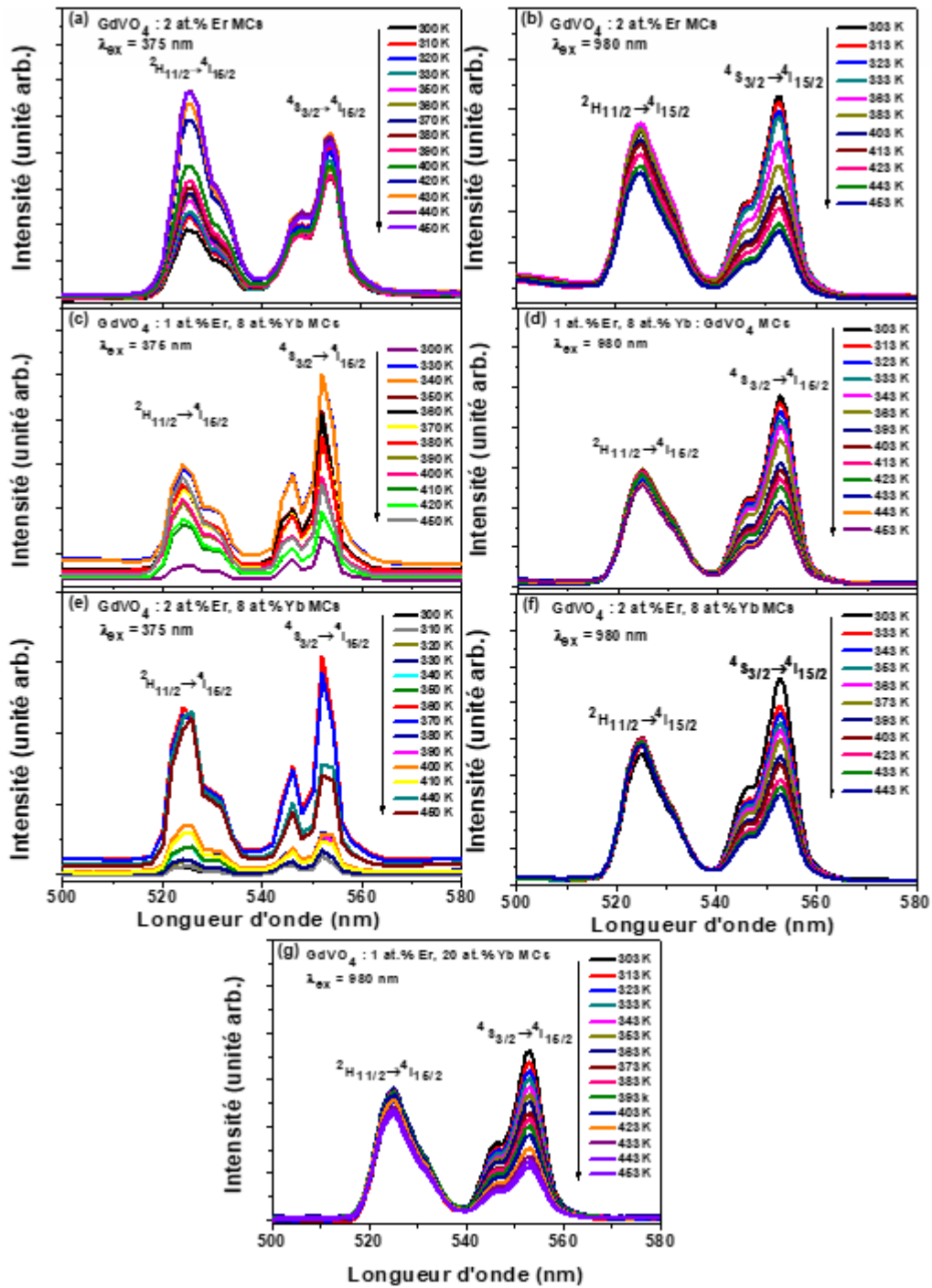


Figure 4.6. Évolution des spectres d'émissions Stokes et anti-Stokes de l' Er^{3+} excité par une lampe à Xénon à 375 nm et une diode laser à 980 nm, respectivement, en fonction de la température pour les MCs $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}$ et $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ avec différentes concentrations d' Er^{3+} et d' Yb^{3+} , du 300 K à 453 K.

Comme il est décrit précédemment, par les mécanismes Stokes et anti-Stokes, l'intensité d'émission de la transition ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ semble être plus faible que celle de la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ pour tous les échantillons analysés à basse température (voir **Figure 4.6**). Il s'agit d'un résultat prévu, puisque le niveau ${}^2H_{11/2}$ se situe au-dessus du niveau ${}^4S_{3/2}$, qui sera généralement moins peuplé. Lorsque la température est suffisamment élevée, une agitation thermique produite lors du chauffage des échantillons va peupler le niveau ${}^2H_{11/2}$ aux dépens du niveau ${}^4S_{3/2}$. En conséquent, l'intensité d'émission de la transition ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ deviendra plus intense que celle de la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (voir **Figure 4.6**), ce qui se manifeste dans l'intervalle de température de 380-400 K pour les MCs opérés sous le processus Stokes et dans l'intervalle de température de 333-393 K pour les MCs opérés sous le processus anti-Stokes.

L'énergie de gap expérimental ΔE^{e} peut être déduit en ajustant le spectre expérimental du PL enregistré à la température ambiante et en calculant la différence d'énergie entre les barycentres des niveaux ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$. Les valeurs obtenues de ΔE^{e} pour tous les MCs préparés sont récapitulées dans le **Tableau 4.1**. Comme il est attendu, tous les valeurs trouvées sont très proches en vue qui est déjà mentionné dans le premier chapitre : les ions Ln sont écrantés du champ cristallin.

Tableau 4.1. Bilan de comparaison entre les valeurs d'énergie de gap ajustée expérimentalement entre les deux niveaux thermiques des ions Er^{3+} : ΔE^* est ajusté du spectre de PL, ΔE_{FIR} est ajusté des courbes représentatives du FIR. Le δE est déterminé par l'expression suivante $\delta E = (\Delta E^* - \Delta E_{FIR}) \times 100 / \Delta E^*$ et la constante pré-exponentielle B_{FIR} est déterminée en ajustant les courbes représentatives du FIR pour tous les composés préparés $GdVO_4 : Er^{3+}$ et $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ opérés sous les conditions Stokes et anti-Stokes dans l'intervalle de température de 300-453 K.

Composé	Longueur d'onde d'excitation (nm)	ΔE^* (cm ⁻¹)	ΔE_{FIR} (cm ⁻¹)	δE (%)	B_{FIR}
GdVO₄ : 2% Er (MCs)	375	856	675	21	12.8
	980	831	531	36	10.6
GdVO₄: 1% Er, 8% Yb (MCs)	375	856	737	14	15.0
	980	823	643	22	11.6
GdVO₄ : 2% Er, 8% Yb (MCs)	375	811	842	-4	26.6
	980	831	597	28	11.1
GdVO₄ : 1% Er, 20% Yb (MCs)	980	856	780	12	26.2

En se recourant aux spectres d'émission expérimentaux montrés dans la **Figure 4.6** et en déterminant l'intensité intégrale de chaque émission, le rapport FIR ; comme il est exprimé par l'**Équation (2.1)** du chapitre 2; a été calculé. L'évolution du rapport FIR avec la température ainsi que l'ajustement de ses courbes représentatives par l'**Équation (2.1)** du chapitre 2 pour les MCs $GdVO_4 : Er^{3+}$ et $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ opérés sous les processus Stokes et anti-Stokes sont représentés dans la **Figure 4.7**. Tous le long de la plage de température de notre étude (300-453 K), les valeurs du FIR correspondant au rapport d'émission de $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ contre celle de $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ augmentent de façon monotone en augmentant la température pour tous les échantillons étudiés. Il est tout à fait claire qu'elles suivent une dépendance exponentielle pour tous les échantillons analysés que ce soient qu'ils sont opérés sous la condition Stokes ou bien sous celle anti-Stokes (voir **Figure 4.7**). Ce comportement

confirme bien qu'il ne s'agit pas du régime de saturation pour le cas d'émission anti-Stokes, puisqu'il suit strictement la loi de distribution de Boltzmann [23].

Pour les MCs $\text{GdVO}_4 : 2 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$ et $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 8 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$, les valeurs du rapport FIR obtenues sous le processus d'excitation anti-Stokes demeurent toujours plus grandes que celles obtenues sous le processus d'excitation Stokes dans la plage de température d'étude menée (voir **Figure 4.7 (a-b)**). En effet, par comparaison avec le processus Stokes, le processus anti-Stokes est le plus favorable pour promouvoir la population du niveau ${}^2\text{H}_{11/2}$ pour ces échantillons. D'autant que pour les MCs $\text{GdVO}_4 : 2 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 8 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$, les valeurs du FIR obtenues sous processus d'excitation anti-Stokes sont plus larges que celles obtenues sous processus d'excitation Stokes à température au-dessous du 403 K (voir **Figure 4.7 (c)**), par contre pour des températures plus élevées, les valeurs du FIR obtenus sous le processus d'excitation Stokes seront plus grandes. Selon ce qui est déjà mentionné, il ressort qu'aux hautes températures le processus Stokes est plus favorisé que celui de l'anti-Stokes pour promouvoir la population du niveau ${}^2\text{H}_{11/2}$ pour le composé $\text{GdVO}_4 : 2 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 8 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$.

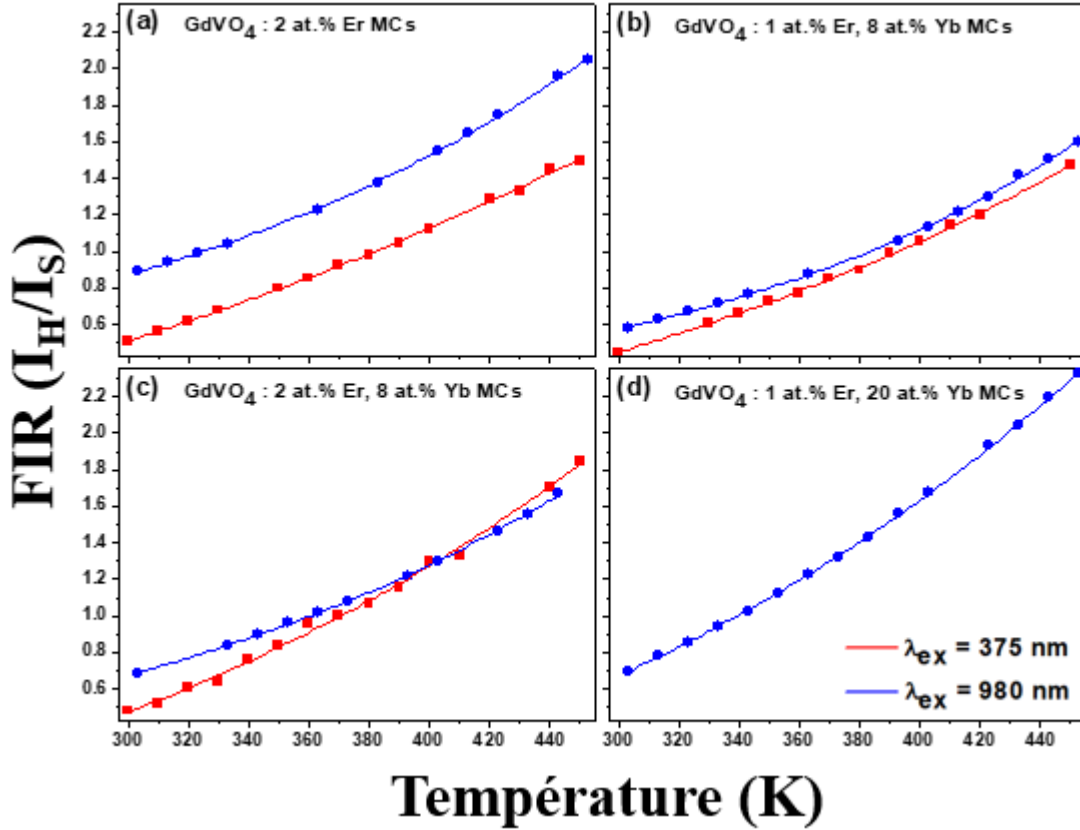


Figure 4.7. Rapport d'intensité de fluorescence des émissions Stokes et anti-Stokes vertes de l' Er^{3+} pour les transitions I_H/I_S , pour les MCs GdVO_4 mono-dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} avec différentes concentrations d' Er^{3+} et d' Yb^{3+} , mesuré dans la plage de température de 300-453 K.

L'Équation (2.1) du chapitre 2 peut être réécrite comme suit :

$$\ln(\text{FIR}) = \ln(B) + \left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \ln(B) + \left(-\frac{C}{T}\right) \quad (4.3)$$

où B et C sont les constantes qui doivent être déterminées dans l'étalonnage expérimental des capteurs développés.

Le logarithme du FIR en fonction de la température absolue réciproque dans la plage de température de 300-453 K pour les échantillons $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ et $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ opérés sous les processus Stokes et anti-Stokes est représenté dans la **Figure 4.8**. Les données expérimentales suivent une tendance linéaire exceptée qui peut être bien ajustée à une ligne droite selon l'Équation (4.3). Elles montrent une bonne corrélation entre l'expérience et la

théorie (voir **Figure 4.8**), sachant que toutes les données expérimentales et théoriques présentent un facteur de régression supérieur à 99%.

En utilisant l'**Expression (4.2)** permettant de calculer le paramètre B à partir des paramètres de Judd Ofelt, le facteur pré-exponentiel B a été estimé à être égale à 59.9 et 26.4 pour la matrice mono-dopée et celle co-dopée, respectivement. Les valeurs du facteur pré-exponentiel B_{FIR} dérivées à partir de l'ajustement des données du $\ln(FIR)$ pour les différents échantillons sont retrouvées dans l'intervalle de 10.6-26.6 (voir **Tableau 4.1**). D'après ce tableau, il est illustré bien que les échantillons $GdVO_4 : 2 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 8 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ et $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ opérés à 375 nm et 980 nm, respectivement, donnent des valeurs du B_{FIR} (26.6 et 26.2 respectivement) très proches de la valeur du paramètre B calculée à partir les paramètres de Judd-Ofelt (26.4).

En comparant différentes matrices hôtes, ce paramètre B_{FIR} a été aussi corrélé à la covalence de la matrice hôte et à la valeur de l'énergie des phonons [24]. À notre connaissance, ce facteur pré-exponentiel n'a pas été comparé pour la même matrice hôte avec des concentrations de dopage différentes. Transcendant à l'expression du B comme étant : $B = g_H \nu_H A_H / g_S \nu_S A_S$, la diminution de sa valeur peut être liée à la diminution de taux de la transition radiative du niveau émetteur ${}^2H_{11/2}$; qui est en fait la transition hypersensible; et elle est plus influencée par le changement du champ cristallin, et alors, par le changement des compositions chimiques de la matrice hôte. D'une autre côté, à proprement parler, on devrait prévoir la même valeur du facteur pré-exponentiel indépendamment du mécanisme d'excitation que ce soit Stokes ou bien anti-Stokes. Ainsi, les taux des émissions spontanées des niveaux ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ sont affectés par le mécanisme de population utilisé. Une valeur faible de B signifie que le facteur A_H/A_S est réduit par rapport au facteur théorique. En fait, cet effet devrait être lié au fait que les processus non radiatifs sont importants (les processus non radiatifs sont plus significatifs pour le multiplet ${}^2H_{11/2}$ que pour le multiplet ${}^4S_{3/2}$, en vue de la loi d'énergie de gap) [23].

De ce fait, les valeurs du B_{FIR} obtenues sous le mécanisme anti-Stokes devraient aboutir à des valeurs inférieures à celles obtenues sous le mécanisme Stokes. Alors, lorsqu'on opère sous mécanisme anti-Stokes, le processus non radiatif est plus important (bien qu'on doive garder à l'esprit que cela peut également être relié à la valeur de la puissance

d'excitation avec laquelle on travaille). Au moment actuel, la raison pour laquelle certains taux de dopage sont privilégiés par rapport à d'autres n'est pas claire.

Les valeurs de l'énergie de gap ajustée ΔE_{FIR} dérivées du rapport FIR entre les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ des échantillons excités que ce soit sous le mécanisme Stokes ou bien sous celle anti-Stokes se situaient dans la plage de $531\text{-}842\text{ cm}^{-1}$ (voir **Tableau 4.1**). Il est curieux que pour tous les échantillons GdVO_4 dopés Er^{3+} et co-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ la valeur du ΔE_{FIR} , déterminée que ce soit sous la condition Stokes ou bien sous celle anti-Stokes, sous-estime la valeur de l'énergie de gap ΔE ajustée (voir **Figures 4.8 (a-b)** et **4.8 (d)** et **Tableau 4.1**). Néanmoins, sauf que pour l'échantillon $\text{GdVO}_4 : 2\text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 8\text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$ la valeur du ΔE_{FIR} déterminée sous la condition Stokes surestime la valeur d'énergie de gap ΔE ajustée. Ceci est dû à la pente supérieure obtenue par l'ajustement en condition d'excitation Stokes en comparaison avec celle obtenue par l'ajustement en condition d'excitation anti-Stokes, ce qui se traduit immédiatement par une valeur d'énergie de gap plus élevée (voir **Figure 4.8 (c)** et **Tableau 4.1**).

En réalité, l'**Équation (2.1)** du chapitre 2 est strictement respectée lorsque la population électronique entre les deux TCLs est strictement régie par la loi de distribution de Boltzmann. Toutefois, dans le scénario réel, maintes facteurs, tels que la concentration des dopants, le régime d'excitation, la qualité cristalline, les processus non radiatifs multiphotoniques, etc, affecteront le rapport d'intensité de luminescence réelle, puis la sensibilité thermique [28-30]. Comme il est rapporté par Li *et al.* [28], les données de δE (%) peuvent être corrélées avec l'augmentation de l'importance des processus d'extinction thermique, ce qui altérera la population électronique entre les deux TCLs et la rendra différente de la loi de distribution de Boltzmann. Alors comme indiquant le **Tableau 4.1**, l'échantillon pour lequel le comportement thermique est le moins différent de la distribution de Boltzmann est celui co-dopé, $\text{GdVO}_4 : 2\text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 8\text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$ excité dans l'UV.

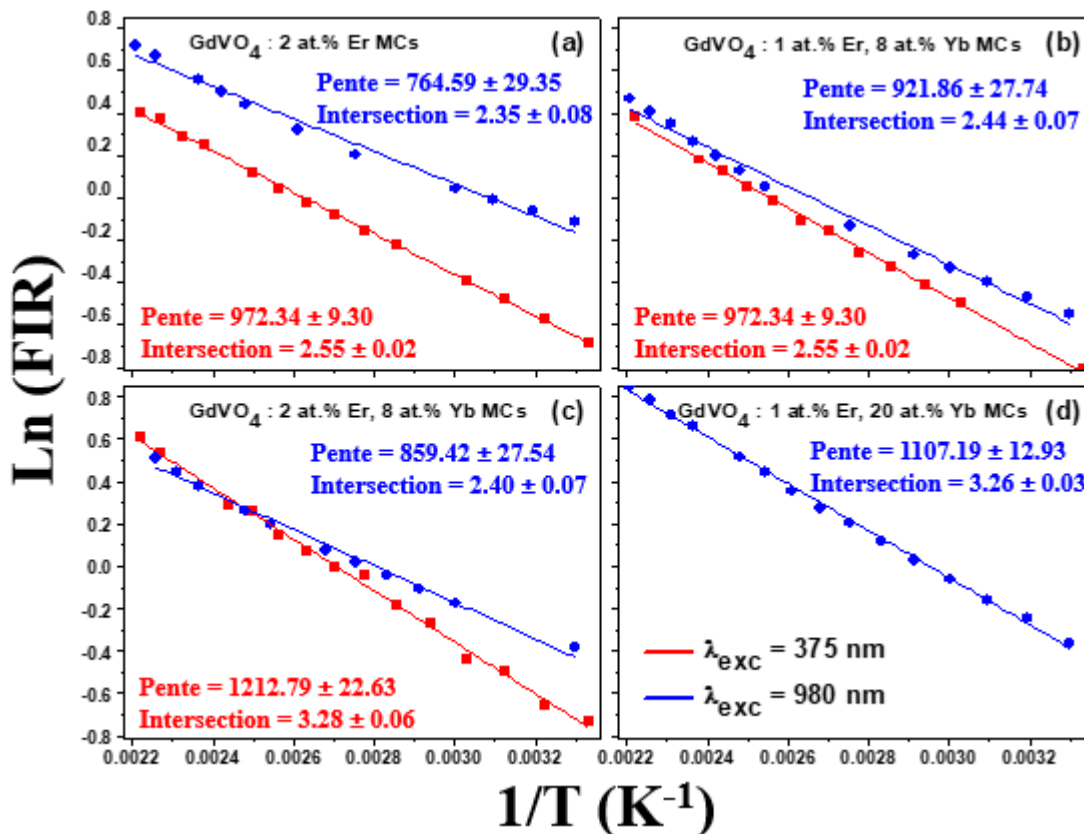


Figure 4.8. Traçage monologique du FIR pour les MCs $GdVO_4$ mono-dopés Er^{3+} et co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} en fonction de l'inverse de la température et l'ajustement correspondant conformément à la loi de distribution de Boltzmann décrite à l'Équation (4.3).

4.4.2 Sensibilités et résolution thermiques dépendantes des processus d'excitation.

La **Figure 4.9** met en relief l'évolution des sensibilités thermiques absolue et relative dans la gamme de températures de 300 à 453 K pour tous les échantillons analysés soumis à des conditions Stokes et anti-Stokes. Leurs valeurs maximales sont reprises dans le **Tableau 4.2**. S_a croît au fur et à mesure que la température croît pour tous les capteurs thermiques, qu'on a étudié, opérés que ce soit sous processus Stokes ou bien sous celle anti-Stokes, tandis que S_r décroît lorsque la température croît. Néanmoins, pour les MCs du $GdVO_4$ mono-dopé Er^{3+} excité sous un processus anti-Stokes, en augmentant la température S_a diminue en admettant la valeur minimale $7.10 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ à 363 K et au-dessus de cette valeur de température elle commence à augmenter avec la température (voir **Figure 4.9 (a)**).

Suo *et al.* [24] ont montré que la sensibilité thermique est directement déterminée par les paramètres ΔE et B ; et particulièrement S_a est gouvernée par le facteur B . Les mêmes auteurs ont discuté comme étant les électrons f sont écrantés ; ΔE est à peu près indépendante de la matrice hôte et de la concentration du dopant, mais le facteur B est dépendant de ces derniers paramètres [24]. Le facteur B est proportionnel au paramètre Judd Ofelt Ω_2 [25], d'où à la covalence de la matrice hôte et aux valeurs des phonons. Il permet de discuter les différentes valeurs de S_a obtenues pour différentes matrices hôtes. Cependant, dans ce travail, théoriquement ΔE et B doivent être les mêmes pour tous les composés synthétisés. D'une manière faisable, les différences observées entre les différents échantillons étudiés doivent refléter comment les échantillons se comportent différemment en regard de suivre strictement la loi de distribution de Boltzmann. En d'autres termes, l'importance des autres processus compétitifs tels que les transitions non radiatives multi-phononiques et les processus de TE altérant la population électronique des deux TCLs présentes dans l'échantillon sera proportionnelle à la différence des valeurs ajustées de ΔE et B de celles des valeurs théoriques. Suivant la même ligne du raisonnement, récemment Li *et al.* ont rapporté que la croissance importante du processus de relaxation non radiatif multi-phononique comme mécanisme du dépeuplement pour le niveau $^2H_{11/2}$ mènera à la décroissance du ΔE_{FIR} ajusté [28]. Cependant, aucune explication n'a été donnée au cas où ΔE_{FIR} sera supérieure à la valeur théorique. En effet, cette augmentation provoquera une augmentation de la sensibilité relative.

Dans toute la plage de la température d'étude, le mécanisme Stokes donne lieu à des sensibilités thermiques relatives et absolues meilleures que celles obtenues sous le mécanisme anti-Stokes pour tous les échantillons préparés (voir **Tableau 4.2**). Alors, comme il est mentionné dans le **Tableau 4.1**, les valeurs du ΔE_{FIR} et B_{FIR} sont plus larges dans le cas du processus Stokes, donc, les processus radiatifs sont plus importants que les processus non radiatifs qui peuvent être négligés dans le cas du mécanisme d'excitation Stokes en comparaison avec celle anti-Stokes. Néanmoins, le mécanisme anti-Stokes donne lieu à une sensibilité thermique absolue meilleure que celle obtenue sous le mécanisme Stokes seulement dans la plage de température de 300-453 K et de 300-330 K, respectivement pour les deux échantillons $\text{GdVO}_4 : 2 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$ et $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 8 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$, alors dans

ce cas la probabilité radiative du niveau supérieur thermalisé ${}^2H_{11/2}$ est plus importante sous condition anti-Stokes que sous celle Stokes (voir **Figure 4.9 (a-b)**).

Les valeurs des sensibilités thermiques absolues et relatives calculées pour tous les échantillons exploités à la fois sous le processus Stokes et le processus anti-Stokes sont retrouvées dans les intervalles $5.25-12.56 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et $0.37-1.34 \% \text{ K}^{-1}$, respectivement. Pour les deux processus d'excitation Stokes et anti-Stokes et en comparaison avec les MCs co-dopés du $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, les MCs mono-dopés du $\text{GdVO}_4 : 2 \text{ at.} \% \text{ Er}^{3+}$ ont eu la plus faible valeur du ΔE_{FIR} (voir **Tableau 4.1**), ce qui est poursuivi par la plus faible valeur de la sensibilité thermique relative comme il est montré dans le **Tableau 4.2**. De plus, ils ont la plus faible valeur du B_{FIR} (voir **Tableau 4.1**), comme il est mentionné en ci-dessus [25], ils devraient avoir alors la plus faible sensibilité thermique absolue, ce qui confirme les résultats obtenus. Dans ce travail mené, ils ont la plus faible valeur du S_a sous le processus d'excitation Stokes mais non pas sous celle anti-Stokes. Cette contradiction peut être expliquée par une compétition entre le processus de thermalisation et les processus de dépopulation non radiative lors de l'excitation de l'échantillon par une puissance plus élevée et lorsque les ions d' Yb^{3+} ont été incorporés dans la matrice vanadate. Ce qu'il paraît c'est qu'une légère augmentation de la concentration d' Er^{3+} mène à une augmentation de la sensibilité thermique relative sous processus d'excitation Stokes et à une diminution de lui sous processus d'excitation anti-Stokes (voir **Tableau 4.2**), cela peut être expliqué respectivement comme suit : En excitant avec une faible puissance d'une longueur d'onde d'excitation courte, une légère augmentation de la concentration d' Er^{3+} favorise les transitions radiatives. D'autant qu'en excitant avec une puissance plus élevée d'une longueur d'onde d'excitation plus longue, on est en face d'augmenter la probabilité de TE entre les ions Er^{3+} . De plus, l'augmentation de la concentration d' Yb^{3+} est aussi un facteur qui stimule les valeurs des sensibilités thermiques relatives et absolues sous processus d'excitation anti-Stokes (voir **Tableau 4.2**), puisque l'augmentation de la teneur en ions Yb^{3+} peut susciter une absorption plus efficace de la lumière à 980 nm, et par conséquent une amélioration de la probabilité de TE des ions Yb^{3+} aux ions Er^{3+} .

Les valeurs maximales de la sensibilité thermique absolue calculée pour tous les échantillons opérés sous les deux processus d'excitation Stokes et anti-Stokes sont retrouvées

dans l'intervalle $7.16-12.56 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, tel que la meilleure valeur est retrouvée pour le composé $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ opéré sous processus d'excitation anti-Stokes avec une valeur arrivant jusqu'à 12.56 \% K^{-1} à température de 453 K.

Les valeurs maximales de la sensibilité thermique relative calculée sont retrouvées dans l'intervalle $0.83-1.34 \text{ \% K}^{-1}$. La valeur maximale de S_r vaut 1.34 \% K^{-1} à température ambiante pour le composé $\text{GdVO}_4 : 2 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 8 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ excité dans l'UV (375 nm) (voir **Tableau 4.2**). Cette dernière valeur est proche de la valeur théorique maximale (1.25 \% K^{-1}) déterminée pour les deux TCLs de l' Er^{3+} à température de 300 K [31], et de la valeur maximale (1.4 \% K^{-1}) obtenue expérimentalement pour le verre d'Oxyfluorure dopé à l' Er^{3+} excité à 488 nm et analysé dans la plage de température de 293-720 K [32]. Les valeurs obtenues pour S_r sont largement supérieures à la valeur 0.15 \% K^{-1} déterminée dans le verre de fluorophosphate de Zinc dopé à l'Er excité à 488 nm et étudié dans la plage de température de 298 à 773 K [33]. En excitant dans le NIR (980 nm), les valeurs obtenues de S_r sont similaires à celles rapportées dans les littératures pour le composé $\text{GdVO}_4 : \text{Er-Yb}$ [12], les nanoparticules du $\text{GdVO}_4 : \text{Er-Yb} @ \text{SiO}_2$ [3] et le composé $\text{ZnO-CaTiO}_3 : \text{Er-Yb}$ [34] qu'ils ont été excités à la même longueur d'onde excitatrice et ont été étudiés dans les plages de température de 307-473, 297-343 et 300-700 K, respectivement, comme il est illustré dans le **Tableau 4.2**. Ces valeurs sont toutefois légèrement inférieures à celles rapportées pour le verre $\text{TeO}_2\text{-PbF}_2\text{AlF}_3 : \text{Er}$ [25] (1.23 \% K^{-1}) et pour le verre-céramique $\text{Sr}_2\text{YbF}_7 : \text{Er}$ [35] (1.25 \% K^{-1}), excités à 800 et à 980 nm et étudiés dans les plages de température de 298-547 et de 300-500 K, respectivement, comme il est indiqué dans le **Tableau 4.2**.

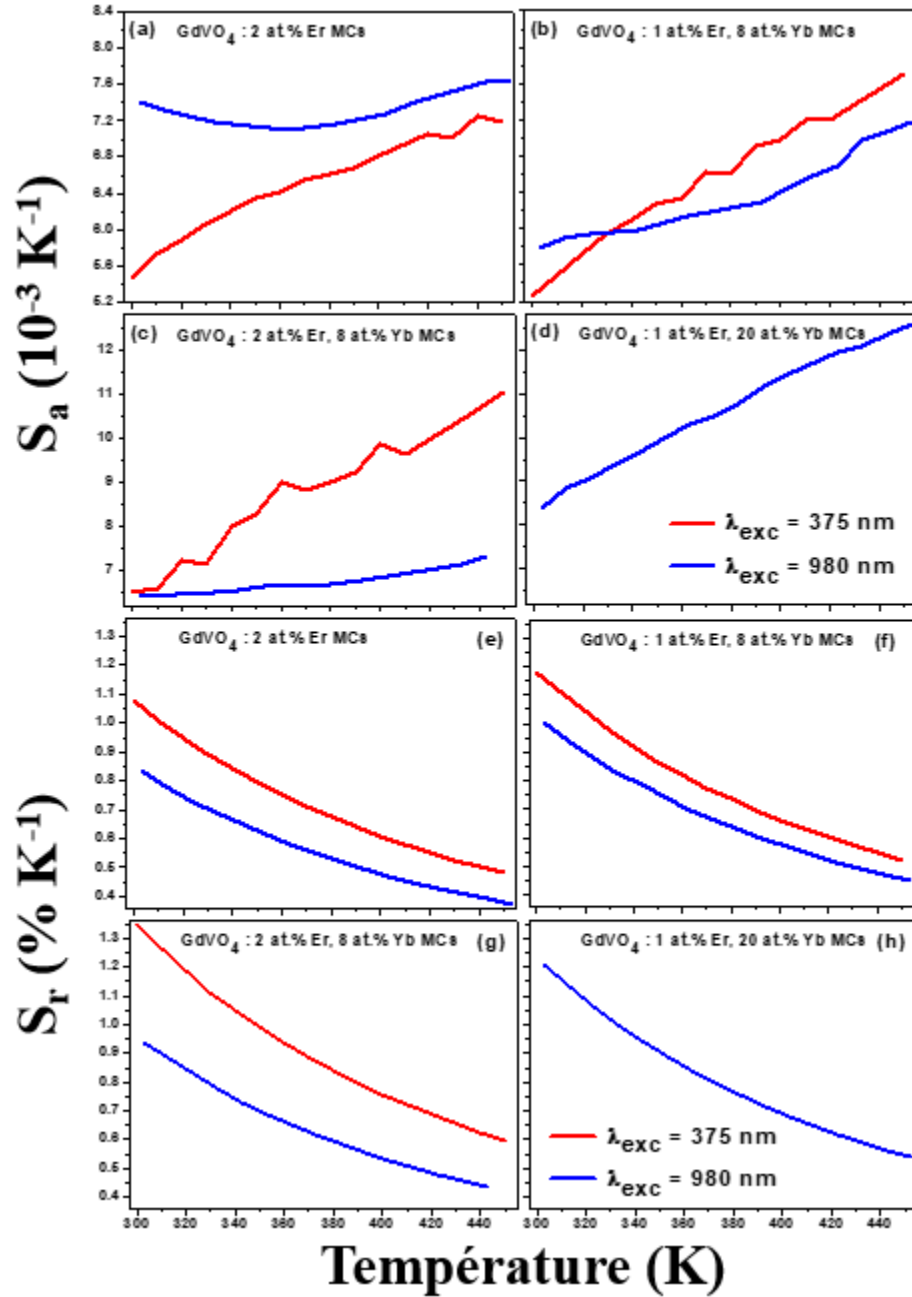


Figure 4.9. Évolution des Sensibilités thermiques absolues et relatives avec la température pour les capteurs de température synthétisés et analysés sous les processus des émissions Stokes et anti-Stokes des MCs du $GdVO_4$ mono-dopés Er^{3+} et co-dopés $Er^{3+}-Yb^{3+}$ d'excitations à 375 nm et à 980 nm.

La résolution thermique δT est déterminée pour tous les composés synthétisés à partir de l'Équation (2.5) du deuxième chapitre de telles sortes que la valeur de la sensibilité du système de détection utilisé dans ce travail $\delta \text{FIR}/\text{FIR}$ vaut 0.5% [36].

La Figure 4.10 représente l'évolution de la résolution thermique en fonction de la température, calculée pour les MCs du GdVO_4 mono-dopés Er^{3+} et co-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. À partir de ces courbes, il est évidemment clair que pour tous les échantillons analysés, δT augmente d'une façon monotone avec la température, et sa valeur est plus élevée sous le processus anti-Stokes que sous celui Stokes. D'une manière décisive, une meilleure résolution thermique a été aboutie à température ambiante et sous un processus d'excitation Stokes. Il est connu qu'une sensibilité thermique de 1 % K^{-1} est suffisante pour obtenir une résolution thermique inférieure à 0.5 K [37]. Les valeurs de S_r qu'on a obtenues dans ce travail sont plus larges ou voisines de 1% K^{-1} . Elles doivent donc présenter des résolutions thermiques de l'ordre de 0.5 K. Les valeurs minimales de δT calculées pour tous les échantillons sont répertoriées dans le Tableau 4.2. Elles sont situées dans l'intervalle de 0.37 K à 1.34 K, avec des valeurs minimales et maximales situées dans les intervalles de 0.37 à 0.60 K et de 0.83 à 1.3 K, respectivement, à la température ambiante et à la température la plus élevée de l'étude effectuée (453 K). Encore, on peut déduire que le processus d'excitation Stokes donne lieu à une meilleure résolution thermique que le processus d'excitation anti-Stokes ce qui prouve que pour avoir une mesure de température plus précise on doit travailler avec processus d'excitation Stokes, avec une résolution sous-degré dans tous les cas.

Sous les deux processus d'excitation Stokes et anti-Stokes, le GdVO_4 mono-dopé Er^{3+} montre une valeur de résolution thermique plus large que celle montrée par les autres composés co-dopés. Il paraît également que la résolution thermique des thermomètres à luminescence puisse être améliorée par une légère augmentation en concentration des ions Er^{3+} ou Yb^{3+} , lorsqu'ils sont opérés sous conditions Stokes ou anti-Stokes. La meilleure résolution thermique est obtenue pour l'échantillon $\text{GdVO}_4 : 2 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 8 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ excité à l'UV, avec une valeur qui vaut 0.37 K à 300 K et qui augmente jusqu'à 0.83 K à 450 K. Cette performance est nettement meilleure que celle de la plupart des matériaux dopés à l' Er^{3+} rapportés dans la littérature, et légèrement inférieure à la valeur de 0.3 K obtenue dans le cas du verre de chalcogénure dopé à l' Er^{3+} [38], bien que dans ce dernier cas, l'échantillon était

excité à 1540 nm, donc il est difficile de le comparer avec la performance des thermomètres qu'on est développés.

Généralement, la section efficace d'absorption de la transition ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ de l' Yb^{3+} est beaucoup plus large que celle de la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de l' Er^{3+} [39]. L'excitation sous processus Stokes (375 nm) permet d'exciter directement les ions Er^{3+} , alors, dans ce cas, on a une faible énergie des phonons qui inhibe le taux de relaxations non radiatives et favorise les relaxations radiatives donnant une population efficace des niveaux ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ des ions Er^{3+} . Par contre, le processus d'excitation anti-Stokes (980 nm) provoquant un TE efficace entre les ions d' Yb^{3+} et d' Er^{3+} , peut produire également une augmentation importante du taux des relaxations non radiatives qui réduira en fait la résolution thermique.

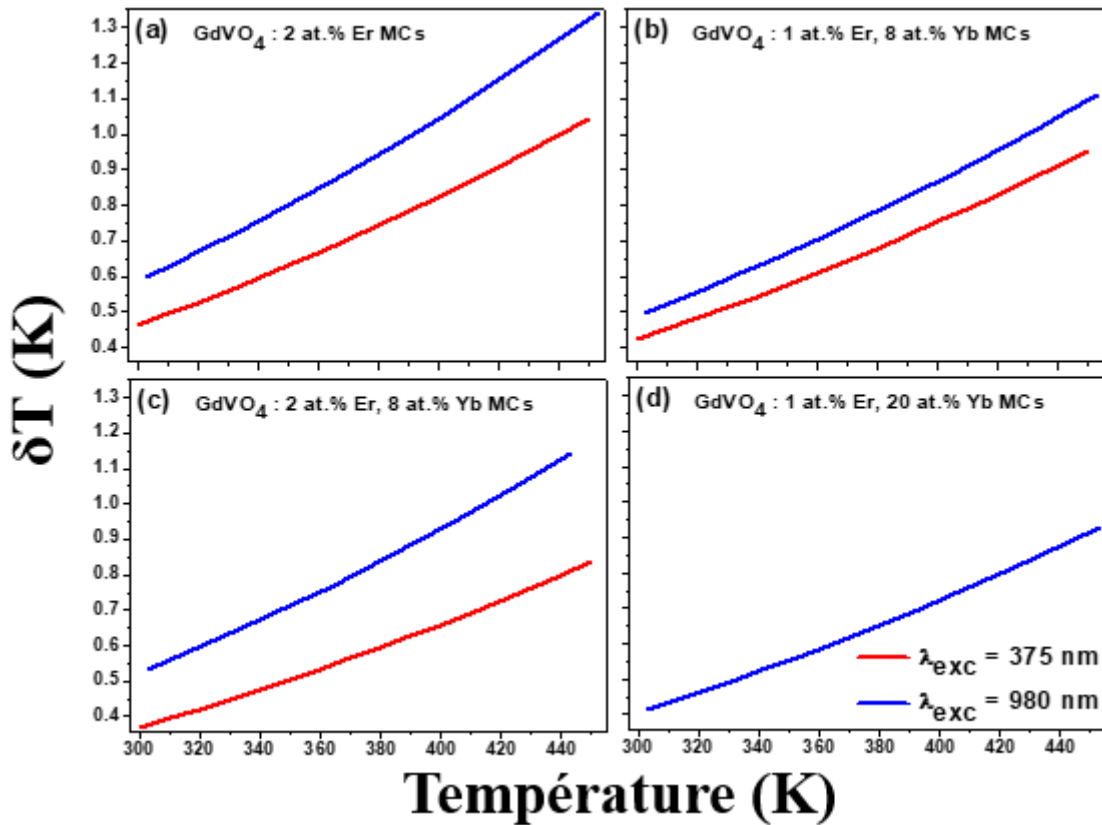


Figure 4.10. Évolution de la résolution thermique avec la température pour les MCs du GdVO_4 mono-dopés Er^{3+} et co-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ opérés sous processus d'excitation Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$) et sous celle anti-Stokes ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$) dans la plage de température de 300 à 453 K.

Tableau 4.2. Paramètres thermométriques (sensibilités thermiques et incertitudes de température) calculés pour maints thermomètres luminescents du GdVO₄ mono-dopés Er³⁺ et co-dopés Er³⁺-Yb³⁺ en se basant sur la technique du FIR et en les opérants sous conditions Stokes et anti-Stokes, en utilisant les émissions vertes de l'Er³⁺.

Thermomètre à luminescence	Plage de température (K)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	S_a ($10^{-3} K^{-1}$)	S_r (% K^{-1})	δT (K)	Ref.
Verre d'Oxyfluorure: Er	293-720	488	6.6	1.4	/	[32]
GdVO ₄ : 2% Er, 8% Yb (MCs)	300-453	375	11.04 (450K)	1.34 (300 K)	0.37 (300 K)	Ce travail
		980	7.30 (443 K)	0.93 (303 K)	0.53 (303 K)	
Y ₂ O ₃ : Er-Yb-Tm	298-573	980	5.6	1.27	/	[40]
Sr ₂ YbF ₇ : Er verre-céramique	300-500	980	6.21	1.25	/	[35]
TeO ₂ -PbF ₂ -AlF ₃ : Er verre	298-547	800	5.4	1.23	/	[25]
GdVO ₄ : 1% Er, 20% Yb (MCs)	300-453	980	12.56 (453 K)	1.20 (303 K)	0.41 (303 K)	Ce travail
GdVO ₄ : 1% Er, 8% Yb (MCs)	300-453	375	7.70 (450 K)	1.17 (300 K)	0.42 (300 K)	Ce travail
		980	7.16 (453 K)	1.00 (303 K)	0.49 (303 K)	
ZnO-CaTiO ₃ : Er-Yb	300-700	980	10.51	1.16	/	[34]
GdVO ₄ : Er-Yb	307-473	980	8.5	1.11	1	[12]
GdVO ₄ : 2% Er (MCs)	300-453	375	7.26 (440 K)	1.08 (300 K)	0.46 (300 K)	Ce travail
		980	7.62 (443 K)	0.83 (303 K)	0.60 (303 K)	
GdVO ₄ : Er-Yb @SiO ₂	297-343	980	10.1	0.94	0.4	[3]
BaTiO ₃ : Er	322-466	980	/	0.52	/	[41]
NaYF ₄ : Er-Yb	298-333	980	/	0.5	1.25	[42]
Verre de fluorophosphate de Zinc: Er	298-773	488	7.9	0.15	/	[43]
NaY(WO ₄) ₂ : Er	293-518	380	18.2	/	/	[44]
NaY(WO ₄) ₂ : Er-Yb	293-518	980	17	/	/	[44]
2CaO-Al ₂ O ₃ : Er verre	150-762	488	15.9	/	/	[7]
SrWO ₄ : Er-Yb	299-518	980	14.9	/	/	[11]
CaMoO ₄ : Er-Yb	303-873	980	14.3	/	/	[8]
Gd ₂ Mo ₃ O ₉ : Er-Yb	300-460	980	10.5	/	/	[45]
Verre de chalcogénure : Er	293-498	1540	10.5	/	0.3	[38]
YVO ₄ : Er-Yb	320-598	976	10.5	/	/	[46]
Verre de tellurite : Er	313-713	379	8.5	/	/	[47]
Y ₂ O ₃ : Er-Yb	320-598	976	7.7	/	/	[46]
GdVO ₄ : Er-Yb	297-343	980	6.9	/	/	[3]
Y ₂ O ₃ : 0.5% Er	323-473	966	5.2	/	/	[48]
YPO ₄ : Er-Yb	320-598	976	3.5	/	/	[46]
NaYF ₄ : Er verre-céramique	293-720	488	2.4	/	/	[32]

4.4.3 Température basse limite caractéristique.

Aux basses températures, la population électronique de l'état ${}^2H_{11/2}$ sera minimale en tenant compte uniquement de la théorie de Boltzmann, alors les valeurs du FIR seront minimales (FIR_{min}). La température basse limite représente la température minimale (T_{Low}), à partir de laquelle le FIR_{min} peut être mesurée avec l'équipement utilisé. En effet, elle peut être comprise comme la température minimale à partir de laquelle les thermomètres luminescents basés sur la technique du FIR sont valables. Cette température critique peut être déterminée à partir de l'**Équation (2.1)** du deuxième chapitre qui peut être réécrit comme suit [31] :

$$T_{Low} = \frac{\Delta E}{k_B \cdot [\ln(B) - \ln(FIR_{min})]} \quad (4.4)$$

Cette température basse limite sera affectée par la nature du matériau hôte, l'ion actif et la sensibilité de l'instrumentation de mesure. En supposant que FIR_{min} soit égal à 0.01 (c'est-à-dire que l'équipement de mesure permet d'obtenir une précision de mesure de l'émission d'un état d'énergie plus élevée qui est 100 fois plus petit (1%) qu'une émission provenant d'un état d'énergie plus faible), la T_{Low} se trouve être situé dans la plage de température de 110 à 150 K pour les échantillons étudiés dans ce travail. Donc, à l'égard de ce que n'est pas complètement analysé dans ce travail et en vue de ces résultats, les MCs luminescents du $GdVO_4$ mono-dopés Er^{3+} et co-dopés $Er^{3+}-Yb^{3+}$ peuvent être utilisés comme thermomètres luminescents dans la plage de température de 110-450 K, qui peut être étendue à 473 K, selon les résultats précédents [12].

Références.

- [1] Klier, D. T.; Kumke, M. U. Up-conversion Luminescence Properties of NaYF₄ : Yb-Er Nanoparticles Co-doped with Gd³⁺, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, 3363-3373.
- [2] Debasu, M. L.; Ananias, D.; Pastoriz, I.; Marzan, L. M. L.; Rocha, J.; Carlos, L. D. All-in-one optical heater-thermometer nanoplatfrom operative from 300 to 2000 K based on Er³⁺ emission and blackbody radiation, *Advanced Materials* **2013**, 25, 4868-4874.
- [3] Savchuk, O. A.; Carvajal, J. J.; Cascales, C.; Aguiló, M.; Díaz, F. Benefits of Silica Core-Shell Structures on the Temperature Sensing Properties of Er,Yb :GdVO₄ Up-Conversion Nanoparticles, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, 8, 7266-7273.
- [4] Wade, S. A.; Collins, S. F.; Baxter, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, *Journal of Applied Physics* **2003**, 94, 4743-4756.
- [5] Rai, V. K. Temperature sensors and optical sensors, *Applied Physics B* **2007**, 88, 297-303.
- [6] Savchuk, O. A.; Haro-González, P.; Carvajal, J. J.; Jaque, D.; Massons, J.; Aguiló, M.; Díaz, F. Er:Yb:NaY₂F₅O up-converting nanoparticles for sub-tissue fluorescence lifetime thermal sensing, *Nanoscale* **2014**, 16, 9727-9733.
- [7] León-Luis, S. F.; Monteseuro, V.; Rodríguez-Mendoza, U. R.; Martín, I. R.; Alonso, D.; Cáceres, J. M.; Lavín, V. 2CaO·Al₂O₃:Er³⁺ glass: an efficient optical temperature sensor, *Journal of Luminescence* **2016**, 179, 272-279.
- [8] Huang, F.; Gao, Y.; Zhou, J. C.; Xua, J.; Wang, Y. S. A promising green Up-conversion phosphor for optical temperature sensing, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 639, 325-329.
- [9] Mahata, M. K.; Tiwari, S. P.; Mukherjee, S.; Kumar, K.; Rai, V. K. YVO₄: Er³⁺/Yb³⁺ phosphor for multifunctional applications, *J. Opt. Soc. Am. B* **2014**, 31, 1814-1821.
- [10] Mahata, M. K.; Kumar, K.; Rai, V. K. A Highly Sensitive Thermographic Phosphor and its Optical Nanoheater Behavior, *Sensors and Actuators B* **2015**, 209, 775-780.
- [11] Pandey, A.; Rai, V. K.; Kumar, V.; Swart, H. C. Up-conversion Based Temperature Sensing Ability of Er³⁺-Yb³⁺ co-doped SrWO₄: An Optical Heating Phosphor, *Sensors and Actuators B* **2015**, 209, 352-358.

- [12] Gavrilovic, T. V.; Jovanovic, D. J.; Lojpur, V.; Dramicanin, M. D. Multifunctional Eu^{3+} - and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Doped GdVO_4 Nanoparticles Synthesized by Reverse Micelle Method, *Scientific Reports* **2015**, 4, 4209.
- [13] Nikolić, M. G.; Jovanović, D. J.; Dramićanin, M. D. Temperature dependence of emission and lifetime in Eu^{3+} - and Dy^{3+} -doped GdVO_4 , *Applied Optics* **2013**, 52, 1716–1724.
- [14] Xin, H.; Lin, L. X.; Wu, J. H.; Yan, B. Hydrothermal synthesis and multi-color photoluminescence of $\text{GdVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$) sub-micrometer phosphors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronic* **2011**, 22, 1330-1334.
- [15] Yang, L.; Li, L.; Zhao, M.; Li, G. Size-induced variations in bulk/surface structures and their impact on photoluminescence properties of $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 9956-9965.
- [16] Hsu, C.; Powell, R. C. Energy transfer in europium doped yttrium vanadate crystals, *Journal of Luminescence* **1975**, 10, 273-293.
- [17] Gruber, J. B.; Burdick, G. W.; Chandra, S.; Sardar, D. K. Analyses of the ultraviolet spectra of Er^{3+} in Er_2O_3 and Er^{3+} in Y_2O_3 , *Journal of Applied Physics* **2010**, 108, 23109-23115.
- [18] Dong, H.; Sun, L. D.; Yan, C. H. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions, *Nanoscale* **2013**, 5, 5703-5714.
- [19] Liang, Y.; Noh, H. M.; Xue, J.; Choi, H.; Park, S. H.; Choi, B. C.; Kim, J. H.; Jeong, J. H. High quality colloidal $\text{GdVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ up-conversion nanoparticles synthesized via a protected calcination process for versatile applications, *Materials and Design* **2017**, 130, 190-196.
- [20] Noh, H. M.; Yang, H. K.; Moon, B. K.; Choi, B. C.; Jeong, J. H.; Choi, H.; Kim, J. H. Effect of Yb^{3+} Concentrations on the Up-conversion Luminescence Properties of $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ Phosphors, *Journal of Applied Physics* **2013**, 52, 01AM02.
- [21] Pollnau, M.; Gamelin, D. R.; Lüthi, S. R.; Güdel, H. U.; Hehlen, M. P. Power Dependence of Up-conversion Luminescence in Lanthanide and Transition-Metal-Ion Systems, *Physical Review B* **2000**, 61, 3337-3346.
- [22] Liu, H.; Xu, C. T.; Lindgren, D.; Xie, H.; Thomas, D.; Gundlach, C.; S. Andersson-Engels, S. Balancing Power Density Based Quantum Yield Characterization of Upconverting Nanoparticles for Arbitrary Excitation Intensities, *Nanoscale* **2013**, 5, 4770-4775.

- [23] Marciniak, L.; Waszniewska, K.; Bednarkiewicz, A.; Hreniak, D.; Streck, W. Sensitivity of a Nanocrystalline Luminescent Thermometer in High and Low Excitation Density Regimes, *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, 8877–8882.
- [24] Suo, H.; Guo, C.; Zheng, J.; Zhou, B.; Ma, C.; Zhao, X.; Li, T.; Guo, P.; Goldys, E. M. Sensitivity Modulation of Up-converting Thermometry through Engineering Phonon Energy of a Matrix, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, 8, 30312–30319.
- [25] Leon-Luis, S. F.; Rodriguez-Mendoza, U. R.; Lalla, E.; Lavin, V. Temperature sensor based on the Er^{3+} green upconverted emission in a fluorotellurite glass, *Sensors and Actuators B* **2011**, 158, 208-213.
- [26] Bertini, C.; Toncelli, A.; Tonelli, M.; Cavalli, E.; Magnani, N. Optical Spectroscopy and Laser Parameters of $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}$, *Journal of Luminescence* **2004**, 106, 235–242.
- [27] Zhuang, N. F.; Hu, X. L.; Gao, S. K.; Zhao, B.; Chen, J. L.; Chen, J. Z.; Spectral properties and energy transfer of Yb, Er: GdVO_4 crystal, *Applied Physics B* **2006**, 82, 607–613.
- [28] Li, L.; Qin, F.; Zhou, Y.; Zheng, Y.; Zhao, H.; Zhang, Z. Approximate energy gaps, dissimilar relative thermal sensitivities, *Sensors and Actuators B* **2018**, 269, 203–209.
- [29] Sedlmeier, A.; Achatz, D. E.; Fischer, L. H.; Gorris, H. H.; Wolfbeis, O. S. Photon up-converting nanoparticles for luminescent sensing of temperature, *Nanoscale* **2012**, 22, 7090-7096.
- [30] Xu, W.; Chen, B.; Yu, W.; Zhu, Y.; Liu, T.; Xu, S.; Min, X.; Bai, X.; Song, H. The up-conversion luminescent properties and silver-modified luminescent enhancement of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ NPs, *Dalton Transactions* **2012**, 41, 13525-13532.
- [31] Dramicanin, M. Luminescence Thermometry: Methods, Materials and Applications, Chapter 6. **2018**, 113-157.
- [32] Leon-Luis, S. F.; Rodriguez-Mendoza, U. R.; Haro-González, P.; Martín, I. R.; Lavín, V. Role of the host matrix on the thermal sensitivity of Er^{3+} luminescence in optical temperature sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, 174, 176-186.
- [33] Vijaya, N.; Babu, P.; Venkatramu, V. ; Jayasankar, C. K.; León-Luis, S. F.; Rodríguez-Mendoza, U. R.; Martín, I. R.; Lavín, V. Optical characterization of Er^{3+} -doped zinc fluorophosphate glasses for optical temperature sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, 186, 156-164.

- [34] Tiwari, S. P.; Mahata, M. K.; Kumar, K.; Rai, V. K. Enhanced temperature sensing response of up-conversion luminescence in ZnO–CaTiO₃: Er³⁺/Yb³⁺ nano-composite phosphor, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *150*, 623-630.
- [35] Li, X.; Cao, J.; Wei, Y.; Yang, Z.; Guo, H. Optical Thermometry Based on Up-Conversion Luminescence Behavior of Er³⁺ -Doped Transparent Sr₂YbF₇ Glass-Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* **2015**, *98*, 3824–3830.
- [36] Savchuk, O. A.; Carvajal, J. J.; Brites, C. D. S.; Carlos, L. D.; Aguiló, M.; Díaz, F. Up-conversion thermometry: a new tool to measure the thermal resistance of nanoparticles, *Nanoscale* **2018**, *10*, 6602-6610.
- [37] Brites, C. D. S.; Millan, A.; Carlos, L. D. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Chapter 281. **2016**, *49*, 339-427.
- [38] Dos Santos, P. V.; De Araujo, M. T.; Gouveia-Neto, A. S.; Neto, J. A. M.; Sombra, A. S. B. Optical Thermometry Through Infrared Excited Up-conversion Fluorescence Emission in Er³⁺ and Er³⁺–Yb³⁺ -doped Chalcogenide Glasses, *Journal of Quantum Electronics* **1999**, *35*, 395-399.
- [39] Chen, G.; Somesfalean, G.; Liu, Y.; Zhang, Z.; Sun, Q.; Wang, F. Up-conversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO₂ nanocrystals, *Physical Review B* **2007**, *75*, 195204-195209.
- [40] Chen, G.; Lei, R.; Huang, F.; Wang, H.; Zhao, S.; Xu, S. Optical temperature sensing behavior of Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺:Y₂O₃ nanoparticles based on thermally and non-thermally coupled levels, *Optics Communications* **2018**, *407*, 57-62.
- [41] Alencar, M. A. R.; Maciel, G. S.; De Araujo, C. B.; Patra, A. Er³⁺- Doped BaTiO₃ Nanocrystals for Thermometry: Influence of Nano-environment on the Sensitivity of a Fluorescence Based Temperature Sensor, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 4753–4755.
- [42] Savchuk, O. A.; Carvajal, J. J.; Massons, J.; Cascales, C.; Aguiló, M.; Díaz, F.; Novel low-cost, compact and fast signal processing sensor for ratiometric luminescent nanothermometry, *Sensors and Actuators A : Physical* **2016**, *250*, 87-95.
- [43] Vijaya, N.; Babu, P.; Venkatramu, V.; Jayasankar, C. K.; León-Luis, S. F.; Rodríguez-Mendoza, U. R.; Martín, I. R.; Lavín, V. Optical characterization of Er³⁺-doped zinc

fluorophosphate glasses for optical temperature sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, 186, 156-164.

[44] Zheng, H.; Chen, B.; Yu, H.; Zhang, J.; Sun, J.; Li, X.; Sun, M.; Tian, B.; Zhong, H.; Fu, S.; Hua, R.; Xia, H. Temperature sensing and optical heating in Er^{3+} single-doped $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ particles, *RSC Advances* **2014**, 4, 47556-47563.

[45] Sinha, S.; Mahata, M. K.; Kumar, K. Up/down-converted green luminescence of Er^{3+} - Yb^{3+} doped paramagnetic gadolinium molybdate: a highly sensitive thermographic phosphor for multifunctional applications, *RSC Advances* **2016**, 6, 89642-89654.

[46] Singh, A. K.; Shahi, P. K.; Raib, S. B.; Ullrich, B. Host matrix impact on Er^{3+} upconversion emission and its temperature dependence, *RSC Advances* **2015**, 5, 16067-16073.

[47] Sui, G. Z.; Li, X. P.; Cheng, L. H.; Zhang, J. S.; Sun, J. S.; Zhong, H. Y.; Tian, Y.; Fu, S. B.; Chen, B. J. Laser cooling with optical temperature sensing in Er^{3+} -doped tellurite-germanate glasses, *Applied Physics B* **2013**, 110, 471-476.

[48] Wang, R.; Zhang, X.; Liu, F.; Chen, Y.; Liu, L. Concentration effects on the FIR technique for temperature sensing, *Optical Materials* **2015**, 43, 18-24.

Chapitre 5 : Calibration du thermomètre à luminescence primaire à base de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}$ - Yb^{3+} et sa dépendance de la puissance d'excitation

5 Introduction.

Ces dernières années, la nécessité de nouveaux systèmes permettant de mesurer la température par contact dans des systèmes ayant des dimensions de l'ordre du micromètre et du nanomètre a suscité une immense recherche dans le but de développer un nouveau nano ou micro-thermomètre. Les cristaux dopés aux ions Ln offrent maintes caractéristiques fascinantes et palpitantes à être utilisées comme ces nano ou micro-thermomètres désirés, tels que les petites mensurations, la stabilité chimique et physique, la versatilité dans les longueurs d'onde utilisées pour l'excitation et pour lire la température et la sensibilité thermique relativement élevée [1]. D'autre part, il faut prêter attention à leur utilisation comme nano-thermomètres, comme il est indiqué par Labradoz *et al.* [2], en prêtant attention à la dépendance de la puissance d'excitation et à l'auto-absorption de la lumière émise. Plusieurs études récentes consacrant la nanothermométrie basée principalement sur des cristaux dopés aux ions Ln ont été rapportées dans la bibliographie [3,4].

Comme il est déjà mentionné dans le second chapitre de cette thèse, il existe une approche classique pour déterminer la température basée sur la PL des ions Ln qui consiste à utiliser comme paramètre thermométrique le rapport de deux intensités d'émission, Δ , en utilisant leur intensité intégrée. Si ces deux niveaux sont assez proches énergétiquement, pour être couplés thermiquement, la loi de distribution de Boltzmann déterminera la distribution de la population électronique entre eux, et par la suite la température peut être exprimée comme suit :

$$\Delta = \frac{I_2}{I_1} = B \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

étant donné que I_2 et I_1 , les deux intensités provenues des deux transitions électroniques des niveaux 2 et 1, respectivement, à l'état fondamental, k_B est la constante de Boltzmann et ΔE est la différence d'énergie entre le barycentre énergétique des deux niveaux émetteurs. B est le pré-facteur, constant, qui dépend des paramètres radiatifs de l'ion émetteur, tels que la dégénérescence des états émetteurs, leurs rapports de ramification et taux d'émission spontanée, et leurs fréquences angulaires (liées à la longueur d'onde de l'émission) des deux émissions [3].

Comme il est discuté dans les chapitres 2 et 4, pour les applications thermométriques, l'ion Ln Erbium est un bon candidat pour être utilisé comme ion dopant dans des matrices hôtes, qui lui permet d'avoir un seul site cristallin, et par la suite d'avoir un seul centre d'émission. Pour l'ion Er, le rapport thermométrique est souvent déterminé en utilisant les niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$, qui émettent une intense lumière verte lors de leurs désexcitations radiatives vers l'état fondamental, et ils sont des TCLs. De ce fait, l'approche traditionnelle décrite ci-dessus en utilisant l'**Expression (5.1)** a été appliquée à l'ion Erbium [3]. De plus, en vue de l'aptitude de cet ion à présenter le processus d'anti-Stokes quand il sera sensibilisé avec l'ion Yb^{3+} , le couple d'ions Yb^{3+} et Er^{3+} a été largement utilisé en l'excitant autour de 980 nm et en utilisant les émissions vertes pour lire la température, en se basant sur leur processus efficace de sensibilisation par anti-Stokes [5].

En 2017, Balabhadra *et al.* [6] ont déjà rapporté la possibilité d'étalonner comme thermomètre primaire, déjà défini et distingué du thermomètre secondaire dans le second chapitre de cette thèse, un nano ou micro-thermomètre basé sur le processus d'anti-Stokes de l'émission issue des deux niveaux électroniques d'Erbium couplés dans les nanocristaux de $SrF_2 : Er-Yb$. Ils ont montré que le développement et la compréhension des thermomètres primaires luminescents efficaces dans lesquels le rapport thermométrique est basé sur une équation d'état connue éviterait les tâches fastidieuses de maints calibrages dans des différents domaines.

D'autre part, de nombreux travaux [7,8] ont déjà rapporté la dépendance du rapport thermométrique de la puissance d'excitation dans différentes matrices cristallines hôtes utilisées comme base de thermomètre. Deux effets différents peuvent contribuer à cette dépendance, tels que l'effet de chauffage provoqué par le laser sur l'échantillon et la différence de l'effet de la puissance du laser sur la population des deux niveaux émetteurs, dans lesquels le thermomètre luminescent sera basé.

L'étude des performances thermométriques menée dans le chapitre précédent de cette thèse s'avère bien que sous la condition anti-Stokes, le composé $GdVO_4 : 1 \text{ at.} \% Er^{3+}, 20 \text{ at.} \% Yb^{3+}$ a eu la meilleure sensibilité thermique relative par comparaison avec les autres sensibilisateurs qu'on a développés de formulation $GdVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$. Alors comme suite de travail, dans le présent chapitre, on a sélectionné ce dernier composé pour qu'on lui confère

une étude spectroscopique afin d'étudier sa potentialité en application comme thermomètre primaire. De ce fait, dans ce chapitre, on va évaluer les caractéristiques de l'étalonnage primaire du thermomètre à base des MCs de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} et on va étudier les effets de la puissance d'excitation laser sur les paramètres et les performances du thermomètre primaire développé.

5.1 Caractérisations microstructurales des microcristaux de GdVO_4 co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} .

Une étude microstructurale minutieuse des MCs de formulation GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} obtenus par la voie classique solide-solide a été déjà menée dans le quatrième chapitre de ce manuscrit. De telles sortes que les MCs obtenus cristallisent bien dans le système tétragonale sous le groupe d'espace $I4_1/amd$. La visualisation microscopique par ESEM a permis de voir des cristaux micrométriques de longueur comprise entre 500 et 4000 nm et de forme cristalline quasi-elliptique (voir **Figures 4.1** et **4.3 (d)** du chapitre précédent).

En vue de l'importance effet qui peut être engendré par le mécanisme non radiatif dans le travail présent, il est également utile de rappeler les valeurs des énergies des phonons de la matrice hôte GdVO_4 . Comme il est rapporté précédemment dans le quatrième chapitre de ce manuscrit, l'analyse par spectroscopie FT-IR a permis d'identifier une large valeur d'énergie d'environ de 740 cm^{-1} ($\sim 13,5 \mu\text{m}$) assignable au mode phonon actif IR qui est attribué à la bande de liaison V-O. Cette large valeur d'énergie des phonons peut ainsi être liée à l'importance du rôle des désexcitations non radiatives multi-phononiques dans cette matrice hôte (voir **Figure 4.2** du chapitre précédent).

5.2 Caractérisations spectroscopiques des microcristaux GdVO_4 co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} .

5.2.1 Calibration du thermomètre à luminescence primaire.

Les spectres d'émission anti-Stokes à température ambiante dans le domaine spectral allant de 495 à 580 nm pour les MCs de formulation GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} obtenus en excitant par une diode laser émettant à 980 nm et en variant la puissance

d'excitation du 7 à 141.6 mW sont représentés dans la **Figure 5.1 (a)**. Ces spectres exhibent deux bandes d'émission verte et intense, qui proviennent des transitions électroniques ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (~525 nm) et ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (~552 nm) des ions Er^{3+} . Même à des faibles puissances d'excitation laser (7 mW), la luminescence d'anti-Stokes de l'échantillon analysé peut être observée. Au fur et à mesure que la puissance d'excitation augmente, l'intensité de la luminescence d'anti-Stokes augmente significativement, ce qui peut être corrélée à l'augmentation des populations électroniques dans les états excités des ions dopants (voir **Figure 5.1 (a)**). Même à haute puissance d'excitation (141.6 mW), l'intensité des pics d'émission ne cesse pas d'augmenter. D'autant qu'à faible puissance d'excitation, l'intensité d'émission provenant de la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ demeure plus intense que celle provenant de la transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. À une excitation de 52.2 mW, les intensités des émissions issues des deux niveaux ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$ sont presque égaux, tandis qu'au-dessus de cette valeur, l'intensité d'émission générée par la transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ devienne plus intense que celle générée par la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (voir l'encadré de la **Figure 5.1 (a)**).

Théoriquement, l'énergie de gap ΔE ne dépend pas de la puissance d'excitation, alors elle devrait être la même quelle que soit la valeur de la puissance d'excitation utilisée. L'énergie de gap expérimentale ΔE séparant les deux manifolds (${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$) peut être déduite à partir de l'ajustement des deux enveloppes (I_H et I_S) dans les spectres de PL expérimentaux enregistrés à température ambiante (300 K) et à différentes puissances d'excitation (7-141.6 mW) en utilisant une seule fonction Gaussienne pour chaque enveloppe (en utilisant la routine de l'analyseur de pics du logiciel "**OriginLab**"), puis en calculant l'énergie séparant les barycentres des niveaux ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$ par la méthode arithmétique pondérée en utilisant l'intensité intégrée et l'énergie correspondantes à chaque bande Gaussienne. La variation de ΔE avec la puissance d'excitation pour les MCs préparés est illustrée dans la **Figure 5.1 (b)** et leurs valeurs sont tabulées dans le **Tableau 5.1**. Comme prévu, toutes les valeurs sont très similaires en raison de l'écrantage des électrons actifs dans les ions Ln par rapport au champ cristallin. En fait, pour des valeurs de la puissance d'excitation variant de 7 à 141.6 mW, les valeurs d'énergie de gap ΔE sont retrouvées dans la plage 893-916 cm^{-1} (voir **Figure 5.1 (b)**). La valeur d'énergie de gap la plus proche de celle théorique (785 cm^{-1}) [9] est celui qui est la valeur minimale (893 cm^{-1}) obtenue pour une puissance d'excitation de 15.1 mW. Puisque l'erreur s'ajoute alors l'erreur d'écart de l'énergie,

$\epsilon\Delta E$, correspondante à l'énergie de gap calculée à 15.1 mW est la somme des erreurs sur l'énergie de chaque bande Gaussienne utilisée pour calculer l'écart de l'énergie. Elle a également été calculée comme étant de 6 cm^{-1} . En effet, la valeur d'énergie de gap $893 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ sera utilisée pour tous les calculs suivants.

Comme on a déjà mentionné dans l'introduction par l'**Équation (5.1)** et comme on a défini dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, le rapport d'intensité intégrée FIR des deux TCLs donné par l'**Équation (2.1)** du chapitre 2, on peut réécrire cette formule du calcul du rapport FIR, également noté Δ , en utilisant les émissions vertes de l'Erbium pour obtenir ce rapport comme suit :

$$\Delta = \frac{I_H}{I_S} = \frac{g_H \vartheta_H A_H}{g_S \vartheta_S A_S} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5.2)$$

Dorénavant, Δ sera utilisé pour mentionner le rapport d'intensité calculé à partir les spectres d'émission enregistrés à la température ambiante (300 K) et aux différentes puissances d'excitation (7-141.6 mW), alors que FIR sera utilisé pour mentionner le rapport d'intensité calculé à partir les spectres d'émission enregistrés à différentes températures (303-513 K) pour la même puissance d'excitation donnée.

La valeur de Δ en absence d'excitation laser (pas de chauffage par laser, Δ_0) et la constante pré-exponentielle correspondante B peuvent être déterminées à partir du traçage de la courbe représentative de Δ en fonction de la puissance d'excitation en extrapolant l'ajustement linéaire de cette courbe à la limite de la puissance d'excitation quand elle tend vers zéro (voir **Figure 5.1 (c)**).

Comme il est montré dans la **Figure 5.1 (c)**, le comportement linéaire peut être étendu jusqu'à environ 100 mW de puissance d'excitation laser pour l'échantillon prescrit. En se référant à la bibliographie, il a été montré que le comportement linéaire pour les systèmes à base de Er-Yb peut être prévu entre 100 et 300 mW/cm² [1], qui est assurément dépendant de la matrice hôte et de la concentration des dopants. Comme prévu, à haute densité de puissance d'excitation, la dépendance du FIR n'est plus linéaire, car dans ce cas le FIR n'est pas gouverné seulement par la loi de distribution de Boltzmann en tant que responsable de la population électronique des deux états émetteurs. D'une manière cruciale, il est montré

précédemment par Marciniak *et al.* [10] que les mécanismes de dépeuplement non radiatif seront plus importants dans les régimes d'excitation plus élevés.

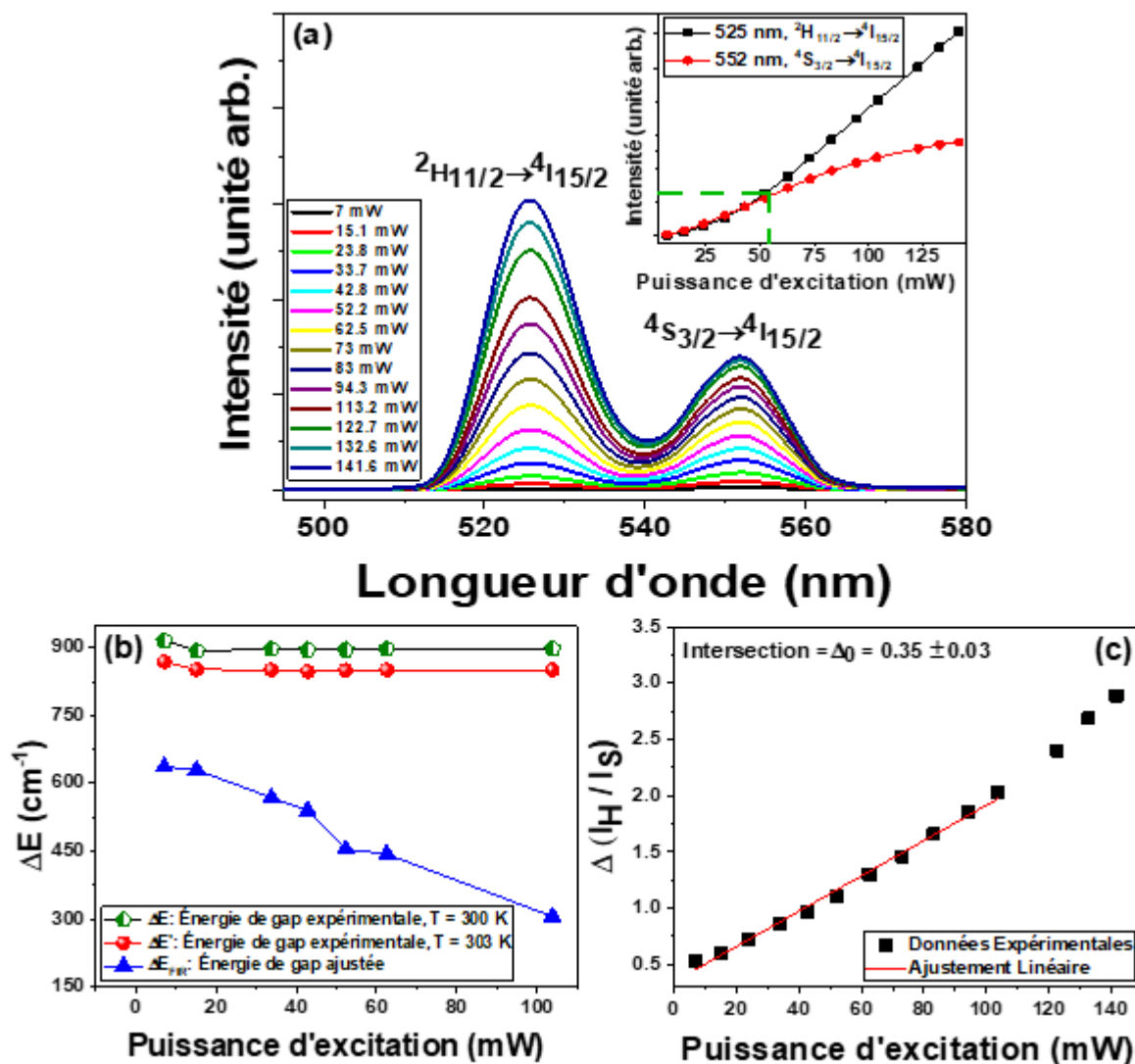


Figure 5.1. (a) Spectres d'émission anti-Stokes des MCs $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$ enregistrés à température ambiante (300 K) et à différentes puissances d'excitation (de 7 mW à 141.6 mW) lors d'une excitation avec une diode laser de 980 nm. L'encadré montre l'évolution de l'intensité d'émission verte provenant des deux sous-niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ en fonction de la puissance d'excitation. (b) Énergies de gap expérimentales et ajustées entre les deux émissions à 525 nm et à 552 nm en fonction de la puissance d'excitation. (c) Avancement du paramètre thermométrique, Δ , avec la puissance d'excitation du laser à température ambiante (300 K).

La valeur de Δ_0 correspondant à l'intersection vaut 0.35 ± 0.03 , de telle sorte que l'erreur 0.03 est donnée directement par les résultats d'ajustement linéaire en extrapolant la courbe représentative de Δ en fonction de la puissance d'excitation à la limite de la puissance d'excitation quand elle tend vers zéro. En se référant à l'**Équation (5.2)** de tel sorte que $\Delta = \Delta_0$, $T = 300$ K et $\Delta E = 893 \pm 6$ cm⁻¹, la constante B pourrait être calculée et sa valeur est de 25.17. Cette valeur est très proche de celle calculée à partir des paramètres de Judd Ofelt remplacés dans l'expression du calcul de B qui est rapportée dans le quatrième chapitre de ce manuscrit (**Formule (4.2)**) et est décrite par Brites *et al.* [11], soit 26.4 pour la matrice co-dopée.

À la limite de zéro de puissance d'excitation, la température de l'échantillon, T_0 , correspondante à ce que le laser n'induit aucun chauffage de l'échantillon peut être déduite de l'**Équation (2.2)** du second chapitre, et elle peut être déterminée comme suit :

$$T_0 = \frac{\Delta E}{k_B} \frac{1}{\ln\left(\frac{B}{\Delta_0}\right)} \quad (5.3)$$

En utilisant les valeurs des paramètres obtenues : $\Delta E = 893$ cm⁻¹, $\Delta_0 = 0.35$ et $B = 25.17$; la température T_0 peut être calculée et sa valeur vaille 299.9 ± 0.1 K dont 0.1 K représente l'incertitude sur la température mesurée (θT) donnée par le constructeur de la platine de chauffage.

La température absolue peut être déterminée directement par le rapport Δ/Δ_0 décrit précédemment dans le second chapitre par la formule suivante :

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{\Delta E} \ln\left(\frac{\Delta}{\Delta_0}\right) \quad (5.4)$$

où T_0 et Δ_0 sont, respectivement, la température et le rapport de I_H à I_S à la limite de la puissance d'excitation quand elle tend vers zéro, ΔE représente l'énergie de gap expérimentale obtenue pour chaque puissance d'excitation donnée et Δ représente le rapport de I_H à I_S calculé aux différentes températures pour une puissance d'excitation donnée.

Afin de valider la méthode proposée pour calculer la température absolue, qui sera notée dorénavant par T_{abs} , en utilisant l'**Équation (5.4)**, on a tracé sa variation en fonction de

la température lue à partir du thermocouple, T_{mes} , placé en contact avec le porte-échantillon des MCs à traiter de vanadate de $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ excité par une diode laser émettant à 980 nm et par différentes puissances d'excitation (7 mW-103.8 mW) (voir **Figure 5.2**). À la température ambiante et aux températures proches de celle-ci, il y a une différence significative entre la température absolue calculée et celle expérimentale pour toutes les puissances d'excitation utilisées. En augmentant la température de l'échantillon, cette différence en température diminue presque parfaitement pour la plus faible puissance d'excitation utilisée (7 mW). D'autant que pour des puissances d'excitation plus élevées que 7 mW, cette différence sera plus importante toute fois que la puissance d'excitation est plus élevée pour chaque température expérimentale donnée. Cela peut en témoigner l'effet d'échauffement de l'échantillon généré par des puissances d'excitation plus élevées. Particulièrement, pour la valeur de puissance d'excitation de 7 mW, les faibles déviations de la température mesurée ou bien lue à l'aide du thermocouple relativement de celles calculées à la température ambiante et aux températures proches de celle-ci, sont dues à l'incrément de la température locale des MCs induit par l'excitation laser (7 mW) (voir **Figure 5.2**). Ces déviations ont également été rapportées dans les travaux réalisés par Balabhadra *et al.* [6].

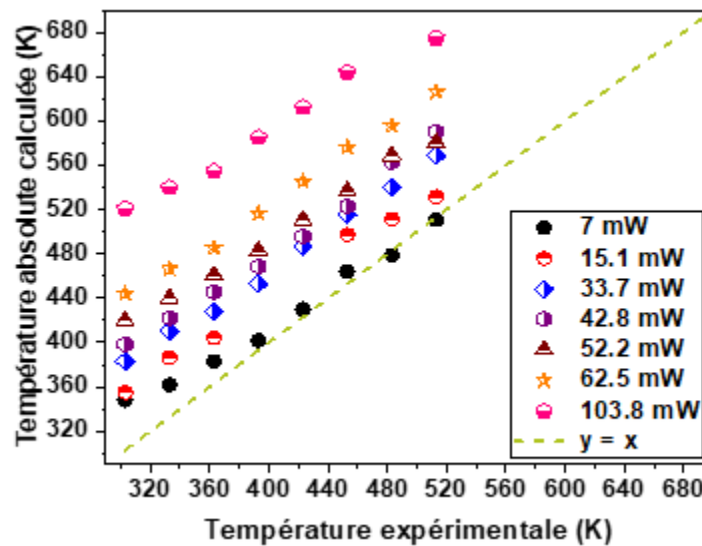


Figure 5.2. La température absolue calculée en utilisant l'Équation (5.2) avec $T_0 = 299.9$ et $\Delta_0 = 0.35$ sont, respectivement, la température et le rapport de I_H à I_S à la limite de la puissance d'excitation quand elle tend vers zéro, ΔE représente l'énergie de gap expérimentale obtenue à température ambiante (300 K) pour chaque puissance d'excitation

donnée et Δ représente le rapport de I_H à I_S calculé aux différentes températures pour chaque puissance d'excitation donnée, et comparée à la température mesurée, lue à l'aide d'un thermocouple, pour le composé GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} . La ligne pointillée correspond à la fonction $y = x$.

5.2.2 Dépendance du rapport thermométrique de la puissance d'excitation du laser.

Comme il est mentionné précédemment dans l'introduction, lorsque la dépendance en puissance de l'émission issue du multiplet ${}^2\text{H}_{11/2}$ par rapport à celle issue du multiplet ${}^4\text{S}_{3/2}$ est différente, on peut prédire qu'il y a une dépendance du FIR avec la puissance d'excitation. La **Figure 5.3 (a)** montre la dépendance en puissance de ces émissions dans l'échantillon à étudier. Déjà, il a été mentionné dans la littérature par Leiping *et al.* [12] que pour un processus d'anti-Stokes non saturé, l'intensité d'émission d'anti-Stokes (I_{up}) est proportionnelle à la puissance d'excitation P , c'est-à-dire, $I_{up} \propto P^n$, où n est le nombre de photons nécessaires pour peupler l'état d'excitation émetteur correspondant. À l'instar des résultats montrés dans la **Figure 5.3 (a)**, les pentes obtenues à faible puissance d'excitation que ce soit pour l'émission provenant du niveau ${}^2\text{H}_{11/2}$ ou bien pour celle provenant du niveau ${}^4\text{S}_{3/2}$ sont presque similaires et le nombre des photons nécessaires pour peupler ces deux niveaux dans notre échantillon dans ce cas, n_{basse} , est 2. Tandis qu'à puissance d'excitation plus élevée, les pentes, n_{haute} , pour les deux niveaux ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$ sont largement différentes. Alors, on peut mentionner qu'il existe deux régimes d'excitation qui caractérisent la région des puissances d'excitation de notre étude : Au-dessous de 62.5 mW, on est en mesure de travailler à des faibles puissances d'excitation. À partir de cette dernière valeur, on est en mesure de travailler à des puissances d'excitation élevées, d'autant que le régime de saturation est atteint. La large différence en valeur des pentes obtenues à des puissances d'excitation élevées devrait refléter que la dépendance de l'intensité d'anti-Stokes peut être affectée par le chauffage de l'échantillon généré par ces puissances d'excitation plus élevées, comme il a été discuté par Joseph *et al.* [13], et aussi par la situation différente de compétition entre la désexcitation linéaire et l'anti-Stokes, pour chaque état émetteur [14]. En outre, en vue de la complexité de la structure du niveau d'énergie des ions Ln, les états excités peuvent alors être peuplés et dépeuplés via plusieurs processus différents. Ces complexes mécanismes de

peuplement électronique et la compétition entre le processus de désexcitation linéaire et le processus d'anti-Stokes affectent la dépendance entre le FIR et la puissance d'excitation, en s'écartant du nombre exact de photons nécessaire pour peupler l'état excité [12].

En revenant à ce qu'on a déjà bien détaillé, dans le quatrième chapitre, à propos le mécanisme de TE de l'ion d' Yb^{3+} à l'ion d' Er^{3+} par une excitation d'anti-Stokes de 980 nm, on aboutit à ce que suite de cette excitation les ions Yb^{3+} transfèrent efficacement leur énergie à l' Er^{3+} [15] tout en peuplant l'état excité $^4\text{I}_{11/2}$. L'état électronique excité $^4\text{I}_{11/2}$ de l' Er^{3+} peut capter de l'énergie d'un deuxième ion Yb^{3+} environnant et promouvoir ses électrons au niveau d'énergie plus élevée $^4\text{F}_{7/2}$. Puis, l'ion Er^{3+} dans son état excité $^4\text{F}_{7/2}$ peut être désexcité de manière non radiative aux états excités $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$. Finalement, des relaxations radiatives à l'état fondamental se produisent tout en générant les émissions vertes observées (voir la **Figure 5.3 (b)**). Alors, il est tout à fait clair que ces émissions sont principalement un processus d'anti-Stokes à deux photons, comme on a déjà approuvé par le calcul de la valeur de n , juste dans le paragraphe précédent.

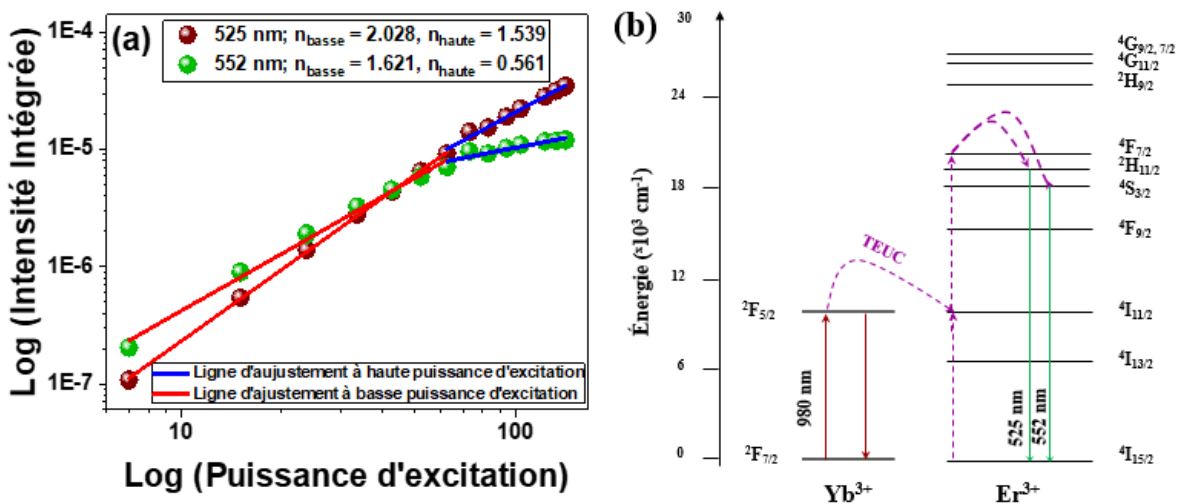


Figure 5.3. (a) Intensités intégrées mesurées des bandes d'émission verte en fonction de la puissance d'excitation, après excitation à 980 nm ; les ajustements linéaires correspondent à l'équation $I_{up} \propto P^n$ où n_{basse} et n_{haute} représentent, respectivement, les pentes correspondantes à faible et à haute puissance d'excitation laser. (b) Diagramme des niveaux d'énergie du système Er^{3+} - Yb^{3+} dans le GdVO_4 et mécanisme d'anti-Stokes plausible sous excitation NIR de 980 nm.

Pour avoir des renseignements nets sur l'effet de la puissance d'excitation utilisée sur le thermomètre luminescent basé sur la technique du FIR à base des MCs de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} opérés sous la condition d'anti-Stokes, leurs spectres d'émission dépendante de la température ont été performés à des différentes valeurs de puissance d'excitation (de 7 à 103.8 mW) et à diverses valeurs de température situées dans la plage allant de 303 K à 513 K (voir **Figure 5.4**).

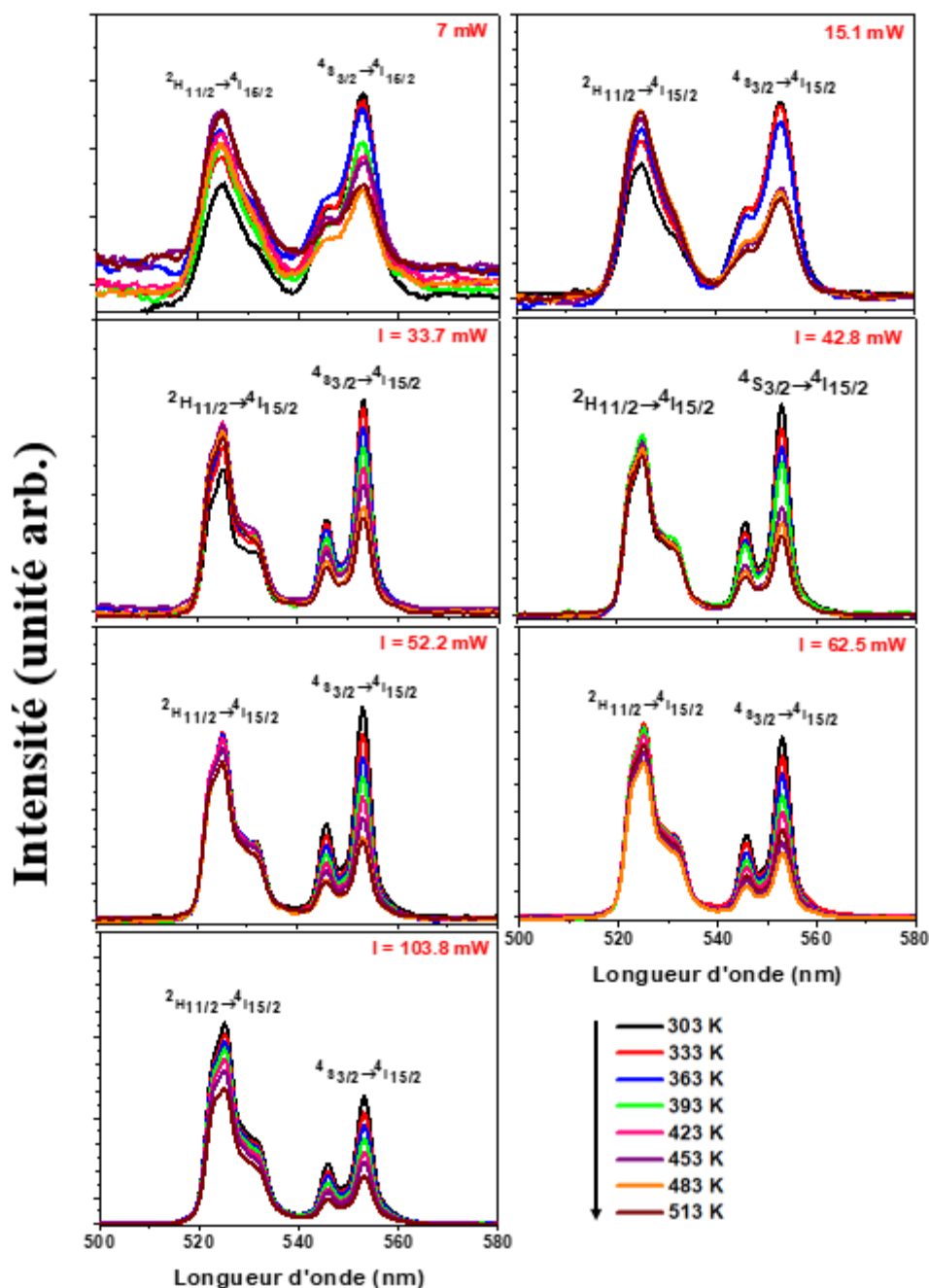


Figure 5.4. Spectres d'émission anti-Stokes de GdVO₄ : 1 at.% Er³⁺, 20 at.% Yb³⁺ contrôlé dans la plage de température de 303 à 513 K et excité sous 980 nm aux différentes puissances d'excitation allant de 7 à 103.8 mW.

À la vue des résultats montrés dans la **Figure 5.4**, on peut déduire que tous les spectres élucident deux bandes d'émission vertes correspondantes aux transitions provenant des niveaux excités $2H_{11/2}$ et $4S_{3/2}$ vers l'état fondamental $4I_{15/2}$ de l'Er³⁺. À basse température et à

faible puissance d'excitation (inférieure à 62.5 mW), l'intensité d'émission provenant de la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ est supérieure à celle provenant de la transition ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. En augmentant la température, l'intensité d'émission générée par la transition ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ devienne plus intense que celle générée par la transition ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. À partir la valeur de puissance d'excitation de 62.5 mW, l'émission résultante du manifold ${}^4S_{3/2}$ devienne moins intense que celle résultante du manifold ${}^2H_{11/2}$ même à des températures basses. Alors, à nouveau il est clairement appréciable qu'à partir de cette valeur de puissance d'excitation (62.5 mW), on est en face de travailler dans le régime de saturation. Selon l'approche prise par Marciniak *et al.* [10] dans leur discussion de ses travaux, le résultat auquel on peut s'attendre dans notre travail est ce que les paramètres thermométriques caractéristiques de notre échantillon à analyser seront moins performants dans le régime de saturation.

En adaptant la structure multi-pic d'ajustement des courbes d'émission montrées dans la **Figure 5.4**, les aires intégrées de chaque manifold (${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$) de l' Er^{3+} peuvent être déterminées, et par la suite les valeurs du FIR peuvent être calculées pour tous les spectres à chaque température ainsi qu'à chaque puissance d'excitation. L'évolution du FIR dans sa forme logarithmique en fonction de l'inverse de la température et pour toutes les valeurs de la puissance d'excitation de notre étude est illustrée dans la **Figure 5.5**. Comme on a déjà prédit auparavant à partir la **Figure 5.3 (a)** qui montre différentes valeurs de n , il existe une importante dépendance du FIR de la puissance d'excitation. Un comportement similaire a été observé dans les phosphores du $CaWO_4 : Er-Yb$ [12]. Par contre, au cas du $BaMoO_4 : 1 \text{ at. } \% Er, 5 \text{ at } \% Yb$ aucune signification de dépendance du FIR basé sur les deux TCLs ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ de la puissance d'excitation a été observée [16]. Comme il est attendu, toutes les dépendances du FIR avec la température montrent une tendance exponentielle bien corrélée à l'**Équation (5.2)** (voir **Figure 5.5** montrant le tracé logarithmique du FIR). Les données expérimentales ont été bien ajustées avec l'**Équation (5.2)** (en expression logarithmique). Les paramètres ajustés obtenus pour les différentes puissances d'excitation utilisées, B_{FIR} et ΔE_{FIR} , sont récapitulés dans le **Tableau 5.1**.

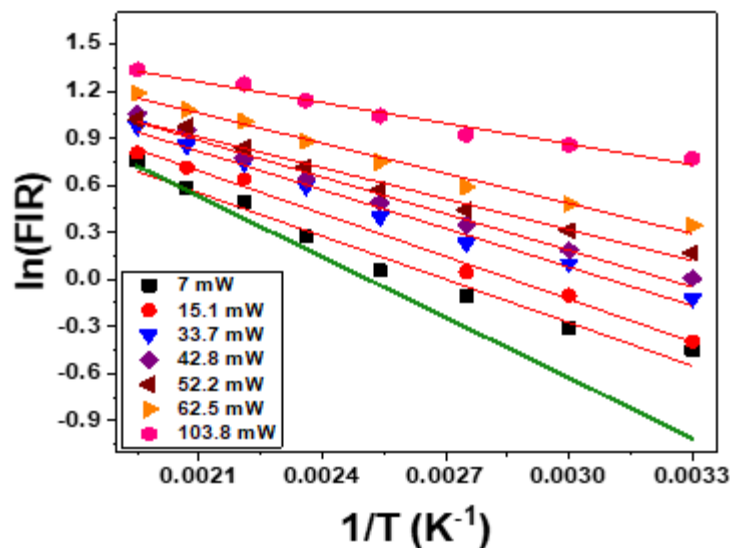


Figure 5.5. Traçage monologique du FIR pour les MCs de $\text{GdVO}_4: 1 \text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$ en fonction de l'inverse de la température et l'ajustement correspondant conformément à la loi de distribution de Boltzmann décrite à l'Équation (5.2) en forme exponentielle. La ligne droite verte représente l'étalonnage primaire de la thermométrie développée.

La dépendance de ΔE_{FIR} obtenue de la puissance d'excitation pour les MCs préparés est représentée dans la Figure 5.1 (b) et leurs valeurs sont tabulées dans le Tableau 5.1. Ces valeurs sont situées dans l'intervalle de 306 à 637 cm^{-1} . Il est tout à fait remarquable que la valeur d'énergie de gap ajustée, ΔE_{FIR} , diminue rapidement en augmentant la puissance d'excitation, ce qui devrait refléter comment l'échantillon se comporte différemment de suivre strictement la loi de distribution de Boltzmann au gré de la valeur de la puissance d'excitation utilisée. La variation d'énergie de gap expérimentale $\Delta E'$, déduite de l'ajustement du spectre expérimental du PL enregistré à la température de 303 K en calculant la différence d'énergie entre les barycentres des niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$, en fonction de la puissance d'excitation est représentée dans la Figure 5.1 (b) et leurs valeurs sont récapitulées dans le Tableau 5.1. Comme prévu, toutes les valeurs sont très similaires en raison de l'écrantage des électrons actifs dans les ions Ln par rapport au champ cristallin. En fait, pour des valeurs de la puissance d'excitation variant de 7 à 141.6 mW , les valeurs d'énergie de gap $\Delta E'$ sont retrouvées dans la plage 848 - 869 cm^{-1} (voir Figure 5.1 (b)). Il est tout à fait remarquable que toutes ces valeurs sont presque similaires à celles calculées à température de 300 K (ΔE),

mais tout en restant légèrement inférieur à eux tout le long de la plage de la puissance d'excitation d'étude menée.

Comme c'est déjà rapporté par plusieurs auteurs, plus que la valeur du δE ; représentant le pourcentage de différence de l'énergie de gap ajustée ΔE_{FIR} de celle attendue ΔE^{e} calculée par la structure multi-pic d'ajustement de la courbe d'émission enregistrée à 303 K selon la formule suivante : $\delta E = (\Delta E^{\text{e}} - \Delta E_{\text{FIR}}) \times 100 / \Delta E^{\text{e}}$; est importante, moins que la loi de Boltzmann peut modéliser le FIR, en vue de l'augmentation de l'importance des processus non radiatifs et principalement des désexcitations non radiatives multi-phononiques. Une diminution similaire de l'énergie de gap avec l'augmentation de la température a été rapportée par Leiping *et al.* pour le phosphore CaWO_4 : 10% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} [17]. De ce fait, l'augmentation de la puissance d'excitation entraîne un effet de chauffage qui affecte par réduction de l'énergie de gap, ce qui est lié à l'importance du rôle des processus non radiatifs régissant la population électronique entre les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ dans l'ion d'Erbium. Le pourcentage de différence de l'énergie de gap δE a été représenté en fonction de la puissance d'excitation dans la **Figure 5.6** et leurs valeurs sont tabulées dans le **Tableau 5.1** pour le composé GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} . Tout le long de la plage de la puissance d'excitation de l'étude menée, la valeur de δE augmente progressivement avec l'augmentation de la puissance d'excitation, tel que sa valeur obtenue à faible puissance d'excitation de 7 mW est presque deux fois plus petite que celle obtenue à la puissance d'excitation de 103.8 mW. Cela revêt l'importance des processus non radiatifs régissant la population électronique entre les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ dans l'ion d'Erbium par rapport aux processus radiatifs et dans ce cas la loi de Boltzmann tend à être inapplicable en vue de la présence d'une compétition drastique entre le processus de désexcitation non radiative et celle de thermalisation. Par la suite, cette compétition va avoir une grande emprise sur les performances thermométriques comme il est montré précédemment par Marciniak *et al.* [10].

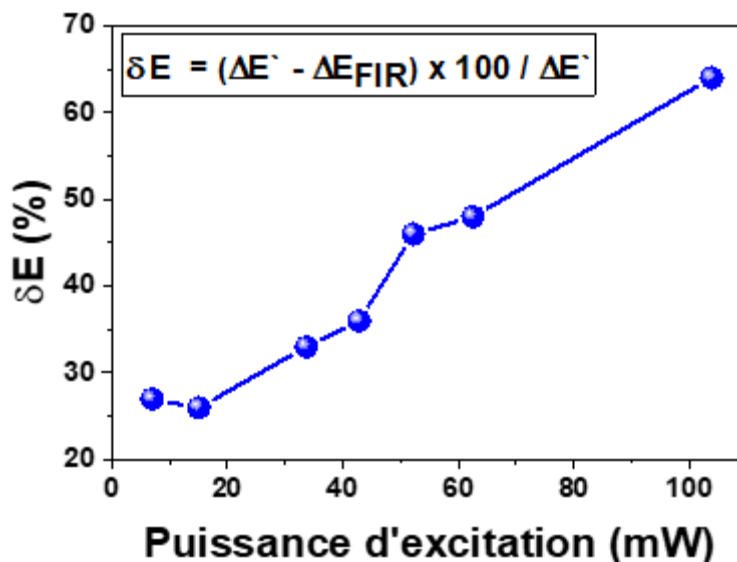


Figure 5.6. Variation du pourcentage de différence de l'énergie de gap δE en fonction de la puissance d'excitation (7-103.8 mW) pour le GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} .

La **Figure 5.1 (c)** montre la variation du rapport de Δ déterminé à température ambiante (300 K) en fonction de la puissance d'excitation. Dans la Réf. bibliographique [18], les auteurs ont décrit l'élévation du rapport FIR par l'apparition de deux mécanismes primordiaux dans le cas des deux TCLs de l'ion Er^{3+} , ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$. À des densités de puissance d'excitation élevées, il a été observé certains pics supplémentaires dans les bandes provenant d'autres émissions vertes liées aux transitions dues à des niveaux plus excités tels que ${}^2\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ [18]. Comme il est montré dans la **Figure 5.4**, l'émission provoquée par le GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} suite à une excitation laser de 980 nm ne fait pas apparaître des pics supplémentaires pour toute la gamme des puissances d'excitation utilisées. Ce fait est prévisible car les émissions radiatives provenant des états excités plus élevés sont plus courantes dans les matrices hôtes des fluorures que dans celles des oxydes. Le deuxième mécanisme responsable de l'élévation du rapport FIR à des puissances d'excitation élevées, il a été lié au fait que le mécanisme non radiatif peuplant le niveau ${}^2\text{H}_{11/2}$ devient plus important à des puissances d'excitation plus élevées, et que le processus de thermalisation (loi de Boltzmann) ne peut équilibrer la population entre les deux états émetteurs.

Tableau 5.1. Bilan de comparaison entre les valeurs d'énergie de gap ajustée (ΔE_{FIR}) et expérimentale (ΔE et $\Delta E'$) entre les deux niveaux thermiques des ions Er^{3+} , la constante pré-exponentielle B_{FIR} déterminée en ajustant les courbes représentatives du FIR et les paramètres thermométriques (sensibilités thermiques et incertitudes de température) de $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$ opéré sous une excitation de 980 nm aux différentes puissances d'excitation et étudié dans l'intervalle de température de 300-513 K.

Puissance d'excitation (mW)	ΔE (cm ⁻¹) 300 K	$\Delta E'$ (cm ⁻¹) 303 K	ΔE_{FIR} (cm ⁻¹)	δE (%)	B_{FIR}	$S_{r_{\text{max}}}$ (using ΔE_{FIR}) (%K ⁻¹)	δT_{min} (using ΔE_{FIR}) (K)	$S_{a_{\text{max}}}$ (using ΔE_{FIR}) (10 ⁻³ K ⁻¹)
À la limite de zéro	893*	-	-		25.17*	1.427*	0.350*	4.960* à $T_0=299.9 \text{ K}$
7	916	869	637	27%	11.90	0.998	0.500	7.421 à 513 K
15.1	893	852	630	26%	13.37	0.986	0.506	8.382 à 453 K
33.7	897	851	569	33%	12.63	0.891	0.560	8.364 à 453 K
42.8	896	848	540	36%	12.41	0.846	0.590	8.621 à 483 K
52.2	896	850	455	46%	9.82	0.713	0.700	8.463 à 303 K
62.5	898	851	444	48%	11.04	0.695	0.719	9.789 à 303 K
103.8	898	851	306	64%	8.89	0.479	1.042	10.136 à 303 K

* Les performances thermométriques citées dans la première ligne ont été calculées à $T_0 = 299.9 \text{ K}$, d'autant que ΔE a été calculé à 15.1 mW.

Si la constante pré-exponentielle B et l'énergie de gap ΔE peuvent être déterminées indépendamment de la mesure des spectres d'émission à différentes températures, alors la température peut être lue directement à partir l'Équation (2.2) définie dans le second chapitre, et par la suite le thermomètre peut être dénommé comme thermomètre primaire. En utilisant la constante B déterminée à la limite de zéro de puissance d'excitation et la valeur d'énergie de gap $\Delta E = 893 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$, l'étalonnage du thermomètre peut être réalisé en utilisant l'Équation (5.2). La Figure 5.5 élucide une comparaison nette entre les valeurs du rapport FIR estimé à partir l'Équation (5.2) et celles calculées à partir les spectres expérimentaux

mesurés à différentes températures (303-513 K) et à différentes puissances d'excitation (7-103.8 mW) pour les MCs de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} . D'après cette figure, on peut déduire qu'en utilisant l'étalonnage du thermomètre primaire, on devrait travailler avec une puissance d'excitation faible et pour cet échantillon, la puissance était de 7 mW.

5.2.3 Dépendance de la température mesurée de la puissance d'excitation du laser.

En appliquant l'Équation (5.4), la température absolue peut être calculée aux différentes puissances d'excitation situées dans la plage de 7 à 103.8 mW pour l'échantillon analysé, tels que $T_0 = 299.9$ K, $\Delta E = 893$ cm^{-1} , $\Delta_0 = 0.35$ et Δ représente le rapport de I_H à I_S déterminé à une température donnée et aux différentes valeurs de puissance d'excitation. La Figure 5.7 met en relief l'évolution de la température absolue calculée avec la puissance d'excitation pour la température donnée de 303 K. Il est évidemment clair qu'avec l'augmentation de la puissance d'excitation, l'échauffement supplémentaire de l'échantillon induit par le laser augmente. En utilisant la formule $T_{\text{err}} = T_{\text{abs}} - T_{\text{mes}}$, où T_{abs} représente la température absolue calculée et T_{mes} représente la température lue à l'aide du thermocouple, et dans ce cas il est de 303 K, l'erreur de température, T_{err} , a été déterminée comme le montre la Figure 5.7. On constate que la température de l'échantillon pris à une température de mesure de 303 K s'élève de 348 K à 521 K lorsque la puissance du laser s'élève de 7 mW à 103.8 mW. Un comportement similaire a été observé précédemment dans la bibliographie pour les deux TCLs d'ions Ho^{3+} dans la matrice CaWO_4 : 1% Ho, 10% Yb [19].

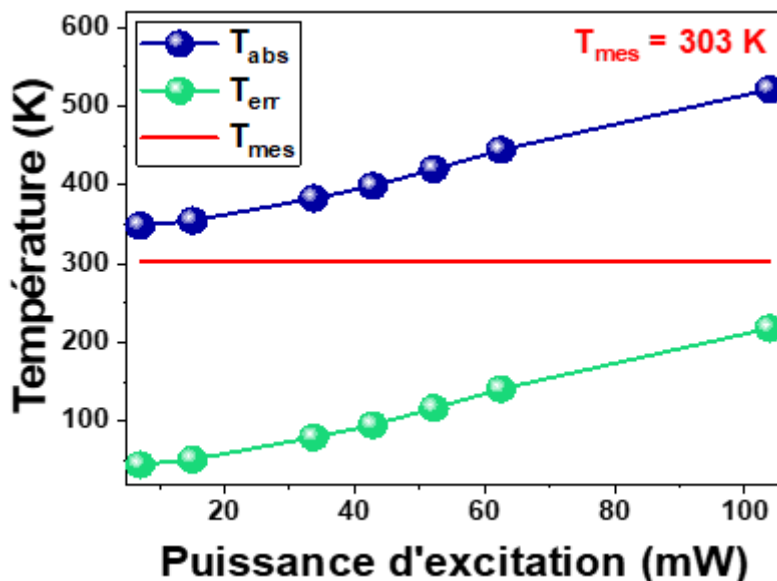


Figure 5.7. Température absolue calculée et l'erreur en température en fonction de la puissance d'excitation (7-103.8 mW) du $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ pris à la température donnée de 303 K.

5.2.4 Sensibilités et résolution thermiques dépendantes de la puissance d'excitation du laser.

Par ajustement linéaire des courbes représentatives du logarithme du rapport FIR entre les niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ en fonction de la température, la valeur d'énergie de gap ajustée, ΔE_{FIR} , peut être dérivée. De ce fait, les sensibilités thermiques absolue (S_a) et relative (S_r) et l'incertitude thermique (δT) du composé à étudier, excité à 980 nm par différentes puissances d'excitation et contrôlé dans la plage de température allant de 303 K à 513 K, comme le montre la **Figure 5.8**, peuvent être calculées à l'aide des **Équations (2.3), (2.4)** et **(2.5)** exposées dans le second chapitre, respectivement.

La **Figure 5.8** illustre bien que lorsque la température et la puissance d'excitation augmentent alors S_r diminue, tandis que δT augmente pour le capteur à base de $GdVO_4 : \text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ synthétisé. À faible puissance d'excitation, S_a augmente avec l'augmentation de la température. En augmentant la puissance d'excitation progressivement, la tendance de variation de S_a en fonction de la température tend à s'inverser et à approcher un chemin décroissant avec l'élévation de la température. À partir de la puissance d'excitation séparante

entre les deux régimes d'excitation saturé et non-saturé (52.2 mW), le taux de diminution de S_a d'une température donnée à une autre devienne plus importante au fur et à mesure que la puissance d'excitation du laser est plus élevée. Alors, les meilleures performances thermométriques, sensibilité relative et résolution thermique, des MCs analysés ont été acquises à faible puissance d'excitation (7 mW) et à basse température (303 K) avec les valeurs de $0.998 \%K^{-1}$ et $0.500 K$, respectivement. Par contre, une meilleure sensibilité thermique absolue a été obtenue à la plus grande valeur de puissance d'excitation de l'étude menée 103.8 mW et à la température de 303 K avec la valeur de $10.136 \cdot 10^{-3} K^{-1}$.

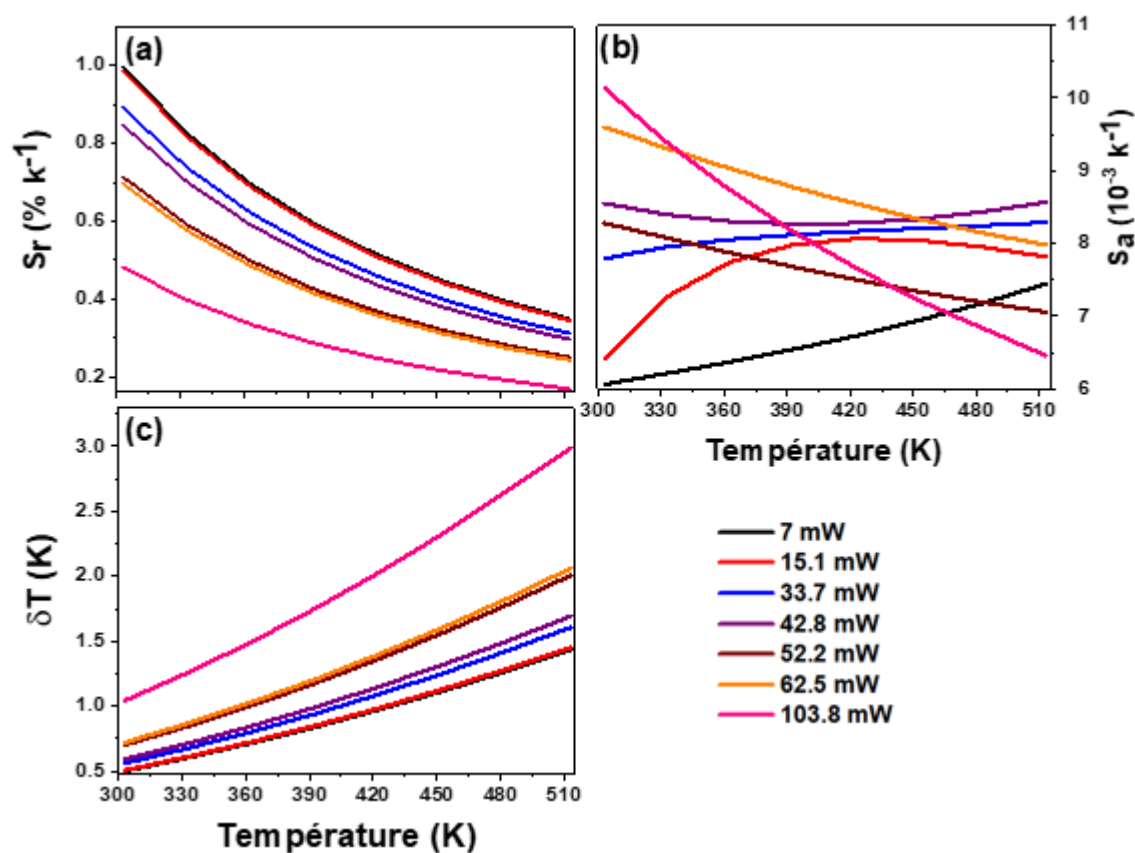


Figure 5.8. Paramètres thermométriques de $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% Er^{3+}, 20 \text{ at.}\% Yb^{3+}$ excité dans le NIR avec 980 nm et aux différentes puissances d'excitation dans l'intervalle de température de 303 à 513 K. (a) Évolution de la sensibilité thermique relative avec la température. (b) Évolution de la sensibilité thermique absolue avec la température. (c) Évolution de la résolution thermique avec la température.

La **Figure 5.9** montre l'évolution de la valeur maximale des sensibilités relative et absolue et de la valeur minimale de l'incertitude de température avec les différentes valeurs de puissance d'excitation utilisées (7-103.8 mW) pour l'échantillon étudié dans ce travail et qui est analysé sous excitation laser de 980 nm dans la plage de température de 303-513 K. De plus, ces paramètres thermométriques ultérieurs (S_r , S_a et δT) ont été calculés à la limite de zéro de puissance d'excitation et à T_0 , et ils sont également représentés sur la **Figure 5.9**. Ces valeurs sont ainsi indiquées dans le **Tableau 5.1**.

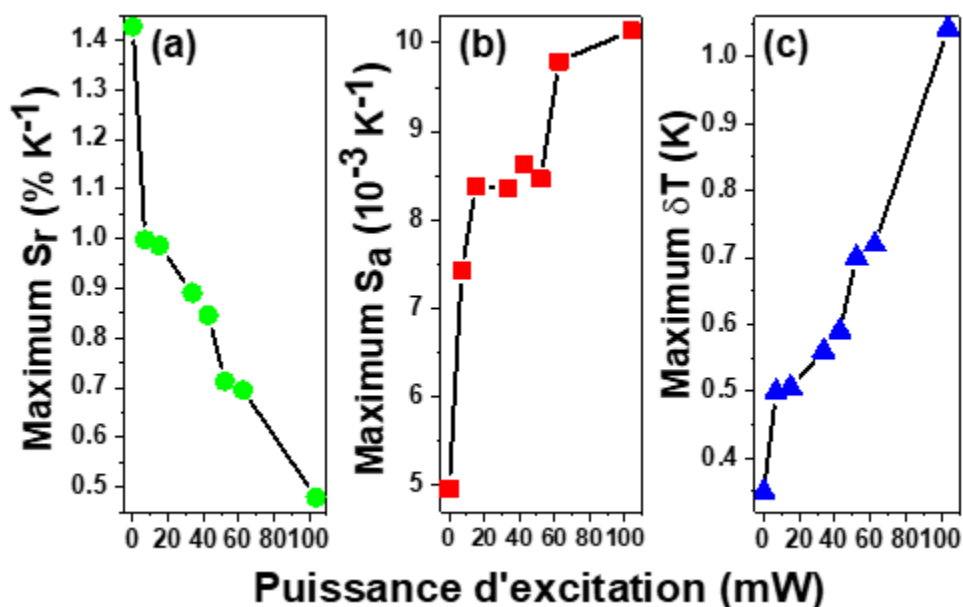


Figure 5.9. Paramètres thermométriques dépendantes de la puissance d'excitation (les valeurs maximales des sensibilités thermiques et les valeurs minimales des incertitudes de température) pour les MCs de $GdVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ opérés sous processus d'excitation d'anti-Stokes (980 nm) aux différentes puissances d'excitation (7-103.8 mW) dans l'intervalle de température de 303 à 513 K. (a) Évolution de la sensibilité thermique relative, S_r , avec la température. (b) Évolution de la sensibilité thermique absolu, S_a , avec la température. (c) Évolution de la résolution thermique, δT , avec la température. La première donnée expérimentale montrée dans tous les figures représentatives de la variation des paramètres S_r , S_a et δT en fonction de la puissance d'excitation a été déterminée à la limite de zéro de puissance d'excitation en utilisant la valeur de $\Delta_0 = 0.35$ et la valeur de ΔE qui vaut 893 cm^{-1} à $T_0 = 299.9 \text{ K}$.

La **Figure 5.9** montre clairement que la sensibilité relative de l'échantillon préparé diminue progressivement avec l'augmentation de la puissance d'excitation de $1.427 \% \text{ K}^{-1}$ à la limite de zéro de puissance d'excitation à $0.479 \% \text{ K}^{-1}$ en 103.8 mW. La même tendance de variation de S_r a été rapportée dans la bibliographie pour les MCs du BaMoO_4 : 1% at. Er, 5% at. Yb [20] et les nanocristaux du $\text{LiYbP}_4\text{O}_{12}$: 0.1 at. % Er [10]. Comme on l'a vu précédemment dans le travail effectué par Xin *et al.* [16], même une faible augmentation de la température peut affecter le FIR qui demeure à se comporter strictement comme la loi de distribution de Boltzmann. Ceci favorise une sensibilité de détection plus élevée à faible puissance d'excitation, et dans ce cas, les deux niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ sont un peu peuplés. Avec l'augmentation de la puissance d'excitation, la population du niveau $^2\text{H}_{11/2}$ devienne significativement importante et par la suite, sa population à travers le niveau $^4\text{S}_{3/2}$ devienne difficile. Par conséquent, cela entraîne la réduction de la sensibilité du système de détection à des puissances d'excitation élevées comme elle est observée dans le présent travail. D'autant que la sensibilité absolue et l'incertitude thermique augmentent progressivement avec l'augmentation de la puissance d'excitation, respectivement, de $4.96 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et 0.35 K à la limite de zéro de puissance d'excitation à $10.136 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ et 1.042 K en 103.8 mW. Alors, une meilleure sensibilité relative et une meilleure résolution thermique pour les MCs analysés ont été acquises à la limite de zéro de puissance d'excitation, tandis qu'une meilleure sensibilité absolue a été obtenue à haute puissance d'excitation (103.8 mW). Ces résultats révèlent bien que la puissance d'excitation affecte énormément sur la performance de détection de température de l'échantillon analysé.

En utilisant les valeurs des paramètres thermométriques, S_r et δT , déterminées précédemment à la limite de zéro de puissance d'excitation et à T_0 , l'erreur en eux (δS_r et $\sigma_{\delta T}$, respectivement) à cette température, T_0 , peuvent être aussi calculées, respectivement, par les expressions ci-dessous [21] :

$$\delta S_r = S_r \sqrt{\left(\frac{\varepsilon \Delta E}{\Delta E}\right)^2 + \left(-2 \frac{\theta T}{T}\right)^2} \quad (5.5)$$

$$\sigma_{\delta T} = \delta T \frac{\delta S_r}{S_r} \quad (5.6)$$

où $\varepsilon\Delta E = 6 \text{ cm}^{-1}$ représente l'erreur sur l'énergie de gap expérimentale ΔE déterminée précédemment à température ambiante (300 K) d'être 893 cm^{-1} et $\theta T = 0.1 \text{ K}$ est l'incertitude sur la température mesurée donnée par le constructeur de la platine de chauffage. Alors, les valeurs calculées de ces paramètres thermométriques, S_r et δT , avec ses erreurs (δS_r et $\sigma_{\delta T}$, respectivement) valent respectivement $1.427 \pm 0.009 \% \text{ K}^{-1}$ et $0.350 \pm 0.002 \text{ K}$, à $T_0 = 299.9 \text{ K}$.

La variation de la sensibilité relative et de la résolution thermique en considérant que le laser n'introduit pas d'échauffement supplémentaire de l'échantillon analysé, en utilisant les valeurs : $\Delta E = 893 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta = \Delta_0 = 0.35$ pour le calcul, dans la plage de température de 303-513 K a été rapportée dans la **Figure 5.10**. Elles sont également comparées à celles obtenues sous excitation de 7 mW, les moins affectées par le chauffage induit par le laser sur l'échantillon, et dans la même plage de température (voir **Figure 5.10**). Il est à noter que dans les deux conditions de puissance d'excitation (à la limite de zéro de puissance d'excitation et à 7 mW), la sensibilité relative S_r diminue au fur et à mesure que la température augmente, tandis que la résolution thermique δT augmente par augmentation de la température. Dans l'intervalle de température allant de 303 à 513 K, les résultats obtenus à la limite de zéro de puissance d'excitation demeurent toujours meilleurs de ceux qui sont obtenus sous 7 mW de puissance d'excitation que ce soit pour la sensibilité relative ou bien pour la résolution thermique. De plus, en augmentant la température, la différence dans la sensibilité relative entre celle calculée à la limite de zéro de puissance d'excitation et celle calculée à 7 mW diminue de 0.401 en 303 K à 0.139 % K^{-1} en 513 K. Cependant, la différence dans la résolution thermique augmente avec l'élévation de la température de 0.1 K en 303 K à 0.4 en 513 K. Il est tout à fait appréciable que le capteur de détection de la température développé dans ce travail est plus performant, de plus que la puissance d'excitation est faible c'est à dire où il n'y a pas d'échauffement de l'échantillon par excitation laser.

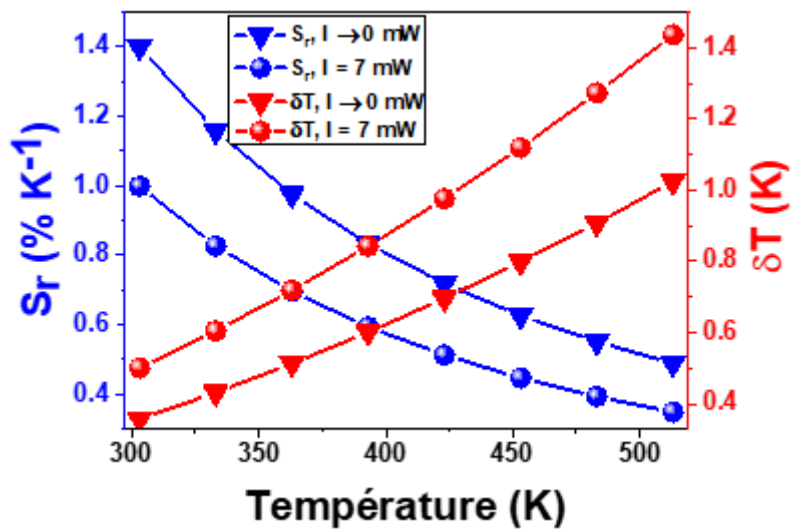


Figure 5.10. Comparaison entre les paramètres thermométriques (sensibilité thermique relative et résolution thermique) obtenus sous deux différentes conditions de puissance d'excitation (les triangles représentent les données obtenues à la limite de zéro de puissance d'excitation et les sphères représentent les données expérimentales obtenues à 7 mW) pour les MCs de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} excités à 980 nm et contrôlés dans l'intervalle de température de 303 à 513 K.

Références.

- [1] Brites, C. D. S.; Milla, A.; Carlos, A. D. Lanthanides in luminescent thermometry, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2007**, 3, 154–196.
- [2] Labrador-Páez, L.; Pedroni, M.; Speghini, A.; García-Solé, J.; Haro-González, P.; Jaque, D. Reliability of rare-earth-doped infrared luminescent nanothermometers, *Nanoscale* **2018**, 10, 22319–22328.
- [3] Wade, S. A.; Collins, S. F.; Baxter, G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 4743-4756.
- [4] Dramicanin, Miroslav. D. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review, *Methods Appl. Fluoresc.* **2016**, 4, 042001.
- [5] del Rosal, B.; Jaque, D. Up-conversion nanoparticles for *in vivo* applications: limitations and future perspectives, *Methods Appl. Fluoresc.* **2019**, 7, 022001.
- [6] Balabhadra, S.; Debasu, M. L.; Brites, C. D. S.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D. Upconverting nanoparticles working as primary thermometers in different media, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 3962–13968.
- [7] Liu, X.; Lei, R.; Huang, F.; Deng, D.; Wang, H.; Zhao, S.; Xu, S. Dependence of up-conversion emission and optical temperature sensing behavior on excitation power in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped BaMoO_4 phosphors, *J. Lumin.* **2019**, 210, 119–127.
- [8] Sinha, S.; Mahata, M. K.; Kumar, K. Enhancing the up-conversion luminescence properties of Er^{3+} - Yb^{3+} doped yttrium molybdate through Mg^{2+} incorporation: effect of laser excitation power on temperature sensing and heat generation, *New Journal of Chemistry* **2019**, 43, 5960-5971.
- [9] Zhuang, N. F.; Hu, X. L.; Gao, S. K.; Zhao, B.; Chen, J. L.; Chen, J. Z.; Spectral properties and energy transfer of Yb, Er: GdVO_4 crystal, *Applied Physics B* **2006**, 82, 607–613.
- [10] Marciniak, L.; Waszniewska, K.; Bednarkiewicz, A.; Hreniak, D.; Strek, W. Sensitivity of a nanocrystalline luminescent thermometer in high and low excitation density regimes, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 8877–8882.
- [11] Brites, C. D. S.; Balabhadra, S.; Carlos, L. D.; Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry, *Adv. Optical Mater.* **2019**, 7, 1801239.

- [12] Leipeng, L.; Longjiang, Z.; Wei, X.; Liang, Z.; Zhou, Y.; Zhang, Z.; Cao, W. Optical thermometry based on the red upconversion fluorescence of Er^{3+} in $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ polycrystalline powder, *Opt. Lett.* **2016**, 41, 1458-1461.
- [13] Joseph, R. E.; Busko, D.; Hudry, D.; Gao, G.; Biner, D.; Krämer, K.; Turshatov, A.; Richards, B. S.; Howard, I. A. A method for correcting the excitation power density dependence of up-conversion emission due to laser-induced heating, *Opt. Mater.* **2018**, 82, 65–70.
- [14] Pollnau, M.; Gamelin, D. R.; Lüthi, S. R.; Güdel, H. U.; Hehlen, M. P. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion Systems, *Physical review B* **2000**, 61, 3337-3346.
- [15] Noh, H. M.; Yang, H. K.; Moon, B. K.; Choi, B. C.; Jeong, J. H.; Choi, H.; Kim, J. H. Effect of Yb^{3+} Concentrations on the Up-conversion Luminescence Properties of $\text{ZrO}_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Phosphors, *Journal of Applied Physics* **2013**, 52, 01AM02.
- [16] Liu, X.; Lei, R. H.; Huang, F. F.; Deng, D.; Wang, H. P.; Zhao, S. L.; Xu, S. Q. Dependence of up-conversion emission and optical temperature sensing behavior on excitation power in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped BaMoO_4 phosphors, *J. Luminesc.* **2019**, 210, 119–127.
- [17] Li, L. P.; Qin, F.; Zhou, Y.; Zheng, Y. D.; Zhao, H.; Zhang, Z. G. Influence of the multiphonon non-radiative relaxation on the luminescence ratiometric thermometry, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**, 51, 245103.
- [18] Pickel, A. D.; Teitelboim, A. L.; Chan, E. M.; Borys, N. J.; Schuck, P. J.; Dames, C. Apparent self-heating of individual upconverting nanoparticle thermometers. *Nature Communications* **2018**, 9, 4907.
- [19] Li, L. P.; Qin, F.; Zhou, Y.; Zhang, Z. G. Comprehensive Study on the Combined Effect of Laser-Induced Heating and Laser Power Dependence on Luminescence Ratiometric Thermometry, *ACS Omega* **2019**, 4, 3646–3652.
- [20] Liu, X.; Lei, R.; Huang, F.; Deng, D.; Wang, H.; Zhao, S.; Xu, S. Dependence of upconversion emission and optical temperature sensing behavior on excitation power in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped BaMoO_4 phosphors, *J. Lumin.* **2019**, 210, 119–127.
- [21] Brites, C. D. S.; Millan, A.; Carlos, L. D. Chapter 281-Lanthanides in Luminescent Thermometry, In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2016**, 49, 339-427.

**Chapitre 6 : Thermomètres luminescents à base
de $Y_uGd_wVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ opérés dans le régime
non-saturé**

6 Introduction.

Pour concevoir et développer un capteur de température optique, il est nécessaire de prendre en considération deux facteurs principaux : premièrement, la sélection d'un ion optiquement actif approprié, et deuxièmement, la matrice hôte dans laquelle l'ion actif est incorporé, puisque les propriétés optiques de l'ion, c'est-à-dire la décomposition fine des niveaux d'énergie, le chevauchement des niveaux thermalisés et les probabilités des transitions radiatives, sont régies par la structure, le type de ligand et la nature de la liaison de son environnement local. Cependant, la majorité des études sur les matériaux actifs (matrice hôte + ions de TR) pour les applications de détection de la température n'ont pas suivi une stratégie claire ou systématique qui permettrait de tirer parti des capacités prédictives de l'ingénierie des matériaux optiques.

Dressons alors, avant de poursuivre, un bilan des différents résultats obtenus dans les deux chapitres précédents qui seront utiles dans la présente chapitre : Après une étude thermométrique bien détaillée menée dans le quatrième chapitre de ce manuscrit, on aboutit à ce que le composé de vanadate de TR $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ est le meilleur en termes de performance thermométrique, notamment de sensibilité thermique relative avec la valeur de $1.20 \% \text{ K}^{-1}$ à 303 K, des capteurs à base de vanadate de TR GdVO_4 tels que préparés avec différentes concentrations d' Er^{3+} et d' Yb^{3+} et opérés sous processus d'émission anti-Stokes. Dans le cinquième chapitre de cette thèse, on a montré que pour avoir une sensibilité relative plus performante qu'une autre pour la même matrice sensibilisatrice on doit travailler à faible puissance d'excitation dans le but d'éviter le plus possible le réchauffement supplémentaire de l'échantillon engendré par l'excitation laser, puisque une puissance d'excitation laser plus élevée se répercute sur les performances thermométriques (sensibilité relative et résolution thermique) et notamment sur la sensibilité thermique relative caractéristique primordiale des capteurs thermométriques. En effet, dans ce qui suit, on a choisi de travailler avec les mêmes concentrations des ions Ln^{3+} , Er^{3+} (1 at.%) et Yb^{3+} (20 at.%). Mais également, on peut envisager d'améliorer les performances du point de vue de la sensibilité thermique relative, en jouant sur la composition de la matrice hôte (d'être $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$ au lieu de GdVO_4) et de voir si elle a un impact faisable sur l'échauffement supplémentaire causé par l'excitation laser ou non.

6.1 Caractérisations structurales des microcristaux $Y_uGd_wVO_4$ co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} .

Des MCs de formulations $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} (u et w étant les concentrations atomiques des ions Y^{3+} et Gd^{3+} dans la matrice de vanadate de TR qui valent respectivement : (u, w) = (0, 1), (0.29, 0.5), (0.395, 0.395), (0.5, 0.29) et (1, 0)) ont été préparés par la méthode de réaction à l'état solide. Ces échantillons synthétisés ont été analysés par DRX et par spectroscopie FT-IR.

6.1.1 Étude par diffraction des rayons X.

La phase cristalline des composés synthétisés $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} a été déterminée à l'aide d'une analyse par DRX sur poudre. Les diagrammes de diffraction obtenus pour les poudres atteintes des MCs de vanadate d'Yttrium et de Gadolinium correspondantes sont représentés dans la **Figure 6.1**.

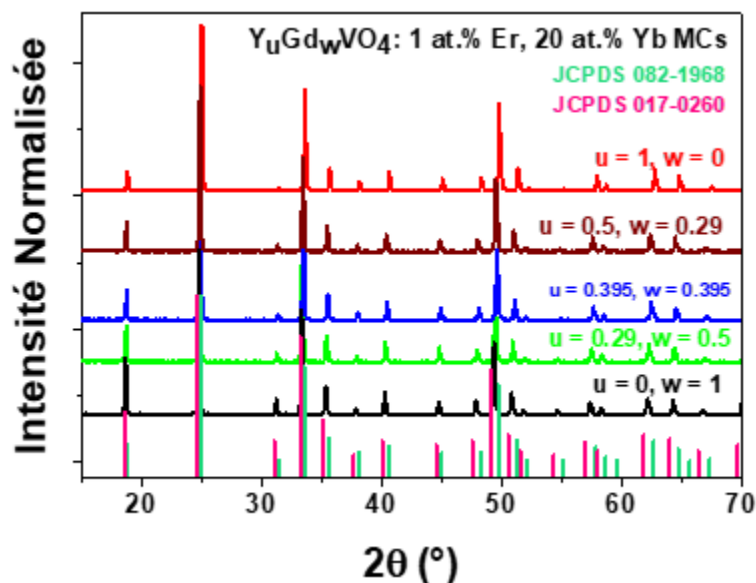


Figure 6.1. Diagramme de diffraction des rayons X des MCs de $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} synthétisés par la méthode solide-solide. Les deux modèles DRX standards, correspondant aux $GdVO_4$ (données JCPDS, carte PDF n° 017-0260) et YVO_4 (données JCPDS, carte PDF n° 082-1968) ont été inclus pour la comparaison.

La **Figure 6.1** montre les diffractogrammes X des MCs de $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$. Pour la comparaison, les mesures caractéristiques des poudres micrométriques de référence ont été données, sachant que les positions de ses pics de diffraction sont pointées en rose et en vert avec des barres verticales à partir les deux fiches JCPDS 017-0260 et 082-1968 [1,2]. Cette **Figure 6.1** illustre bien que tous les pics de diffraction caractéristiques des deux fiches JCPDS présent pour la comparaison sont retrouvés sur ces diffractogrammes de tous les échantillons co-dopés, donc tous les échantillons analysés présentent la même structure cristalline tétragonale avec le groupe d'espace $I4_1/amd$ correspondant au modèle standard de comparaison que ce soit pour celle de $GdVO_4$ [1] ou bien d' YVO_4 [2].

6.1.2 Étude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.

Tous les composés de $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ synthétisés par la voie classique solide-solide ont été analysés par spectroscopie FT-IR. Les spectres IR de ces composés ainsi que la variation des énergies de vibration des phonons pour les liaisons V-O et Y/Gd-O observées au gré de la concentration atomique en ions Y^{3+} sont présentés à la **Figure 6.2**. De plus, les valeurs de ces énergies de vibration des phonons sont récapitulées dans le **Tableau 6.1**.

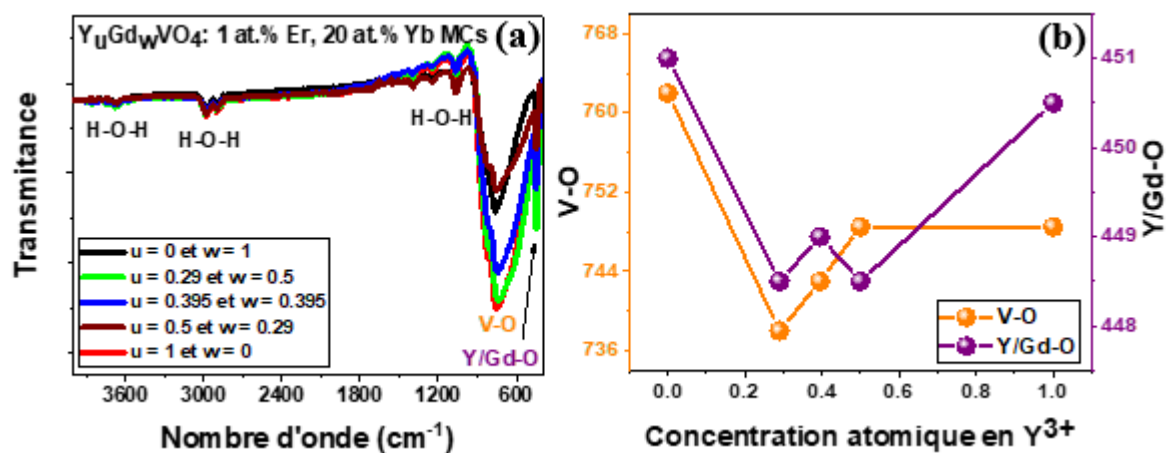


Figure 6.2. (a) Spectres FT-IR des MCs de $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ obtenus par la méthode de synthèse à l'état solide. (b) Variation de l'énergie de vibration des phonons pour les liaisons V-O et Y/Gd-O avec l'augmentation de la concentration de substitution atomique de Gd par l'Y dans le $Y_uGd_wVO_4 : \text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$.

Tableau 6.1. Énergies de vibration des phonons pour les liaisons V-O et Y/Gd-O dans le $Y_uGd_wVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$.

Bandes d'absorption (u, w) : concentrations atomiques en ions Y^{3+} et Gd^{3+}	Position de V-O (cm^{-1})	Position de Y/Gd-O (cm^{-1})
(0, 1)	762	451
(0.29, 0.5)	738	448.5
(0.395, 0.395)	743	449
(0.5, 0.29)	748.5	448.5
(1, 0)	748.5	450.5

La **Figure 6.2 (a)** illustre l'évolution des spectres IR du composé $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% Er^{3+}, 20 \text{ at.}\% Yb^{3+}$ dans le domaine spectral de nombre d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} . À la vue de ces spectres IR, on se rend compte qu'il n'y a pas de différences entre tous les composés synthétisés à l'état solide de la série du vanadate d'Yttrium et de Gadolinium. Ils ont montré l'existence d'une liaison entre Gd-O et/ou entre Y-O qui vibrent avec une énergie aux alentours de 450 cm^{-1} [3]. Cette énergie de vibration des phonons est presque inchangeable avec l'augmentation de la concentration de substitution atomique de Gd par l'Y dans le $Y_uGd_wVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ (voir **Figure 6.2 (b)** et **Tableau 6.1**). Par contre, l'énergie de vibration attribuable à la liaison V-O [3] est changeable avec le changement de la concentration de substitution atomique de Gd par l'Y tout en restant dans l'intervalle de 738-762 cm^{-1} sans avoir une tendance de variation avec l'augmentation de la concentration atomique d'Y dans le $Y_uGd_wVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$ (voir **Figure 6.2 (b)** et **Tableau 6.1**). Cette variation de l'énergie des phonons pour la liaison V-O sera incarnée par une variation du taux de désexcitation multi-phononique non radiative d'une matrice vanadate hôte d' Er^{3+} et d' Yb^{3+} à une autre et par la suite elle sera également affectée la performance de détection de température des capteurs tel que préparés.

On dénote ainsi l'apparition des bandes d'absorption de faibles intensités localisées dans les domaines suivants : 1465-985 cm^{-1} , 3084-2809 cm^{-1} et 3900-3569 cm^{-1} qui sont attribuables aux groupements d'H-O-H qui sont dus aux molécules d'eau formées à cause de l'humidité du climat [3]. L'énergie de vibration de ces bandes est inchangeable avec

l'augmentation de la concentration de substitution atomique de Gd par l'Y dans le $Y_uGd_wVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$.

Ces observations corroborent les observations réalisées par DRX et permettent de confirmer l'absence d'impuretés dans les matrices analysées.

6.2. Caractérisations microscopiques par ESEM des microcristaux $Y_uGd_wVO_4$ co-dopés $Er^{3+}-Yb^{3+}$.

Pour visualiser la morphologie des microparticules synthétisées et pour avoir une information nette sur la structure cristalline et la taille des particules, les échantillons de formulations $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% Er^{3+}, 20 \text{ at.}\% Yb^{3+}$ procèdent à des observations en ESEM. La **Figure 6.3** montre les images ESEM des morphologies des composés $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% Er^{3+}, 20 \text{ at.}\% Yb^{3+}$ synthétisés par la voie classique solide-solide avec différentes proportions d'Yttrium et de Gadolinium indexées par les lettres u et w, respectivement.

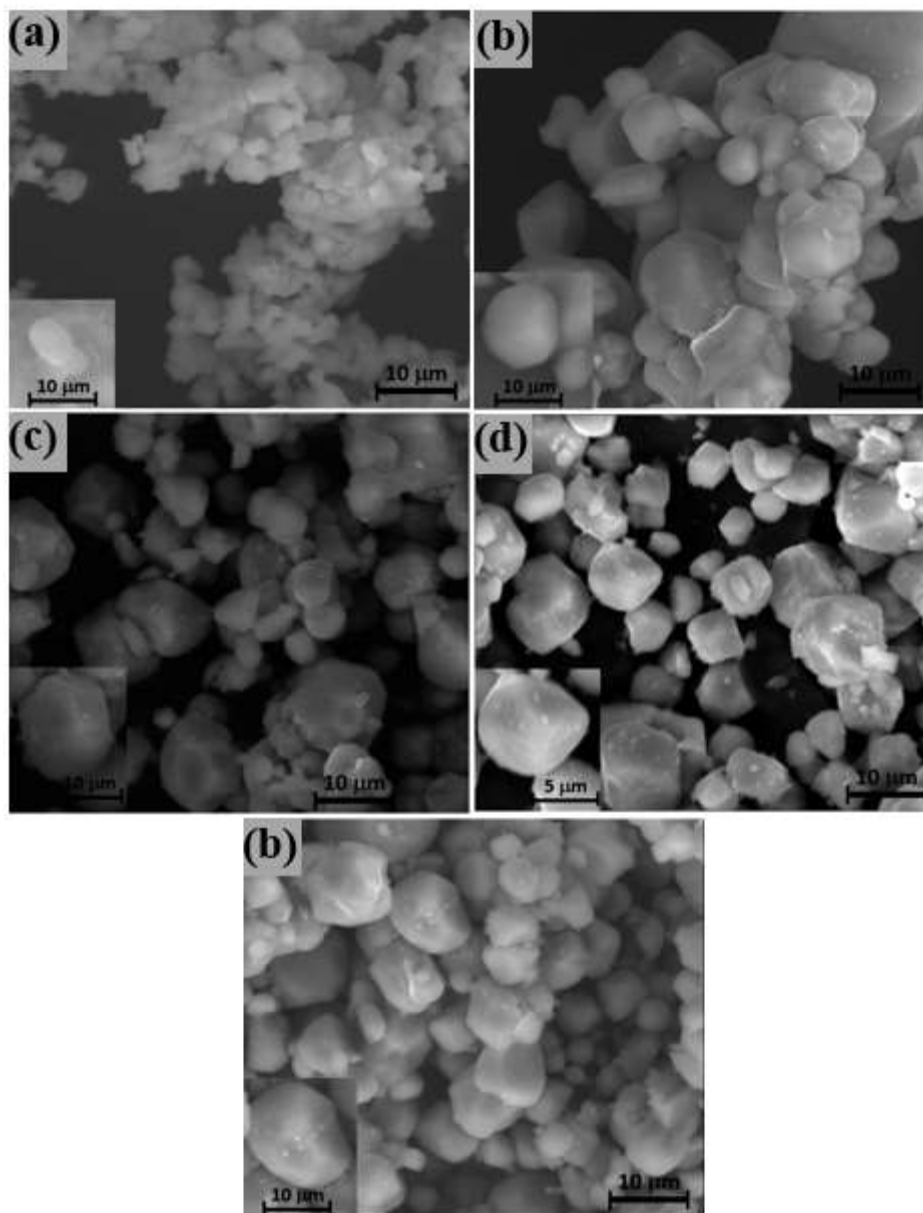


Figure 6.3. Images ESEM des MCs de $Y_uGd_wVO_4: 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ synthétisés par la voie solide-solide pour différentes proportions d'Yttrium et de Gadolinium indexées respectivement par (u, w). (a) (0, 1), (b) (0.29, 0.5), (c) (0.395, 0.395), (d) (0.5, 0.29) et (e) (1, 0).

Les images de la **Figure 6.3**, représentant la visualisation typique des particules obtenues avec différentes proportions d'Yttrium et de Gadolinium, montrent des grains de l'ordre du micron ou encore plus grand qui ont des morphologies avec des surfaces lisses presque homogènes. Les MCs observés sont répartis d'une manière hétérogène tel qu'ils sont

clairement distincts les uns des autres d'autant que certains d'entre eux sont agglomérés en cristaux de plus grande taille dans certaines régions. Quel que soit les proportions d'Yttrium et de Gadolinium utilisées pour les composés visualisés, la phase cristalline reste la même qui a été bien corroborée précédemment avec l'étude par DRX et par la spectroscopie FT-IR (voir **Figures 6.1** et **6.2**).

6.3 Caractérisations spectroscopiques des microcristaux $Y_uGd_wVO_4$ co-dopés Er^{3+} - Yb^{3+} .

En retournant aux deux chapitres précédents 4 et 5, on a illustré bien que la conversion d'émission anti-Stokes peut être facilement saturée par une puissance d'excitation élevée qui réduise l'absorption des photons par l'état fondamental due à son épuisement. De plus, Marciniak *et al.* [4], dans leur travail, ont démontré que le comportement thermique de la luminescence des thermomètres luminescents dépendra forcément de la puissance d'excitation utilisée et pour avoir une sensibilité élevée ; les matériaux devraient être excités dans le régime non-saturé.

Puisque la question primordiale posée sur tous matériaux utilisés dans les applications thermométriques est : Quelle valeur de sensibilité les caractérise! Alors, il est indispensable de déterminer le domaine de puissance d'excitation dans lequel on doit travailler pour avoir une sensibilité élevée. De ce fait, dans un premier volet, on va étudier la dépendance de la puissance d'excitation des bandes d'émission anti-Stokes observées pour la série des composés synthétisés à base de $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} . Dans un second volet, on va mener une étude thermométrique des échantillons élaborés au gré de la concentration atomique en ions Y^{3+} dans le $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} en les excitants dans le régime non-saturé.

6.3.1 Émission anti-Stokes dépendante de la puissance d'excitation.

Les spectres d'émission anti-Stokes des MCs $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ont été enregistrés aux différentes puissances d'excitation comprises entre 1 et 22.1 mW et à température ambiante (300 K), comme le montre les spectres présentés à la **Figure 6.4 (a), (c), (e), (g) et (i)**.

Tous ces spectres exhibent deux bandes d'émission verte intenses, qui proviennent des transitions électroniques ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (~525 nm) et ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (~552 nm) des ions Er^{3+} . Même à des faibles puissances d'excitation laser (1 mW), la luminescence d'anti-Stokes de tous les échantillons analysés peut être observée. Au fur et à mesure que la puissance d'excitation augmente, l'intensité de la luminescence d'anti-Stokes provenant des transitions ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ne cesse pas d'accroître dans toute la plage de puissance d'excitation de notre étude pour toute la série des composés préparés (voir **Figures 6.4 (a), (c), (e), (g) et (i)**). Néanmoins, l'intensité de la luminescence d'anti-Stokes provenant de la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ cesse d'augmenter seulement qu'à partir des valeurs de puissance d'excitation suivantes : 17.9 mW, 20.7 mW et 19.3 mW, respectivement, pour les composés $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$, 20 at.% Yb^{3+} , $\text{Y}_{0.29}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$, 20 at.% Yb^{3+} et $\text{YVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$, 20 at.% Yb^{3+} et commence à diminuer progressivement avec l'augmentation de la puissance d'excitation (voir **Figures 5.4 (a), (c), et (i)**).

À faibles puissances d'excitation, l'intensité de la bande d'émission verte provenant de la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ est plus intense que celle provenant de la transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ pour toute la série des composés étudiés. D'autant qu'à partir de la valeur de puissance d'excitation de 4.3 mW, l'intensité d'émission provenant de la transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ devient plus intense que celle provenant de la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ pour les composés $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.29}\text{VO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$, 20 at.% Yb^{3+} et $\text{YVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$, 20 at.% Yb^{3+} (voir **Figures 5.4 (g) et (i)**), alors que pour les composés $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$, 20 at.% Yb^{3+} , $\text{Y}_{0.29}\text{Gd}_{0.5}\text{VO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$, 20 at.% Yb^{3+} et $\text{Y}_{0.395}\text{Gd}_{0.395}\text{VO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$, 20 at.% Yb^{3+} , l'intensité d'émission générée par la transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ devient plus intense que celle générée par la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ qu'à partir de la valeur de puissance d'excitation de 5.9 mW (voir **Figures 5.4 (a), (c) et (e)**).

Comme on a déjà précité dans le chapitre précédent, Leiping *et al.* [5] ont mentionné dans leur travail que pour un processus d'anti-Stokes non saturé, l'intensité d'émission anti-Stokes (I_{up}) est proportionnelle à la puissance d'excitation P , c.-à-d., $I_{up} \propto P^n$, où n est le nombre des photons NIR impliqués dans le processus pour peupler le niveau émetteur supérieur. Alors, pour déterminer l'intervalle de puissance d'excitation dans lequel on doit travailler sans saturer les intensités d'émission anti-Stokes pour tous les échantillons $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}$, 20 at.% Yb^{3+} , on a présenté la double dépendance logarithmique en

puissance de l'intensité intégrée de leurs émissions observées comme le montre les **Figures 6.4 (b), (d), (f), (h) et (j)**.

Le comportement linéaire suivi par les données expérimentales de l'intensité intégrée des émissions vertes, que ce soit l'émission provenant du niveau $^2H_{11/2}$ ou bien celle provenant du niveau $^4S_{3/2}$, de toute la série des composés étudiés peut être étendu jusqu'à environ 11.2 mW de puissance d'excitation laser. En effet, le nombre des photons NIR impliqués dans le processus peut être facilement déterminé par la pente d'ajustement linéaire des données expérimentales (voir **Figures 6.4 (b), (d), (f), (h) et (j)**). Les valeurs des pentes trouvées par cet ajustement linéaire sont presque similaires et indiquent que le nombre des photons nécessaires pour peupler ces deux niveaux dans tous les échantillons de formulations $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$, est 2, c.à.d. ces émissions sont principalement un processus anti-Stokes à deux photons (voir **Figures 6.4 (b), (d), (f), (h) et (j)**).

Aux puissances d'excitation plus élevées que 11.2 mW, les données expérimentales des intensités intégrées des émissions provenant des niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ ne sont plus en tendance linéaire avec l'augmentation de la puissance d'excitation laser. Alors, on peut mentionner qu'il existe deux régimes d'excitation qui caractérisent la région des puissances d'excitation de cette étude et au-dessus de cette dernière valeur de puissance d'excitation le régime de saturation est atteint. Par conséquent, la caractérisation thermométrique de luminescence des échantillons peut être réalisée sous le processus d'anti-Stokes avec toute puissance d'excitation inférieure ou égale à 11.2 mW sans saturer les intensités d'émission anti-Stokes. On doit mentionner encore que l'inversement des intensités d'émissions générées par les deux niveaux $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$ aux faibles puissances d'excitation qui ne dépassent pas 11.2 mW, discuté précédemment, n'est pas dû forcément à un processus de saturation (voir **Figures 6.4 (a), (c), (e), (g) et (i)**). Mais, il est dû notamment à un phénomène de chauffage de l'échantillon généré par des puissances d'excitation plus élevées.

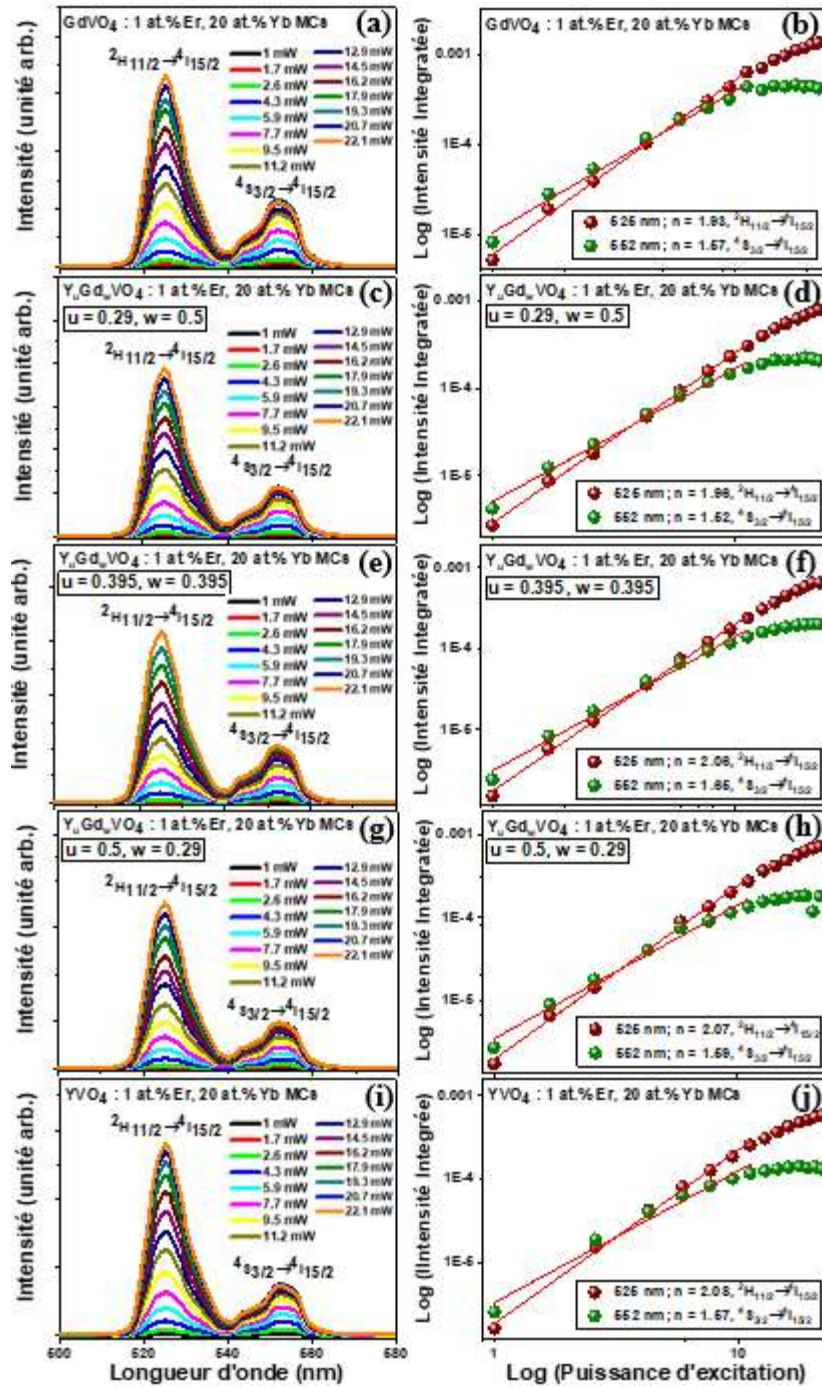


Figure 6.4. (a), (c), (e), (g) et (i) Spectres d'émission anti-Stokes des MCs $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} enregistrés dans le domaine spectral de 500 à 580 nm lors d'une excitation avec une diode laser de 980 nm, aux différentes puissances d'excitation (de 1 mW à 22.1 mW) et à température ambiante. (b), (d), (f), (h) et (j) Intensités intégrées mesurées des bandes d'émission verte en fonction de la puissance d'excitation, après excitation à 980 nm; l'ajustement linéaire correspondant à l'équation $I_{up} \propto P^n$ est représenté en rouge et n est la pente correspondante.

À la vue des résultats précédents, dans le second volet, on va mener une étude thermométrique des échantillons élaborés en les excitants dans le régime non-saturé par les deux puissances d'excitation 1 mW (à température ambiante, l'intensité d'émission générée par le niveau $^4S_{3/2}$ est plus intense que celle générée par le niveau $^2H_{11/2}$) et 7.7 mW (à température ambiante, l'intensité d'émission générée par le niveau $^4S_{3/2}$ devienne moins intense que celle générée par le niveau $^2H_{11/2}$ en vue de l'effet d'échauffement par laser : inversion de la population des niveaux par agitation thermique remarquable) à fin de déterminer l'effet de la puissance d'excitation (effet de chauffage par excitation) sur les performances thermométriques dans le régime non-saturé au gré de la concentration atomique en ions Y^{3+} dans le $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} . Cette étude sera présentée et discutée scrupuleusement dans la partie suivante.

6.3.2 Performances thermométriques déterminées dans le régime non-saturé.

6.3.2.1 Émission anti-Stokes dépendante de la température.

Pour évaluer les performances thermométriques (en termes de sensibilité et de résolution thermiques) des capteurs développés à base de $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} et pour valoriser l'importance de l'effet de la puissance d'excitation laser ainsi que l'impact de la proportion des TR d'Y et de Gd utilisée sur la capacité de détection de température, la dépendance de leurs spectres d'émission obtenus sous excitation à 980 nm a été performée dans l'intervalle de température allant de 303 à 513 K. Cette dépendance a été étudiée dans le régime non-saturé pour deux puissances d'excitation de 1 mW et de 7.7 mW pour toute la série du composé co-dopé Er^{3+} - Yb^{3+} de formulation chimique $Y_uGd_wVO_4$ (voir **Figure 6.5**).

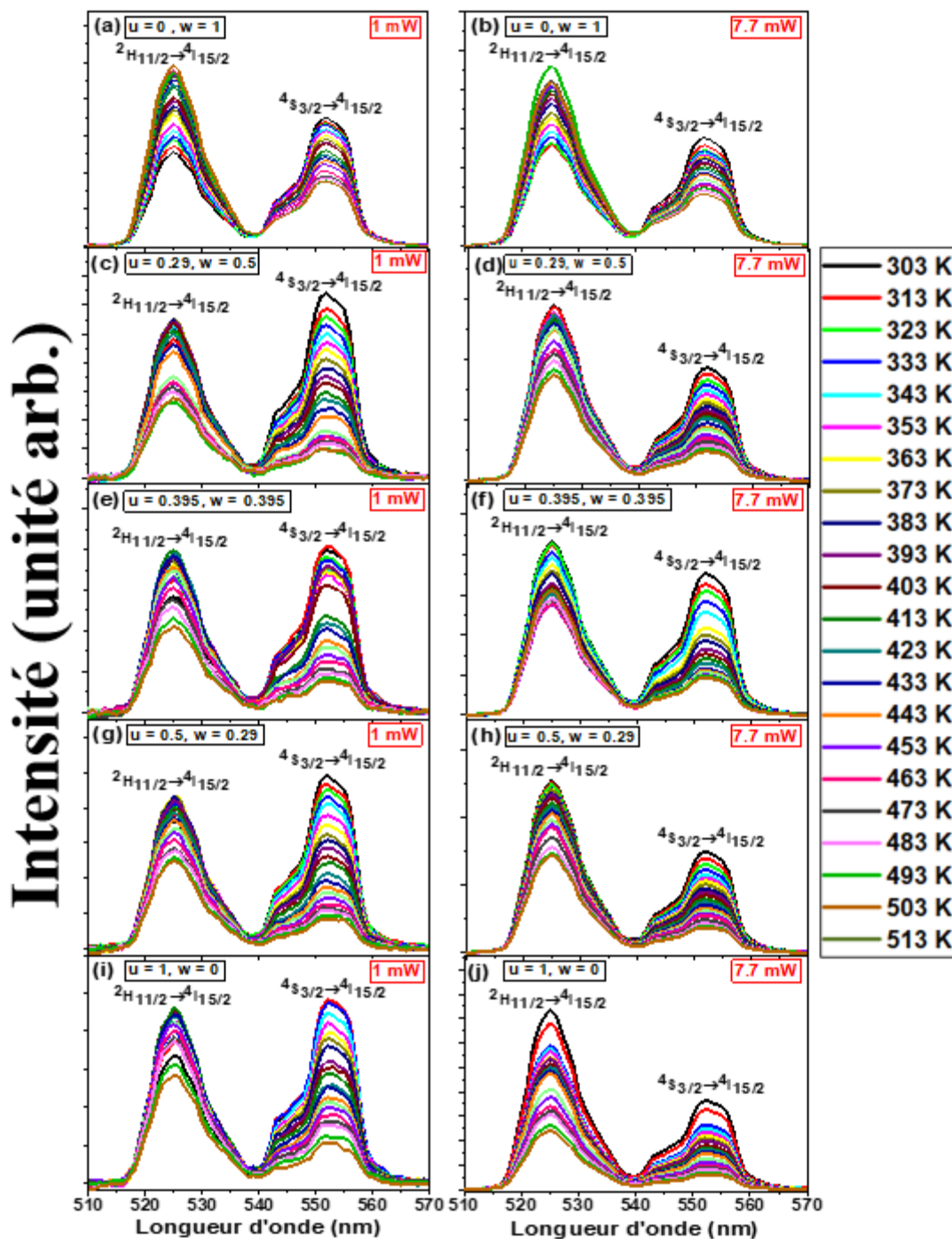


Figure 6.5. Évolution des spectres d'émissions anti-Stokes de l' Er^{3+} excité par une diode laser à 980 nm et avec deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW) en fonction de la température pour les MCs de formulation chimique $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$ avec différentes proportions d'Y et de Gd (u, w), de 303 K à 513 K.

La **Figure 6.5** ci-dessus illustre bien que quel que soit la température ou bien la puissance d'excitation, tous les spectres d'émission présentent deux bandes d'émission vertes apicales à 525 nm et à 552 nm qui sont attribuables, respectivement, aux transitions ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de l' Er^{3+} .

Il est tout à fait remarquable qu'à faible puissance d'excitation (1 mW) utilisée et à basse température l'intensité d'émission provenant de la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ est plus intense que celle provenant de la transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. En gardant la même puissance d'excitation de 1 mW et en augmentant la température, l'intensité d'émission de la transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ deviendra plus intense que celle de la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ en raison de l'agitation thermique qui a assuré par son rôle le peuplement du niveau ${}^2\text{H}_{11/2}$ au dépense du niveau ${}^4\text{S}_{3/2}$ (voir **Figure 6.5 (a), (c), (e), (g) et (i)**). D'une autre coté, à plus haute puissance d'excitation utilisée de 7.7 mW, même à des basses températures qui arrivent à 303 K, l'intensité d'émission générée par la transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ apparaît plus intense que celle générée par la transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ pour tous les échantillons analysés (voir **Figure 6.5 (b), (d), (f), (h) et (j)**). De ce fait, il sera très important de mentionner qu'on peut juger qu'à plus haute puissance d'excitation il se provoque un échauffement supplémentaire de l'échantillon qui affecte sur le peuplement des niveaux ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$ dont leurs intensités d'émissions s'inversent lors de l'augmentation de la puissance d'excitation de 1 à 7.7 mW tout en gardant la même basse température (voir **Figure 6.5**).

L'énergie de gap expérimentale ΔE peut être déduit en ajustant le spectre expérimental de PL enregistré à la température ambiante et en calculant la différence d'énergie entre les barycentres des niveaux ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$. Les valeurs obtenues de ΔE pour tous les MCs préparés sont récapitulées dans le **Tableau 6.2**. Comme il est attendu, tous les valeurs trouvées sont très proches en vue qui est déjà mentionné dans le premier chapitre : les ions Ln sont écrantés du champ cristallin. De plus, on remarque qu'une faible augmentation de la puissance d'excitation de 1 à 7.7 mW n'affecte pas la valeur de l'énergie de gap et demeure toujours presque la même pour tous les composés étudiés. En outre, on admette qu'à chaque puissance d'excitation utilisée (1 mW ou bien 7.7 mW) l'énergie de gap entre les deux TCLs des ions Er^{3+} insérés dans la matrice YVO_4 est plus large que celle insérés dans la matrice GdVO_4 . Cela reflète que l'effet du champ cristallin est plus important dans le

YVO₄ que dans le GdVO₄ et la distance entre les sites occupées par les ions Er³⁺ est plus courte dans le YVO₄ que celle dans le cas de GdVO₄. Par conséquence, la distorsion du site occupé par l'ion Er³⁺ est plus importante dans le YVO₄ que dans le GdVO₄.

6.3.2.2 Dépendance du rapport thermométrique FIR de la puissance d'excitation.

Comme on a déjà vu dans les chapitres précédents 4 et 5, en se basant sur l'Équation (2.1) du chapitre 2, le rapport thermométrique, FIR, peut être aussi calculé pour la série du composé Y_uGd_wVO₄ : 1 at.% Er³⁺, 20 at.% Yb³⁺ en intégrant l'intensité des émissions expédiées par l'Er³⁺ dans le domaine spectral de couleur verte et observées dans les spectres d'émission expérimentaux montrés dans la Figure 6.5, correspondant au rapport d'émission de ²H_{11/2}→⁴I_{15/2} contre celle de ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}.

La Figure 6.6 montre la progression du rapport thermométrique avec la température pour la série du composé Y_uGd_wVO₄ : 1 at.% Er³⁺, 20 at.% Yb³⁺ excité à 980 nm avec deux puissances d'excitation (1 et 7.7 mW). Les courbes représentatives de ce rapport ont été ajustées par l'Équation (2.1) du chapitre 2, comme il est montré aussi dans la Figure 6.6. Quel que soit la proportion d'Y et de Gd dans le composé à étudier et quel que soit la puissance d'excitation utilisée, le FIR évolue d'une façon monotone avec l'augmentation de la température tout en suivant une tendance exponentielle, tous le long de la plage de température de cette étude menée (303-513 K) (voir Figure 6.6). Alors, ce comportement suit strictement la loi de distribution de Boltzmann et on ne peut pas parler de régime de saturation [4]. Par conséquence, ce comportement élucide bien que l'inversement d'intensité d'émission entre les niveaux ²H_{11/2} et ⁴S_{3/2} à basse température, vu auparavant dans la Figure 6.5 pour la puissance d'excitation de 7.7 mW, n'est pas due à un phénomène de saturation mais uniquement à l'agitation thermique car, d'après ce qu'on a déjà montré dans la partie précédente, le régime de saturation est atteint qu'à partir la valeur de 11.2 mW.

Les valeurs du rapport FIR obtenues sous une puissance d'excitation de 1 mW demeurent toujours plus faibles que celles obtenues sous une puissance d'excitation de 7.7 mW dans la plage de température de cette étude menée pour tous les composés préparés (voir Figure 6.6). À faible puissance d'excitation de 1 mW, les courbes représentatives de FIR sont presque superposées pour tous les composés à base de Y_uGd_wVO₄ : 1 at.% Er³⁺, 20 at.% Yb³⁺. Alors, les valeurs de FIR seront presque égaux pour une même température donnée que ce

soit la proportion d'Y et de Gd utilisée dans le composé de base. Par contre, à plus haute puissance d'excitation de 7.7 mW, il paraît une large différence entre les valeurs de FIR calculées à même température donnée, de tel sorte que les valeurs de FIR obtenues pour le composé $\text{YVO}_4: 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ sont les plus larges, alors que les valeurs de FIR obtenues pour le composé $\text{GdVO}_4: 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ sont les plus faibles. D'après la **Figure 6.6**, il n'y a pas de tendance de variation du rapport FIR avec la variation de la proportion d'Y et de Gd tout en gardant la même température et la même puissance d'excitation.

En comparant les valeurs de FIR du composé $\text{YVO}_4: 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ de celles du composé $\text{GdVO}_4: 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ à puissance d'excitation de 7.7 mW, il ressort que l'utilisation d'une matrice hôte à base d'Y est plus favorisée que celle à base de Gd pour promouvoir la population du niveau $^2\text{H}_{11/2}$ au dépense du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ en vue de l'effet du champ cristallin qui est plus important dans le YVO_4 que dans le GdVO_4 .

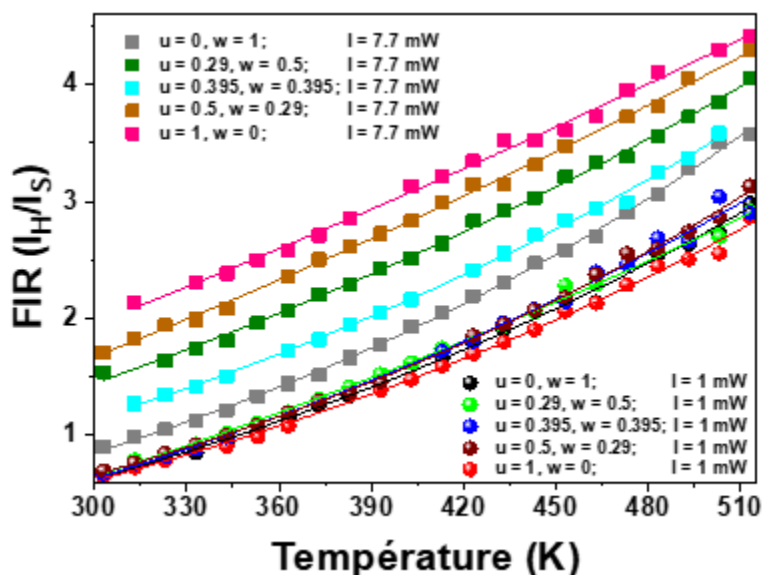


Figure 6.6. Évolution du rapport thermométrique, FIR, d'intensité de fluorescence des émissions anti-Stokes vertes de l' Er^{3+} pour les transitions I_H/I_S , pour les composés de formulation $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4: 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ excités avec deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW), calculé dans la plage de température de 303-513 K.

En définissant le rapport de FIR par sa forme logarithmique, comme elle est définie par l'**Équation (4.3)** du quatrième chapitre, la variation de FIR en fonction de la température

absolue réciproque dans la plage de température de 303-513 K pour les composés à base de $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ opérés sous le processus d'anti-Stokes peut être tracée, comme le montre la **Figure 6.7**, pour les deux différentes puissances d'excitation utilisée (1 et 7.7 mW).

Les données expérimentales pour tous les composés étudiés suivent une tendance linéaire exceptée. À 1 mW de puissance d'excitation, les données expérimentales pour les composés à base de $Y_uGd_wVO_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ sont approximativement superposées et elles suivent presque une même inclinaison, donc elles doivent avoir des valeurs des pentes et des intersections similaires. Alors qu'à 7.7 mW de puissance d'excitation, les données expérimentales pour ces composés sont un peu éloignées les unes des autres et elles ne présentent pas la même inclinaison, donc elles vont avoir des valeurs des pentes et des intersections différentes.

En procédant la même ligne du raisonnement, les données expérimentales peuvent être bien ajustée à une ligne droite selon l'**Équation (4.3)** du quatrième chapitre, de tel sorte que la valeur d'énergie de gap ajustée (pente à un facteur près k_B), ΔE_{FIR} , ainsi que le facteur pré-exponentiel (intersection), B_{FIR} , peuvent être déterminés. De ce fait, le ΔE_{FIR} et B_{FIR} vont avoir presque les mêmes valeurs pour tous les composés excités à 1 mW, alors que leurs valeurs vont être différentes pour une excitation laser de puissance 7.7 mW.

D'après la **Figure 6.7**, il paraît une bonne corrélation entre l'expérience et la théorie. La valeur d'énergie de gap ajustée, ΔE_{FIR} , ainsi que le facteur pré-exponentiel, B_{FIR} , peuvent être déterminés et ils sont tabulés dans le **Tableau 6.2**.

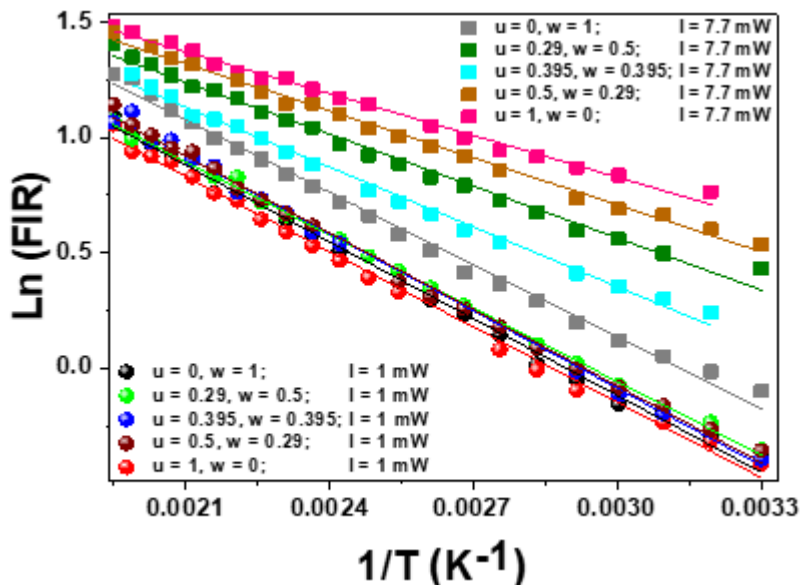


Figure 6.7. Traçage monologique du FIR pour les MCs $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} excités avec deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW) en fonction de l'inverse de la température et l'ajustement correspondant conformément à la loi de distribution de Boltzmann décrite à l'Équation (4.3) du quatrième chapitre.

D'après les résultats montrés dans le **Tableau 6.2**, il est bien confirmé qu'à faible puissance d'excitation de 1 mW, les valeurs de ΔE_{FIR} et B_{FIR} sont presque les mêmes pour tous les composés tout en restant dans les intervalles de $736\text{-}776 \text{ cm}^{-1}$ et $22.5\text{-}26.1$, respectivement. Par contre, à haute puissance d'excitation de 7.7 mW, elles sont largement différentes tout en variant dans les intervalles de $419\text{-}725 \text{ cm}^{-1}$ et $14\text{-}26.2$, respectivement. Il est curieux que pour tous les composés de $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} , la valeur de ΔE_{FIR} déterminée à faible puissance d'excitation (1 mW) demeure toujours supérieure à celles déterminées à haute puissance d'excitation (7.7 mW) de tel sorte que dans tous les deux cas (faible et haute puissance d'excitation) elle sous-estime la valeur d'énergie de gap ajustée ΔE^* . Tous ces dénouements seront des atouts appréciables pour conclure qu'à chaque fois la valeur de ΔE_{FIR} est inférieure à celle de ΔE^* ajustée, alors l'échantillon sera plus chauffé. Et par la suite, d'après ce qu'on a illustré dans les deux chapitres précédents, les paramètres thermométriques seront affectés par ces effets d'échauffement de tel qu'ils seront moins performants.

Comme on a déjà mentionné dans le quatrième chapitre, l'**Équation (2.1)** du chapitre 2 est strictement correcte lorsque la population électronique entre les deux niveaux couplés thermiquement est strictement régie par la loi de distribution de Boltzmann. Toutefois, dans le scénario réel, maintes facteurs, tels que la concentration des dopants, le régime d'excitation, la qualité cristalline, les processus non radiatifs multi-photoniques, etc, affecteront le rapport d'intensité de luminescence réelle, puis la sensibilité thermique actuelle [6-8]. Comme il est rapporté par Li *et al.* [6], les données de δE (%); représentant le pourcentage de différence de l'énergie de gap ajustée ΔE_{FIR} de celle attendue $\Delta E^{\text{'}}$ qui est calculée par la structure multi-pic d'ajustement de la courbe d'émission enregistrée à 303 K; calculées selon la formule suivante : $\delta E = (\Delta E^{\text{'}} - \Delta E_{\text{FIR}}) \times 100 / \Delta E^{\text{'}}$, peuvent être corrélées avec l'augmentation de l'importance des processus d'extinction thermique, ce qui altérera la population électronique entre les deux niveaux thermiquement couplés et la rendra différente de la loi de distribution de Boltzmann. Alors, comme indiquant le **Tableau 6.2**, l'échantillon pour lequel le comportement thermique est le moins différent de la distribution de Boltzmann est celui excité à 980 nm avec une puissance d'excitation de 1 mW, $\text{Y}_{0.395}\text{Gd}_{0.395}\text{VO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$. Alors, cet échantillon doit avoir la meilleure sensibilité relative, qui sera vérifiée par la suite dans la section suivante.

Tableau 6.2. Bilan de comparaison entre les valeurs d'énergie de gap ajustée expérimentalement entre les deux niveaux thermiques des ions Er^{3+} : ΔE^* est ajusté du spectre de PL enregistré à température ambiante, ΔE_{FIR} est ajusté des courbes représentatives du FIR. Le δE est déterminé par l'expression suivante : $\delta E = (\Delta E^* - \Delta E_{FIR}) \times 100 / \Delta E^*$ et la constante pré-exponentielle B_{FIR} est déterminée en ajustant les courbes représentatives du FIR pour tous les composés préparés $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} opérés sous la condition anti-Stokes par excitation laser de 980 nm et à deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW) dans l'intervalle de température de 303-453 K.

Composé	Puissance d'excitation (mW)	ΔE^* (cm ⁻¹)	ΔE_{FIR} (cm ⁻¹)	δE (%)	B_{FIR}
GdVO₄ : 1% Er, 20% Yb	1	884	770	12.89	24.7
	7.7	880	725	17.61	26.2
Y_{0.29}Gd_{0.5}VO₄ : 1% Er, 20% Yb	1	888	736	17.11	22.6
	7.7	889	521	41.39	16.7
Y_{0.395}Gd_{0.395}VO₄ : 1% Er, 20% Yb	1	887	776	12.51	26.1
	7.7	892	600	32.73	18.9
Y_{0.5}Gd_{0.295}VO₄ : 1% Er, 20% Yb	1	891	769	13.69	25.6
	7.7	890	471	47.07	15.5
YVO₄ : 1% Er, 20% Yb	1	901	755	16.20	22.5
	7.7	899	419	53.39	14

6.3.2.3 Sensibilités et résolution thermiques dépendantes de la puissance d'excitation.

En remplaçant les valeurs de FIR et de ΔE_{FIR} obtenues précédemment pour tous les composés, étudiés dans la plage de température allant de 303 à 513 K et excités par deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW), dans les **Équations (2.3)** et **(2.4)** exposées dans le second chapitre les sensibilités thermiques absolue (S_a) et relative (S_r) de ces capteurs peuvent être calculées. Ainsi, la résolution thermique (δT) pour ces composés peut être déterminée en appliquant l'**Équation (2.5)** du second chapitre.

L'évolution de ces paramètres thermométriques dans la plage de températures de 303 à 513 K pour tous les échantillons analysés soumis à une excitation laser émettant à 980 nm de puissance d'excitation de 1 et de 7.7 mW est représentée dans la **Figure 6.8**.

Les valeurs de la sensibilité thermique absolue calculée pour nos échantillons exploités sous processus d'anti-Stokes sont retrouvées dans l'intervalle $7.524 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (303 K) et $14.373 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (513 K), respectivement, pour le $\text{YVO}_4 : 1 \text{ at.} \% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.} \% \text{ Yb}^{3+}$ excité à 1 mW et le $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.} \% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.} \% \text{ Yb}^{3+}$ excité à 7.7 mW. Les valeurs de la sensibilité thermique relative et de la résolution thermique calculées pour les échantillons exploités sous processus d'anti-Stokes sont retrouvées, respectivement, dans les intervalles de $1.216 \% \text{ K}^{-1}$ (303 K)- $0.299 \% \text{ K}^{-1}$ (513 K) et de 0.411 K (303 K)- 2.17 K (513 K). D'autant que les meilleures et les faibles performances thermométriques, en termes de sensibilité relative et d'incertitude de température sont retrouvées, respectivement, pour le $\text{Y}_{0.395}\text{Gd}_{0.395}\text{VO}_4 : 1 \text{ at.} \% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.} \% \text{ Yb}^{3+}$ excité à 1 mW et le $\text{YVO}_4 : 1 \text{ at.} \% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.} \% \text{ Yb}^{3+}$ excité à 7.7 mW. Les valeurs optimales des paramètres thermométriques calculés de ces capteurs que ce soient excités à 1 mW ou bien à 7.7 mW sont reprises dans le **Tableau 6.3**.

D'après la **Figure 6.8 (a)**, il est tout à fait observable qu'il n'y a pas une tendance clairement nette pour la variation de S_a ni en fonction de la température ni en fonction de la puissance d'excitation au gré de la proportion atomique d'Y ou bien du Gd utilisé dans les composés analysés à base de $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4 : 1 \text{ at.} \% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.} \% \text{ Yb}^{3+}$. Mais, on peut assimiler qu'à faible puissance d'excitation laser (1 mW), S_a augmente avec l'augmentation de la température. Par contre, il est presque stable (ou légèrement décroissante ou croissante tout en restant dans l'intervalle $10.164\text{-}12.901 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ pour toute la plage de température de 303-513 K) à haute puissance d'excitation laser (7.7 mW) pour tous les échantillons analysés, sauf que pour le composé $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.} \% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.} \% \text{ Yb}^{3+}$ qui a la même tendance de variation (croissante avec l'augmentation de la température) qu'à faible puissance d'excitation. De plus, ce qu'on peut tirer c'est qu'aux basses températures, la sensibilité absolue des capteurs développés excités à 1 mW demeurent toujours plus faible de ceux qui sont excités à 7.7 mW jusqu'à la température de 413 K. À partir de cette dernière température, la sensibilité absolue de certains d'entre eux qui sont excités à 1 mW deviendra plus importante de certains capteurs qui sont excités à 7.7 mW. Il est tout à fait remarquable que dans l'intervalle de température de 303 à 343 K, la meilleure sensibilité absolue est appréciée par le composé $\text{YVO}_4 : 1 \text{ at.} \% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.} \% \text{ Yb}^{3+}$ excité à 7.7 mW avec la valeur de $12.901 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ à 313 K, alors que dans l'intervalle de température de 343 à 388 K, la meilleure sensibilité absolue est appréciée par le composé $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.29}\text{VO}_4 : 1 \text{ at.} \% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.} \% \text{ Yb}^{3+}$ excité à 7.7 mW avec la valeur de

$12.342 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ à 343 K. En passant aux températures plus élevées que de 388 K, la meilleure sensibilité absolue sera appréciée par le composé GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} excité à 7.7 mW avec la valeur de $14.373 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ à 513 K.

En tenant en compte de l'expression de S_r (**Équation (2.4)** du second chapitre) qui est directement liée à la valeur d'énergie de gap multipliée par un facteur près ($1/(k_B \times T^2)$) et de ce qu'on a déjà mentionné en ci-dessus concernant la valeur de ΔE_{FIR} (à partir la **Figure 6.7**), on va s'attendre à ce que les valeurs de S_r seront très proches à faible puissance d'excitation pour tous les composés à étudier et qui n'est pas le cas pour une plus haute puissance d'excitation. À l'instar de la **Figure 6.8 (b)**, cette dernière remarque est bien illustrée. Tel qu'à puissance d'excitation de 1 mW, les valeurs de S_r sont presque les mêmes pour tous les capteurs à analyser pour une température donnée. Alors que pour une puissance d'excitation de 7.7 mW, les valeurs de S_r sont largement différentes tous le long de la gamme de température de l'étude menée. En outre, on dénote que S_r décroît progressivement au fur et à mesure que la température croît pour tous les détecteurs thermiques qu'on a étudié en les opérant sous deux puissances d'excitation (1 et 7.7 mW). De plus, il sera important de mentionner qu'il n'y a pas une tendance de variation de S_r en fonction de la proportion atomique d'Y et de Gd utilisée. À la vue des résultats récapitulés dans le **Tableau 6.3**, on prévoit qu'à faible puissance d'excitation laser (1 mW) les valeurs optimales de S_r sont presque égales à $1.2 \% \text{K}^{-1}$ (à 303 K) pour tous les composés étudiés. Mais à une puissance d'excitation plus élevées de 7.7 mW, il est notable qu'elles sont largement différentes tout en se variant entre 0.616 (à 313 K) et $1.136 \% \text{K}^{-1}$ (à 303 K) d'un composé à un autre dans la plage de température de 303 K-513 K. En plus, sous ces deux puissances d'excitation laser, les meilleures sensibilités relatives sont appréciés par le composé $\text{Y}_{0.395}\text{Gd}_{0.395}\text{VO}_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} pour une excitation de 1 mW avec la valeur de $1.216 \% \text{K}^{-1}$ (à 303 K) et par le composé GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} pour une excitation de 7.7 mW avec la valeur de $1.136 \% \text{K}^{-1}$ (303 K).

Selon l'**Équation (2.5)** du second chapitre, la résolution thermique peut être lue comme elle est représentée par l'inverse de la sensibilité thermique relative multipliée par un facteur constant caractérisant le système de détection utilisé qui vaille 0.5% pour le système utilisé dans cette étude menée [9]. De ce fait, on va s'attendre à ce que la résolution thermique

se comportera à l'opposé de la sensibilité thermique relative et qu'elle dépendra des mêmes facteurs que ceux dont dépend S_r . En effet, on va s'attendre à ce que les valeurs de δT seront très proches à faible puissance d'excitation ce qui n'est pas le cas pour une plus haute puissance d'excitation. À la vue des courbes représentatives de la variation de δT en fonction de la température des composés synthétisés à la **Figure 6.8 (c)**, la dernière remarque qu'on a déjà mentionnée est bien confirmée. Tel qu'à puissance d'excitation de 1 mW, les valeurs de δT sont presque les mêmes pour tous les capteurs à analyser pour une température donnée. Alors que pour une puissance d'excitation de 7.7 mW, les valeurs de δT sont largement différentes tous le long de la gamme de température de cette étude menée. En outre, on dénote que δT croît d'une façon monotone lorsque la température croît pour tous les détecteurs thermiques qu'on a étudié en opérant sous deux puissances d'excitation laser (1 et 7.7 mW). Parallèlement à ce qui a été approuvé pour le S_r , ici encore on n'a pas une tendance de variation de δT en fonction de la proportion atomique d'Y et de Gd utilisée. En se référant aux résultats montrés dans le **Tableau 6.3**, on constate que δT optimale obtenue à faible puissance d'excitation de 1 mW est aux alentours de 0.42 K (à 303 K) pour tous les composés étudiés. Mais à une puissance d'excitation plus élevée de 7.7 mW, on prévoit qu'elle est variante entre 0.439 K (à 303 K) et 0.811 K (à 313 K) d'un composé à un autre. En outre, les meilleures résolutions thermiques sont trouvées pour le composé $Y_{0.395}Gd_{0.395}VO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} pour une excitation à 1 mW avec la valeur de 0.411 K (303 K) et pour le composé $GdVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} pour une excitation à 7.7 mW avec la valeur de 0.439 K (303 K).

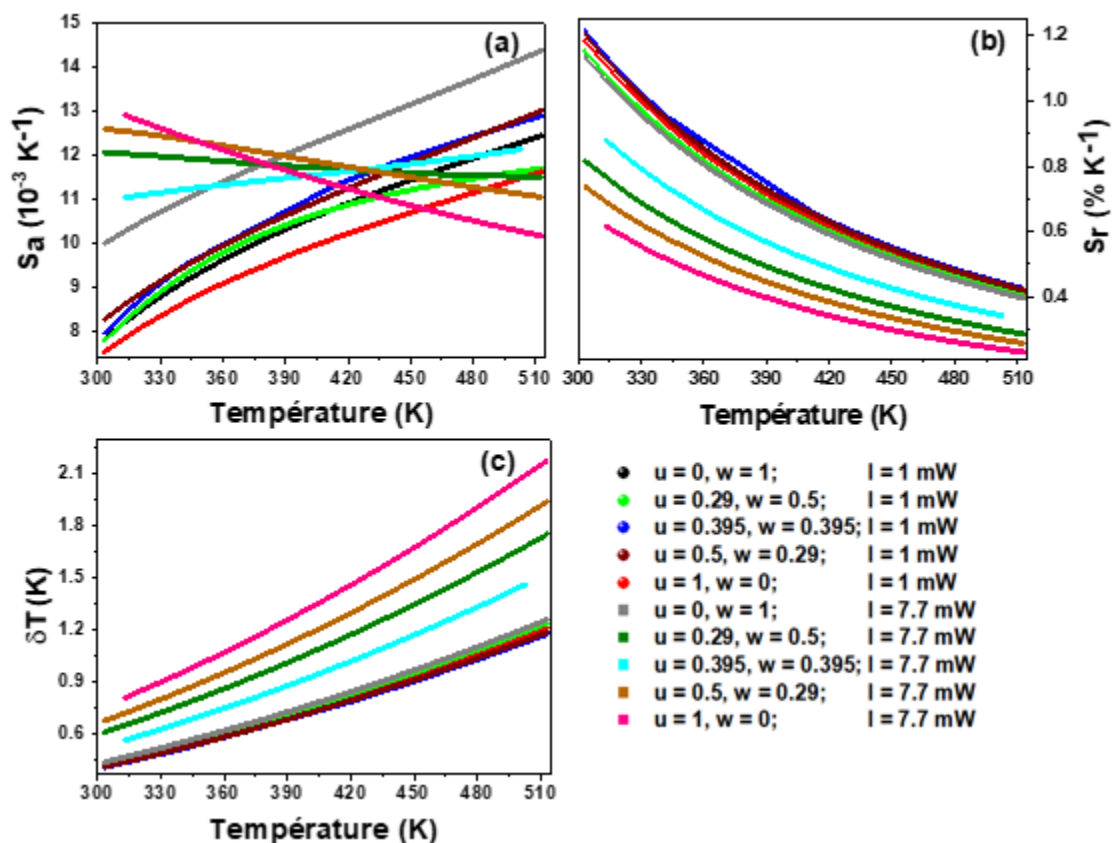


Figure 6.8. Paramètres thermométriques de $Y_uGd_wVO_4: 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ excité par une diode laser émettant à 980 nm avec deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW) calculés dans la plage de température de 303-513 K. (a) Évolution de la sensibilité thermique absolue avec la température. (b) Évolution de la sensibilité thermique relative avec la température. (c) Évolution de la résolution thermique avec la température.

Tableau 6.3. Paramètres thermométriques (sensibilités et résolutions thermiques) calculés pour maints thermomètres luminescents à base des MCs de $Y_uGd_wVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} excité par une diode laser émettant à 980 nm avec deux différentes puissances d'excitation (1 et 7.7 mW) en se basant sur la technique de FIR et en utilisant les émissions vertes de l' Er^{3+} .

Thermomètre à luminescence	Plage de température (K)	Puissance d'excitation (mW)	S_a ($10^{-3} K^{-1}$)	S_r (% K^{-1})	δT (K)
GdVO ₄ : 1% Er, 20% Yb	303-513	1	12.444 (513K)	1.207 (303 K)	0.413 (303 K)
		7.7	14.373 (513)	1.136 (303 K)	0.439 (303 K)
Y _{0.29} Gd _{0.5} VO ₄ : 1% Er, 20% Yb	303-513	1	11.692 (513)	1.153 (303 K)	0.433 (303 K)
		7.7	12.060 (303)	0.817 (303 K)	0.611 (303 K)
Y _{0.395} Gd _{0.395} VO ₄ : 1% Er, 20% Yb	303-513	1	12.894 (513)	1.216 (303 K)	0.411 (303 K)
		7.7	12.126 (503)	0.881 (313 K)	0.567 (313 K)
Y _{0.5} Gd _{0.29} VO ₄ : 1% Er, 20% Yb	303-513	1	13.009 (513)	1.205 (303 K)	0.414 (303 K)
		7.7	12.593 (303)	0.738 (303 K)	0.676 (303 K)
YVO ₄ : 1% Er, 20% Yb	303-513	1	11.621 (513 K)	1.184 (303 K)	0.422 (303 K)
		7.7	12.901 (313)	0.616 (313 K)	0.811 (313 K)

Références.

- [1] Nikolić, M. G.; Jovanović, D. J.; Dramićanin, M. D. Temperature dependence of emission and lifetime in Eu^{3+} - and Dy^{3+} -doped GdVO_4 , *Applied Optics* **2013**, 52, 1716–1724.
- [2] Hingwe, V. S.; Koparkar, K. A.; Bajaj, N. S.; Omanwar, S. K. Optical properties of one dimensional hybrid PVA/ $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanofibers synthesized by Electrospinning, *Optik* **2017**, 140, 211-215.
- [3] Dragana, J. J.; Zeljka A.; Radenka, M. K.; Miodrag, M.; Vesna, D.; Barbora, B.; Miroslav D. D. Annealing effects on the microstructure and photoluminescence of Eu^{3+} -doped GdVO_4 powders, *Optical Materials* **2013**, 35, 1797-1804.
- [4] Marciniak, L.; Waszniewska, K.; Bednarkiewicz, A.; Hreniak, D.; Strek, W. Sensitivity of a Nanocrystalline Luminescent Thermometer in High and Low Excitation Density Regimes, *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120, 8877–8882.
- [5] Leipeng, L.; Longjiang, Z.; Wei, X.; Liang, Z.; Zhou, Y.; Zhang, Z.; Cao, W. Optical thermometry based on the red upconversion fluorescence of Er^{3+} in $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ polycrystalline powder, *Opt. Lett.* **2016**, 41, 1458-1461.
- [6] Li, L.; Qin, F.; Zhou, Y.; Zheng, Y.; Zhao, H.; Zhang, Z. Approximate energy gaps, dissimilar relative thermal sensitivities, *Sensors and Actuators B* **2018**, 269, 203–209.
- [7] Sedlmeier, A.; Achatz, D. E.; Fischer, L. H.; Gorris, H. H.; Wolfbeis, O. S. Photon up-converting nanoparticles for luminescent sensing of temperature, *Nanoscale* **2012**, 22, 7090-7096.
- [8] Xu, W.; Chen, B.; Yu, W.; Zhu, Y.; Liu, T.; Xu, S.; Min, X.; Bai, X.; Song, H. The up-conversion luminescent properties and silver-modified luminescent enhancement of $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ NPs, *Dalton Transactions* **2012**, 41, 13525-13532.
- [9] Savchuk, O. A.; Carvajal, J. J.; Brites, C. D. S.; Carlos, L. D.; Aguilo, M.; Diaz, F. Upconversion thermometry: a new tool to measure the thermal resistance of nanoparticles, *Nanoscale* **2018**, 10, 6602-6610.

Chapitre 7 : Applications phosphores à base de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+} - \text{Eu}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$

7 Introduction.

Les composés de vanadate de TR dopés par des ions de Ln en tant que phosphores, qui peuvent émettre une lumière de différentes couleurs en vue de leur rendement quantique de luminescence très élevé provenant de la transition f-f, ont été largement étudiés [1-4]. Parmi ces phosphores, les $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ et $\text{GdVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ en tant que phosphores rouges ont attiré une attention considérable en vue de leur intégration de bonnes propriétés thermiques, de leur stabilité chimique et de leur rendement quantique de PL élevé, ce qui les rend prometteurs pour la télévision en couleur, les écrans à émission de champ [5-7], les LEDs [8] et les panneaux d'affichage à plasma [9]. Par comparaison avec l' $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$, le $\text{GdVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ possède de meilleures propriétés thermiques et l'intensité de leur luminescence augmente rapidement avec l'augmentation de la température, ce qui permet de l'utiliser dans des environnements à haute température [10]. De plus, les phosphores de vanadate de TR dopés aux ions Er^{3+} présentent un intérêt important car ils ont ainsi des excellentes propriétés luminescentes dans le Vis et l'IR moyen (MIR). Ils sont très utiles dans une large gamme d'applications comme dans les lasers, les écrans, les biocapteurs et les télécommunications [11-14].

En vue de l'importance de ces ions pour maintes applications, alors dans ce travail des microcristaux de formulations GdVO_4 non dopés et tri-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ avec différentes concentrations d' Eu^{3+} ont été synthétisés par la voie classique solide-solide pour être étudiés structurellement et microscopiquement et afin d'être exploités comme phosphores qui peuvent émettre dans le vert grâce à la présence des ions Er^{3+} et dans le rouge grâce à la présence des ions Eu^{3+} . En outre, on doit s'attendre une lumière de couleur jaune produite par la superposition de deux lumières de couleurs verte et rouge expédiées, respectivement, par les ions Er^{3+} et Eu^{3+} .

7.1 Caractérisations structurales des microcristaux GdVO_4 tri-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$.

Des microcristaux de formulations GdVO_4 non dopés et tri-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ avec différentes concentrations atomiques en ions Eu^{3+} ont été synthétisés par la voie classique solide-solide et ont été analysés par DRX sur poudre et par spectroscopie FT-IR.

7.1.1 Étude par diffraction des rayons X.

La structure des composés synthétisés a été déterminée par DRX sur poudre. Les diffractogrammes DRX d'intensité normalisée des vanadates GdVO_4 non dopés et tri-dopés Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} synthétisés par la méthode de la réaction à l'état solide sont représentés sur la **Figure 7.1**.

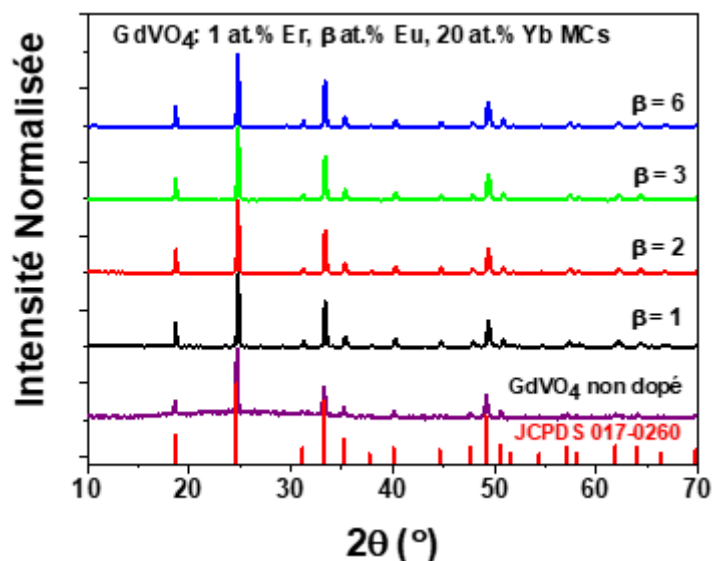


Figure 7.1. Diffractogrammes de diffraction des rayons X d'intensité normalisée des MCs GdVO_4 non dopés et tri-dopés Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} synthétisés par la méthode de réaction à l'état solide. Le modèle DRX standard, correspondant au GdVO_4 (données JCPDS, carte PDF n° 017-0260), a été inclus pour la comparaison.

Les mesures de DRX sur poudre des vanadates ont permis de corroborer la formation des particules cristallisées de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$).

À la vue de ces diffractogrammes X, on se rend compte que, tous les pics de diffraction caractéristiques de la fiche JCPDS de la matrice GdVO_4 non dopée (carte JCPDS n° 017-0260) [15] sont retrouvés sur ces diffractogrammes des échantillons que ce soit non dopés ou bien tri-dopés. En outre, les échantillons GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$) admettent le même diffractogramme X que celui obtenu pour la matrice hôte GdVO_4 avec des pics de diffraction similaires indiquant que ces échantillons sont de même microstructure. Ce qui prouve que, quelle que soit la concentration du dopage par l'ion trivalent TR Eu^{3+} , comprise entre 1 at.% et 6 at.%, tous les pics de diffraction peuvent être

attribués à la même phase de cristallisation et par suite ces échantillons présentent la même structure cristalline tétragonale avec le groupe d'espace $I4_1/amd$. En effet, les ions Er^{3+} , Eu^{3+} et Yb^{3+} insérés dans la matrice hôte ne génèrent pas évidemment des impuretés et n'introduisent pas des changements vitaux dans la structure hôte de la matrice étudiée. Les ions insérés sont bien incorporés dans la matrice hôte $GdVO_4$.

7.1.2 Étude par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier.

Tous les composés $GdVO_4$ non dopés et tri-dopés Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} ont été analysés par spectroscopie FT-IR. Les spectres IR de la matrice hôte $GdVO_4$ non dopée et du vanadate tri-dopé $GdVO_4$: 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$) sont présentés sur la **Figure 7.2**.

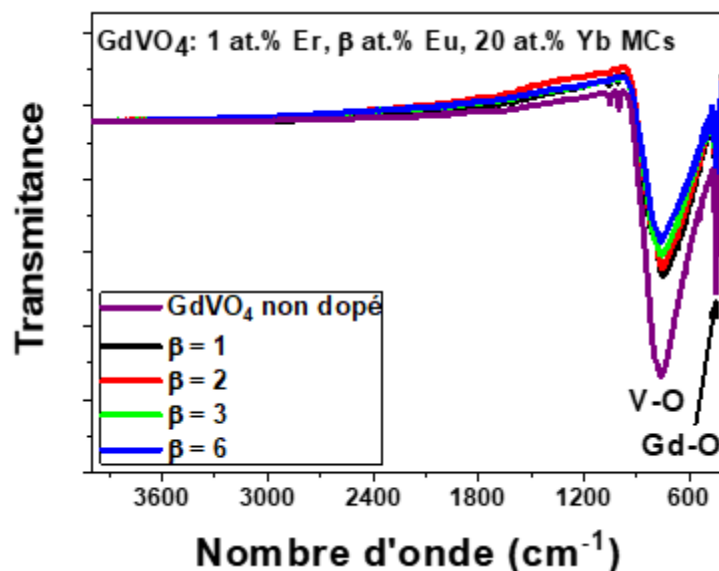


Figure 7.2. Spectres FT-IR des MCs $GdVO_4$ non dopés et tri-dopés Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} obtenus par la méthode de synthèse à l'état solide.

Cette figure montre l'évolution des spectres FT-IR de $GdVO_4$ non dopé et tri-dopé Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} , d'autant que seulement la concentration atomique en ions Eu^{3+} est variée (1 at.%, 2 at.%, 3 at.% et 6 at.%), dans le domaine spectral 4000 et 400 cm^{-1} . À la vue de ces spectres FT-IR, on se rend compte qu'il n'y a pas de différences entre la matrice non dopée et les matrices tri-dopées Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} . Dans le domaine 983 et 400 cm^{-1} (**Figure 7.2**), on observe essentiellement l'apparition de deux bandes de vibrations caractéristiques, localisées

aux alentours de 754 cm^{-1} et 449 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux vibrations des groupements V-O et Gd-O, respectivement [16]. Ces observations corroborent les observations réalisées en DRX et permettent de confirmer l'absence d'impuretés dans les matrices analysées.

7.2 Caractérisations microscopiques par ESEM des microcristaux GdVO_4 tri-dopés Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} .

La morphologie des microcristaux synthétisés $\text{GdVO}_4 : 1\text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, \beta\text{ at.}\% \text{Eu}^{3+}, 20\text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$ ($\beta = 1, 2, 3, 6$) a été étudiée par ESEM. La **Figure 7.3** présente leurs images ESEM typiques.

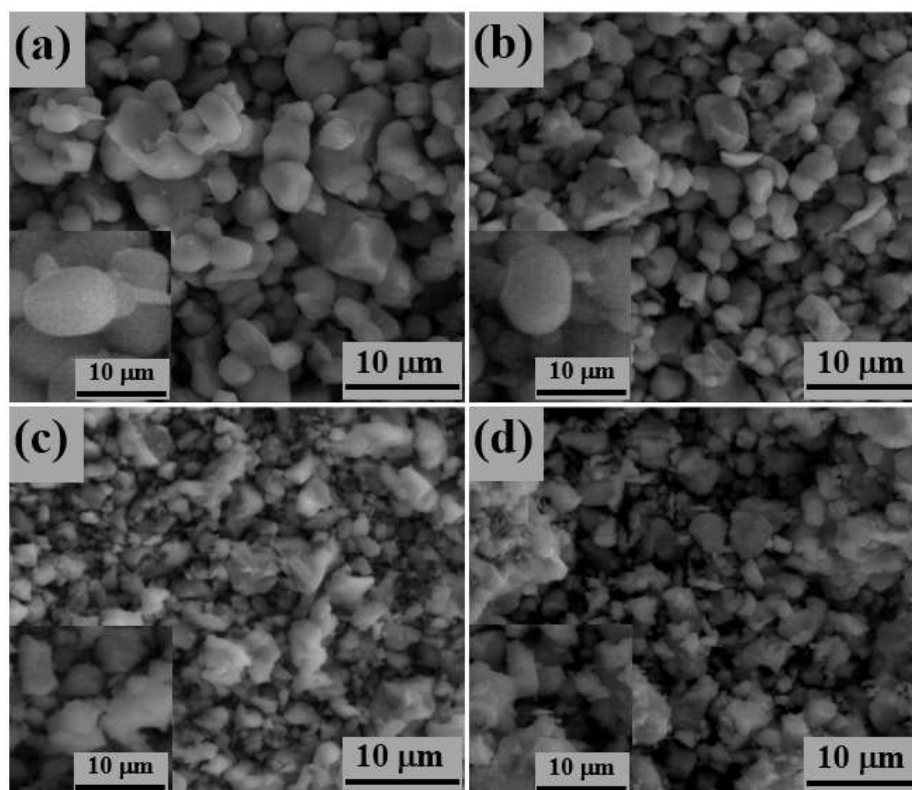


Figure 7.3. Images ESEM des microcristaux (a) $\text{GdVO}_4 : 1\text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 1\text{ at.}\% \text{Eu}^{3+}, 20\text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$, (b) $\text{GdVO}_4 : 1\text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 2\text{ at.}\% \text{Eu}^{3+}, 20\text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$, (c) $\text{GdVO}_4 : 1\text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 3\text{ at.}\% \text{Eu}^{3+}, 20\text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$, et (d) $\text{GdVO}_4 : 1\text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, 6\text{ at.}\% \text{Eu}^{3+}, 20\text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$ préparés par la réaction à l'état solide.

Ces images présentées dans la **Figures 7.3** montrent une vue claire des grains des composés à étudier. Ces grains sont de l'ordre du micromètre. Ils sont un peu discrets les uns des autres où certains d'entre eux sont agglomérés en cristaux plus gros dans certaines régions et ils sont distribués d'une façon hétérogène.

Pour les composés de faible concentration atomique en ions Eu^{3+} 1 at.% et 2 at.%, la morphologie des particules est quasi-similaire de forme cristalline quasi-elliptique. Ces particules sont bien formées avec des surfaces lisses ayant une granulométrie un peu variée d'une particule à une autre (voir **Figure 7.3 (a-b)**). Alors que pour les composés de plus grande concentration atomique en ions Eu^{3+} 3 at.% et 6 at.%, la morphologie des particules est différente soit d'être de forme cristalline quasi-elliptique allongée ou bien contractée avec des surfaces lisses soit d'être de formes indéterminées. La granulométrie de ces particules est largement variée d'une particule à une autre (voir **Figure 7.3 (c-d)**).

7.3 Étude optique des phosphores de GdVO_4 tri-dopés Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} .

Dans les deux premières parties de ce chapitre, on a mené une étude microstructurale des MCs de GdVO_4 tri-dopés Er^{3+} - Eu^{3+} - Yb^{3+} par le biais de caractérisation par DRX, par spectroscopie FT-IR et par ESEM. Actuellement, notre étude s'oriente vers la détermination de leurs propriétés spectroscopiques par l'étude de leurs spectres de PL et PLE.

7.3.1 Spectres d'excitation.

La **Figure 7.4** présente les spectres de PLE normalisés et enregistrés à température ambiante pour les luminophores GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$) en monitorant l'émission caractéristique de l'ion Er^{3+} à 525 et à 553 nm ainsi que l'émission caractéristique de l'ion Eu^{3+} à 594 et à 619 nm dans le domaine spectral de 220 nm à 500 nm.

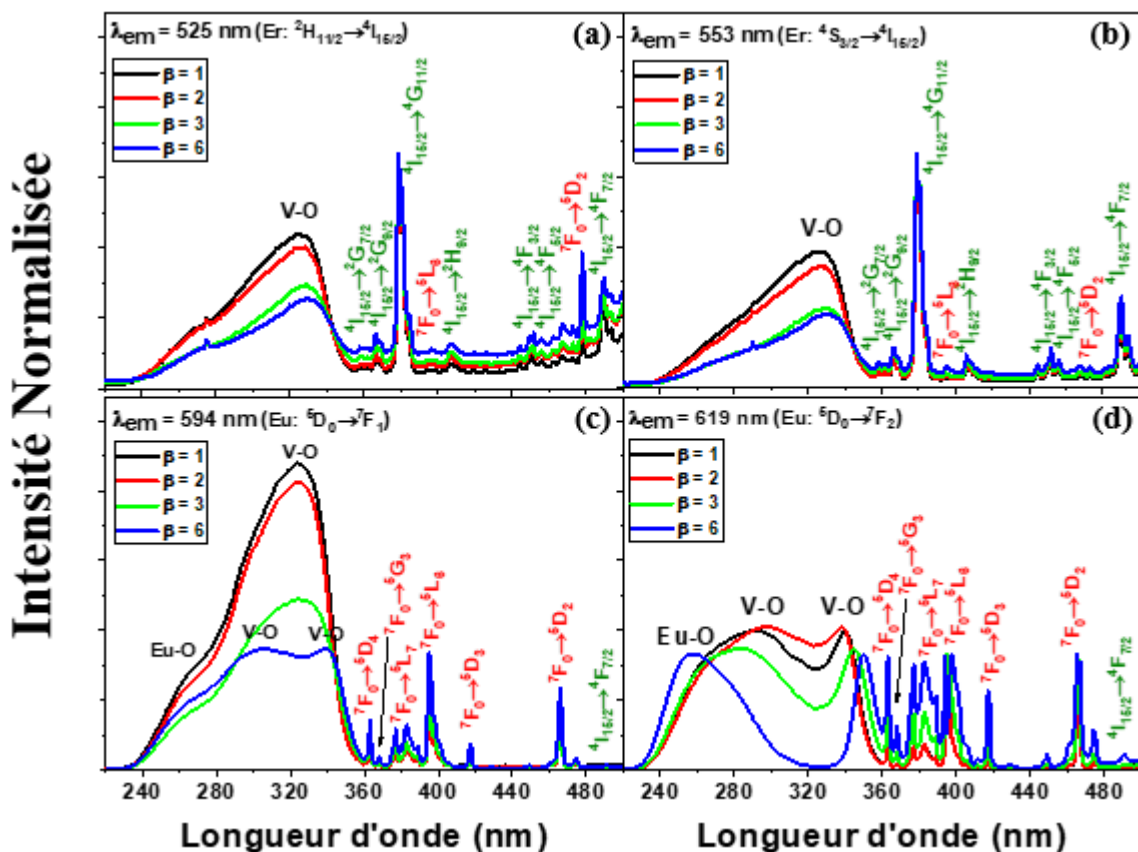


Figure 7.4. Spectres de PLE normalisée de $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, \beta \text{ at.}\% \text{ Eu}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ ($\beta = 1, 2, 3, 6$) obtenus en contrôlant à la fois les émissions d' Er^{3+} à : (a) $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$, (b) $\lambda_{\text{em}} = 553 \text{ nm}$, et d' Eu^{3+} à : (c) $\lambda_{\text{em}} = 594 \text{ nm}$, (d) $\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$. Les attributions des pics caractéristiques des transitions liées aux ions Er^{3+} sont écrites en vert et celles qui sont liées aux ions Eu^{3+} sont écrites en rouge. Les attributions écrites en noire sont liées aux bandes de transfert de charge observées.

Les deux **Figures 7.4 (a)** et **7.4 (b)** montrent les spectres de PLE normalisée de $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, \beta \text{ at.}\% \text{ Eu}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ contrôlé, respectivement, à 525 nm ($\text{Er}^{3+} : 2\text{H}_{11/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$) et à 553 nm ($\text{Er}^{3+} : 4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$). Ces spectres d'excitation s'étendent de 220 nm à 500 nm et possèdent des caractéristiques similaires. Ils présentent deux contributions : une large bande de TC (BTC) s'étendant de 225 nm à 356 nm centrée aux alentours de 328 nm qui est assignée aux groupes VO_4^{3-} (c.à.d. au BTC métal-ligand : $\text{V}^{5+}\text{-O}^{2-}$ charge ou transfert d'électrons des ligands excités O^{2-} (orbital 2p) vers l'atome central du Vanadium V^{5+} (orbital 3d vacant) dans l'entité tétraédrique VO_4^{3-} [17,18]). De plus, ils montrent plusieurs raies fines et peu intenses dans la région 356-500 nm qui s'avèrent bien l'observation des bandes

caractéristiques des transitions entre les niveaux de l'ion Eu^{3+} : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (395 nm), ${}^5\text{D}_2$ (466 nm) [18-21], et celles de l'ion Er^{3+} : ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{7/2}$ (358 nm), ${}^2\text{G}_{9/2}$ (366 nm), ${}^4\text{G}_{11/2}$ (379 nm), ${}^2\text{H}_{9/2}$ (408 nm), ${}^4\text{F}_{3/2}$ (452 nm), ${}^4\text{F}_{5/2}$ (456 nm) et ${}^4\text{F}_{7/2}$ (490 nm) [22]. En effet, la distance entre V et O joue un rôle essentiel dans les propriétés de la luminescence observée. La seule raie fine attribuable à la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} paraît plus intense que la bande d'absorption de la matrice vanadate VO_4^{3-} dans tous les spectres PLE obtenus en contrôlant l' Er^{3+} à 525 nm et à 553 nm. Cela illustre bien que les ions Er^{3+} au sein de la matrice vanadate peuvent être encore excités efficacement via le pic d'excitation attribuable à cette transition outre que via la BTC de la matrice. De plus, il en témoigne la section efficace d'absorption et d'émission optiques élevée caractéristique des matrices vanadates pour les ions Ln dopants [23].

Afin de déterminer les longueurs d'onde excitatrices caractéristiques de l'ion Eu^{3+} au sein de la matrice vanadate GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} , ces échantillons ont été également contrôlés à 594 nm ($\text{Eu}^{3+} : {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) et à 619 nm ($\text{Eu}^{3+} : {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) dans le domaine spectral allant de 220 nm à 500 nm comme il est montré, respectivement, dans les **Figures 7.4 (c)** et **7.4 (d)**.

Aux courtes longueurs d'onde, pour des faibles concentrations d'ions Eu^{3+} substitués (1-3 at.%) et pour les échantillons qui ont été contrôlés à 594 nm, on remarque qu'il n'apparaît que deux bandes d'excitation apicales en 260 nm et 323 nm et qui sont attribuables, respectivement, aux groupements $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ et $\text{V}^{5+}\text{-O}^{2-}$ [24]. D'autant que la contribution du groupement $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ ne peut pas être facilement distinguée du groupement $\text{V}^{5+}\text{-O}^{2-}$ en vue de leur chevauchement spectral. Alors que pour une concentration plus élevée d'ions Eu^{3+} arrivant à 6 at.%, on observe l'apparition de deux contributions qui sont attribuables au groupement $\text{V}^{5+}\text{-O}^{2-}$ et qui sont apicales à 306 et à 339 nm autre que celle attribuable au groupement $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ [19] (voir **Figure 7.4 (c)**).

Aux courtes longueurs d'onde, pour des faibles concentrations d'ions Eu^{3+} substitués (1-3 at.%) et pour les échantillons qui ont été contrôlés à 619 nm, on observe seulement deux BTC. Ces deux BTC caractéristiques sont attribuables aux groupements $\text{V}^{5+}\text{-O}^{2-}$ et elles sont localisées aux environs de 288 nm et de 345 nm. Elles illustrent clairement un faible shift dans leurs positions apicales d'être s'éloignées l'une de l'autre avec l'augmentation de la

concentration en ions Eu^{3+} . Donc, la bande observée aux alentours de 288 nm peut être aussi liée aux TC $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$. En outre, dans ce dernier cas, on peut prédire que la BTC liée aux groupements $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ overlappée avec celle liée aux groupements $\text{V}^{5+}\text{-O}^{2-}$ commence à se distinguer avec l'augmentation de la concentration en ions Eu^{3+} . D'autant que la contribution du groupement $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$ ne peut pas être facilement distinguée du groupement $\text{V}^{5+}\text{-O}^{2-}$ en vue de leur chevauchement spectral. Pour une plus large concentration atomique en ions Eu^{3+} de 6 at.%, la BTC des ions Eu^{3+} apparue d'être localisée aux alentours de 260 nm. Mais, on observe une seule BTC de $\text{V}^{5+}\text{-O}^{2-}$ apicale à environ de 345 nm [17] (voir **Figure 7.4 (d)**).

On dénote ainsi que dans le domaine spectral allant de 356 nm à 500 nm, tous les spectres PLE obtenus en contrôlant l'émission de l'ion Eu^{3+} que ce soit à 594 nm ou bien à 619 nm présentent des caractéristiques similaires. Tel que les pics d'excitation provenant de l'absorption par les ions Eu^{3+} apparents sont attribuables aux transitions suivantes : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (363 nm), ${}^5\text{G}_3$ (368 nm), ${}^5\text{L}_7$ (383 nm), ${}^5\text{L}_6$ (395 nm), ${}^5\text{D}_3$ (417 nm) et ${}^5\text{D}_2$ (466 nm). Ainsi, dans ce domaine spectral, le seul pic d'excitation apparante pour les ions Er^{3+} est celle attribuable à la transition ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ (490 nm) puisqu'il ne chevauche pas avec aucune bande d'absorption attribuable aux ions Eu^{3+} dans cette région (voir **Figure 7.4 (c) et (d)**).

Tous ces spectres de la **Figure 7.4** illustrent bien que le contrôle de l'émission de l'ion Er^{3+} favorise l'apparition des bandes excitatrices caractéristiques de l'ion Er^{3+} alors que le contrôle de l'émission de l'ion Eu^{3+} favorise l'apparition des bandes excitatrices caractéristiques de l'ion Eu^{3+} . En vue que l'intensité des pics provenus des émissions d' Er^{3+} et d' Eu^{3+} sont tout à fait faible par rapport à celle de la BTC des groupes VO_4^{3-} , alors l'excitation des ions Er^{3+} et Eu^{3+} est générée primordialement par le processus de TE des groupes VO_4^{3-} vers les ions d' Er^{3+} et d' Eu^{3+} [4]. Alors, il est avéré bien que les ions Ln^{3+} d' Er^{3+} et d' Eu^{3+} substitués dans la matrice hôte de vanadate peuvent être excités indirectement via la BTC de la matrice hôte ou bien directement via les pics d'excitation des ions Er^{3+} et Eu^{3+} . Encore, on peut souligner qu'ils peuvent être ainsi excités via la BTC $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$.

7.3.2 Spectres d'émission Stokes.

Pour explorer bien les performances luminescentes des composés synthétisés ainsi que l'impact de la concentration atomique des éléments insérés sur l'intensité d'émission, on

procède à traiter les spectres d'émission provenant de ces échantillons. En vue que les spectres d'excitation traités précédemment en témoignent que les ions Ln Er³⁺ et Eu³⁺, substitués dans les luminophores à étudier, peuvent être excités que ce soit indirectement (via la bande d'absorption de la matrice vanadate ou bien la BTC Eu³⁺-O²⁻) ou bien directement (à travers les niveaux excitateurs des ions Er³⁺ et Eu³⁺), alors on va traiter les spectres d'émission obtenus en excitant la bande d'absorption de la matrice hôte, les niveaux d'excitation de l'Er³⁺ et les niveaux d'excitation de l'Eu³⁺.

7.3.2.1 Excitation indirecte d'Er³⁺ et d'Eu³⁺ via la bande d'excitation de la matrice VO₄³⁻.

La **Figure 7.5** présente les spectres d'émission Stokes normalisés qui sont enregistrés dans le domaine spectral du Vis allant de 400 nm à 600 nm et à température ambiante des luminophores GdVO₄ : 1 at.% Er³⁺, β at.% Eu³⁺, 20 at.% Yb³⁺ (β = 1, 2, 3, 6) excités indirectement via la bande d'absorption de la matrice hôte VO₄³⁻ sous excitation de 323 nm.

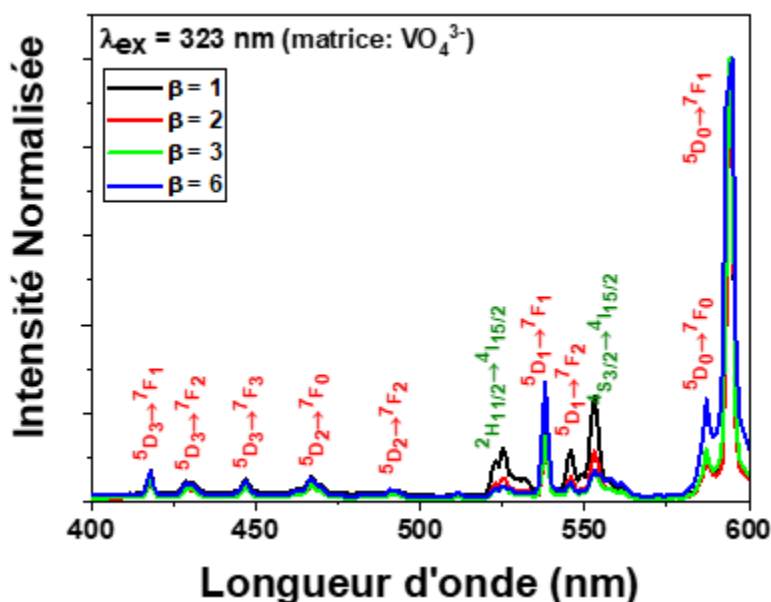


Figure 7.5. Spectres d'émission Stokes normalisée de GdVO₄ : 1 at.% Er³⁺, β at.% Eu³⁺, 20 at.% Yb³⁺ (β = 1, 2, 3, 6) obtenus sous excitation de la bande d'absorption VO₄³⁻ de la matrice hôte à λ_{ex} = 323 nm. Les attributions des pics caractéristiques des transitions liées aux ions Er³⁺ sont écrites en vert et celles qui sont liées aux ions Eu³⁺ sont écrites en rouge.

L'excitation indirecte des ions Er^{3+} et Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 323 \text{ nm}$) via la bande d'absorption VO_4^{3-} de la matrice vanadate GdVO_4 tri-dopée par les concentrations de 1 at.% d' Er^{3+} et de 20 at.% d' Yb^{3+} et des différentes concentrations d' Eu^{3+} (1-6 at.%) produise les émissions des ions Er^{3+} et Eu^{3+} et culmine par des réponses similaires de ces échantillons à cette excitation. Ces dernières réponses sont attribuables aux transitions provoquées par l' Er^{3+} et l' Eu^{3+} substitués dans le GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} . La réponse optimale de l' Er^{3+} à cette excitation escorte un dopage de 1 at.% d' Eu^{3+} . En augmentant la concentration atomique en ions Eu^{3+} , l'intensité d'émission générée par les ions Er^{3+} diminue progressivement. Cela est dû à une amélioration du processus de TE $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ par élévation de la concentration en ions Eu^{3+} outre que celle du $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Alors que la réponse optimale de l' Eu^{3+} à cette excitation escorte un dopage de 6 at.% d' Eu^{3+} . À la vue de la **Figure 7.5**, on peut différencier entre des émissions intenses et à fond quasiment linéaire attribuables aux ions Er^{3+} et Eu^{3+} et qui s'étalent sur le domaine allant de 400 nm jusqu'à 600 nm. Ces émissions sont présentées par des pics fins qui sont attribués aux transitions venues de l'ion Er^{3+} et aux TDM et TDE qui sont liées aux ions Eu^{3+} . De ce fait, les spectres PL ont permis d'identifier les huit émissions expédiées par les ions Eu^{3+} : $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (429 nm), $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (447 nm), $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (467 nm), $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (491 nm), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (538 nm), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (546 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (587 nm) et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (594 nm). Ils ont permis aussi d'identifier les deux émissions expédiées par les ions Er^{3+} : $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (553 nm).

Dans le travail réalisé par Gavrilovic *et al.* [24], le spectre d'émission relative aux nanoparticules de GdVO_4 : 6 mol.% Eu^{3+} excité à 330 nm montre une large bande d'émission intense aux alentours de 400 nm qui est attribuable au groupement VO_4^{3-} . Dans notre cas, en excitant à 323 nm, tous les spectres PL enregistrés et montrés dans la **Figure 7.5** ne montrent pas cette émission venue du groupement VO_4^{3-} . Celle-ci illustre bien l'efficacité de TE du groupe VO_4^{3-} aux ions Er^{3+} et Eu^{3+} substitués dans la matrice vanadate.

7.3.2.2 Excitation directe d' Er^{3+} et d' Eu^{3+} via leurs pics d'excitation.

Les longueurs d'onde excitatrices les plus efficaces des ions Er^{3+} et Eu^{3+} au sein des matrices vanadates de terre rare synthétisées sont celles qui correspondent aux pics d'excitation les plus intenses dans leurs spectres PLE (**Figure 7.4**). Pour l'étude de la luminescence des échantillons tels que préparés dans le Vis, on a choisi d'exciter les ions Er^{3+}

et Eu^{3+} avec toutes les longueurs d'ondes excitatrices possibles qui sont situées dans l'UV. En effet, d'après la **Figure 7.4**, les ions Er^{3+} seront excités directement à 358 nm, 366 nm et 379 nm, alors que les ions Eu^{3+} seront excités directement à 363 nm, 368 nm, et 383 nm.

La **Figure 7.6** présente les spectres d'émission Stokes normalisée qui sont enregistrés dans le domaine spectral du Vis allant de 420 nm à 700 nm et à température ambiante des luminophores $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, \beta \text{ at.}\% \text{ Eu}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ ($\beta = 1, 2, 3, 6$) excités directement via les niveaux d'excitation de l'ion Er^{3+} et ceux de l'ion Eu^{3+} sous différentes longueurs d'onde d'excitation pour l'Er (358 nm, 366 nm et 379 nm) et l'Eu (363 nm, 368 nm et 383 nm).

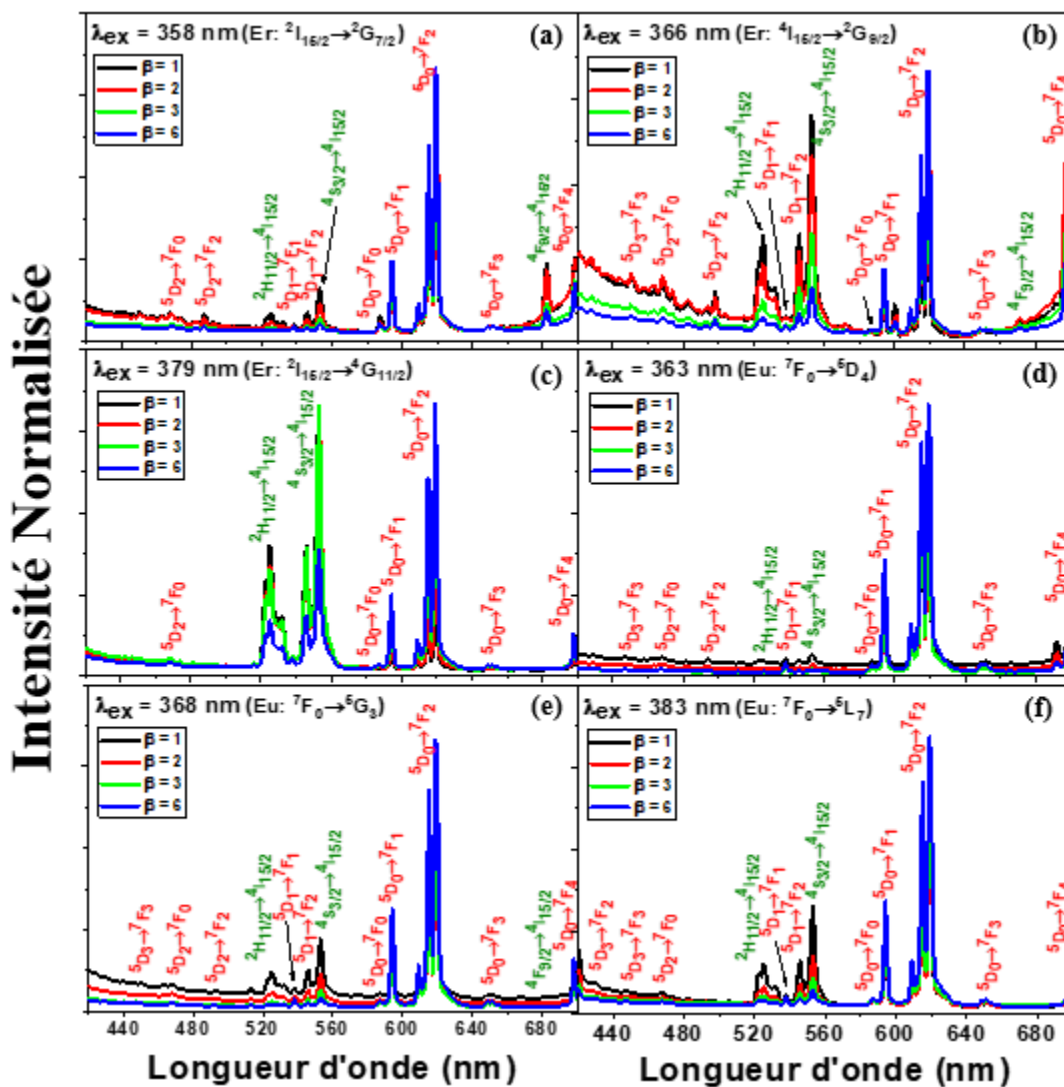


Figure 7.6. Spectres d'émission Stokes normalisée de GdVO₄ : 1 at.% Er³⁺, β at.% Eu³⁺, 20 at.% Yb³⁺ (β = 1, 2, 3, 6) obtenus sous excitation via les niveaux d'excitation de l'ion Er³⁺ : (a) $\lambda_{ex} = 358 \text{ nm}$, (b) $\lambda_{ex} = 366 \text{ nm}$ et (c) $\lambda_{ex} = 379 \text{ nm}$, et les niveaux d'excitation de l'ion Eu³⁺ : (d) $\lambda_{ex} = 363 \text{ nm}$, (e) $\lambda_{ex} = 368 \text{ nm}$ et (f) $\lambda_{ex} = 383 \text{ nm}$. Les attributions des pics caractéristiques des transitions liées aux ions Er³⁺ sont écrites en vert et celles qui sont liées aux ions Eu³⁺ sont écrites en rouge.

Tous les profils des spectres d'émission montrés à la **Figure 7.6** sont similaires, de tel sorte que chaque spectre d'émission comporte des raies fines s'étendant de 420 nm à 700 nm qui sont attribuables aux transitions originaires d'Er³⁺ et d'Eu³⁺. D'autant que l'intensité des émissions apparentes varie d'un spectre à un autre (avec la concentration d'Eu substitué et la longueur d'onde excitatrice) d'être plus ou moins intense. Ceci peut confirmer qu'il n'y a que

deux centres d'émission dans le Vis d'Er³⁺ et d'Eu³⁺ dans le site de Gd³⁺. En effet, à partir de ces spectres PL présentés en **Figure 7.6**, on peut différencier entre trois émissions d'Er³⁺ et onze émissions d'Eu³⁺ qui apparaissent avec des intensités plus ou moins intenses selon la longueur d'onde excitatrice utilisée et la concentration atomique en ions Eu³⁺ qui est toute à fait variable de 1-6 at.%. Les émissions expédiées par les ions Er³⁺ sont : ²H_{11/2}→⁴I_{15/2} (525 nm), ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} (553 nm) et ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} (682 nm). Alors que les émissions expédiées par les ions Eu³⁺ sont : ⁵D₃→⁷F₂ (429 nm), ⁵D₃→⁷F₃ (447 nm), ⁵D₂→⁷F₀ (467 nm), ⁵D₂→⁷F₂ (491 nm), ⁵D₁→⁷F₁ (538 nm), ⁵D₁→⁷F₂ (546 nm), ⁵D₀→⁷F₀ (587 nm), ⁵D₀→⁷F₁ (594 nm), ⁵D₀→⁷F₂ (619 nm), ⁵D₀→⁷F₃ (651 nm) et ⁵D₀→⁷F₄ (698 nm).

En augmentant la concentration atomique en ions Eu³⁺ substitués dans la matrice vanadate, l'intensité d'émission provenant de l'Eu³⁺ ne cesse pas à s'augmenter (voir **Figure 7.6**). Apparemment, il n'y a pas de phénomène d'extinction des ions Eu³⁺ dans cette étude menée, contrairement aux travaux réalisés par Thao *et al.* pour le YVO₄: Er-Eu-Yb où les valeurs de concentration en ions Eu³⁺ sont passées de 1 à 5 et la concentration optimale escorte un dopage de 4% [25].

En excitant le luminophore à travers les états excités de l'Er³⁺, on dénote que quel que soit en excitant à travers le niveau ²G_{7/2} (358 nm), ²G_{9/2} (366 nm) ou bien ⁴G_{11/2} (379 nm), il y a apparition des émissions provenant des ions Eu³⁺ qui sont dominées par la TDE ⁵D₀→⁷F₂ qui stipule l'absence d'un centre d'inversion dans le site occupé par l'ion Eu³⁺ (voir **Figure 7.6 (a-c)**). De plus, on constate que l'émission provenant de l'ion Eu³⁺ demeure toujours plus intense que celle provenant de l'ion Er³⁺ pour toutes les concentrations d'Eu³⁺ et pour toutes les longueurs d'onde excitatrices utilisées pour exciter l'Er³⁺. Néanmoins, sous une excitation de 366 nm (du niveau ²G_{9/2}) l'émission générée par l'Er³⁺ est plus intense que celle générée par l'Eu³⁺ en cas de 1 at.% de concentration en ions Eu³⁺ et, sous une excitation de 379 nm (du niveau ²G_{11/2}), l'émission provoquée par l'Eu³⁺ est la plus dominante que seule pour une concentration de 6 at.% en ions Eu³⁺ (voir **Figure 7.6 (a-c)**).

D'autre part, il faut souligner que l'excitation directe d'Eu³⁺ contenu dans la matrice vanadate de GdVO₄ à travers leur niveaux excitatrices (⁵D₄, ⁵G₃, ou bien ⁵L₇) correspondant respectivement aux $\lambda_{ex} = 363$ nm, 368 nm, ou bien 383 nm) élucide bien que la réponse à l'une des excitations utilisées est gouvernée évidemment par la proportion du dopant

introduit. Il paraît que l'émission des ions Eu^{3+} est dominée par la TDE ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ aux toutes longueurs d'onde excitatrices et quel que soit la concentration d' Eu^{3+} substituée ce qui stipule l'absence d'un centre d'inversion dans le site occupé par l'ion Eu^{3+} (voir **Figure 7.6 (d-f)**). En outre, l'émission provenant de l' Eu^{3+} demeure toujours plus intense que celle provenant de l' Er^{3+} pour toutes les concentrations d' Eu^{3+} et pour toutes les longueurs d'onde excitatrices utilisées pour exciter directement l' Eu^{3+} à travers ses niveaux excitatrices (voir **Figure 7.6 (d-f)**).

Tous les spectres PL enregistrés et montrés dans la **Figure 7.6** sont dominés par les émissions liées aux ions Er^{3+} et Eu^{3+} substitués dans la matrice vanadate, alors qu'aucune émission verte liée au groupement VO_4^{3-} est apparente [24]. Ce qui montre l'absence de TE inverse : Er^{3+} ou $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{VO}_4^{3-}$. Ainsi, en excitant directement l' Er^{3+} , il paraît l'émission des ions Eu^{3+} cela prouve l'efficacité de TE des ions Er^{3+} aux ions Eu^{3+} . Mais, en excitant directement l' Eu^{3+} , l'émission provenant des ions Er^{3+} paraît trop faible devant l'émission provenant des ions Eu^{3+} même s'ils ont la même concentration atomique (1 at.%) ce qui illustre bien un TE peu efficace des ions Eu^{3+} aux ions Er^{3+} .

7.3.3 Spectres d'émission anti-Stokes.

La **Figure 7.7** présente les spectres d'émission anti-Stokes normalisée qui sont enregistrés dans le domaine spectral du Vis allant de 420 nm à 700 nm et à température ambiante des luminophores $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{ Er}^{3+}, \beta \text{ at.}\% \text{ Eu}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{ Yb}^{3+}$ ($\beta = 1, 2, 3, 6$) excités à l'aide d'une diode laser émettant à 980 nm.

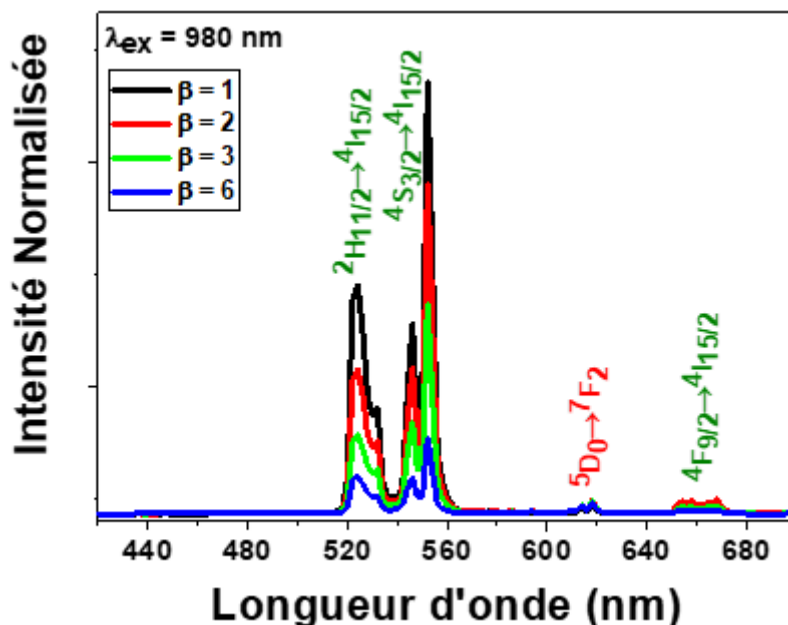


Figure 7.7. Spectres d'émission anti-Stokes normalisée de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$) obtenus sous excitation de 980 nm. Les attributions des pics caractéristiques des transitions liées aux ions Er^{3+} sont écrites en vert et celles qui sont liées aux ions Eu^{3+} sont écrites en rouge.

En excitant les ions Yb^{3+} substitués dans les matrices vanadates à analyser par une longueur d'onde excitatrice de 980 nm et en enregistrant la réponse de ces matrices dans le domaine du Vis de 420 nm à 700 nm, on obtient des spectres d'émission qui comportent des raies fines de profils similaires. L'intensité des émissions apparentes provenues des ions Er^{3+} et Eu^{3+} varie d'un spectre à un autre avec la concentration en ions Eu^{3+} substitués d'être plus ou moins intense.

Ces spectres d'émission anti-Stokes font apparaître trois émissions provenues des ions Er^{3+} ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ à 525 nm, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ à 553 nm et $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ aux alentours de 682 nm) et une seule émission provenue des ions Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ à 619 nm) [25]. Les émissions issues des ions Er^{3+} sont plus dominantes que celles issues des ions Eu^{3+} pour toutes les différentes concentrations atomiques en ions Eu^{3+} substitués. En outre, ces spectres montrent qu'à chaque fois la concentration en ions Eu^{3+} est plus importante, l'intensité de la luminescence expédiée par les ions Er^{3+} est moins importante. Cela peut révéler que l'augmentation de la concentration en ions Eu^{3+} inhibe l'efficacité de TE des ions Yb^{3+} aux ions Er^{3+} .

7.3.4 Étude de la chromaticité de vanadate $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$.

En ce qui suit, pour déterminer la nature des couleurs émises par les luminophores de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ préparés par la méthode classique solide-solide et excités par différentes longueurs d'onde situées dans l'UV et le NIR que ce soient permettant d'exciter directement l' Er^{3+} et l' Eu^{3+} ou bien après avoir un TE des ions Yb^{3+} aux ions Er^{3+} et puis aux ions Eu^{3+} , on va s'intéresser spécialement de l'étude de ses paramètres chromatiques selon la CIE.

Tous les spectres d'émission présentés précédemment en **Figures 7.6** et **7.7**, qui couvrent l'ensemble du domaine de Vis allant de 420 à 700 nm, seront exploités pour déterminer les coordonnées trichromatiques des composés vanadates tri-dopés aux ions de Ln. En utilisant le programme "**CIEgui**" développé sur le logiciel du "**Matlab**", les coordonnées trichromatiques caractéristiques de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ ont été calculées pour les différentes concentrations d' Eu^{3+} insérées (1, 2, 3 et 6 at.%) et pour toutes les longueurs d'onde excitatrice utilisées (358, 363, 366, 368, 379, 383 et 980 nm). Les résultats de calcul obtenus par ce dernier programme pour les composés de formulation de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ étudiés sont récapitulés dans le **Tableau 7.1**.

Tableau 7.1. Coordonnées trichromatiques de vanadate de TR GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} ($\beta = 1, 2, 3, 6$) excité sous différentes longueurs d'onde excitatrices situées dans l'UV et le NIR.

Luminophore	λ_{ex} (nm)	CIE	
		x	y
GdVO_4 : 1 at.% Er, 20 at.% Yb, 1 at.% Eu	358	0.404	0.407
	363	0.469	0.385
	366	0.356	0.436
	368	0.423	0.415
	379	0.321	0.575
	383	0.418	0.434
	980	0.429	0.531
GdVO_4 : 1 at.% Er, 20 at.% Yb, 2 at.% Eu	358	0.416	0.397
	363	0.510	0.370
	366	0.361	0.423
	368	0.465	0.392
	379	0.347	0.544
	383	0.462	0.406
	980	0.440	0.524
GdVO_4 : 1 at.% Er, 20 at.% Yb, 3 at.% Eu	358	0.475	0.382
	363	0.564	0.358
	366	0.389	0.418
	368	0.524	0.376
	379	0.385	0.509
	383	0.518	0.386
	980	0.445	0.519
GdVO_4 : 1 at.% Er, 20 at.% Yb, 6 at.% Eu	358	0.496	0.379
	363	0.578	0.358
	366	0.417	0.408
	368	0.556	0.367
	379	0.447	0.459
	383	0.555	0.372
	980	0.448	0.515

Ce tableau reprend la formule chimique du composé à étudier, la longueur d'onde excitatrice ainsi que les coordonnées trichromatiques CIE correspondantes.

La variation des coordonnées trichromatiques caractéristiques de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ avec la variation de la concentration d' Eu^{3+} dans le diagramme de chromaticité CIE pour différentes excitations situées dans l'UV et le NIR est montrée dans la **Figure 7.8**.

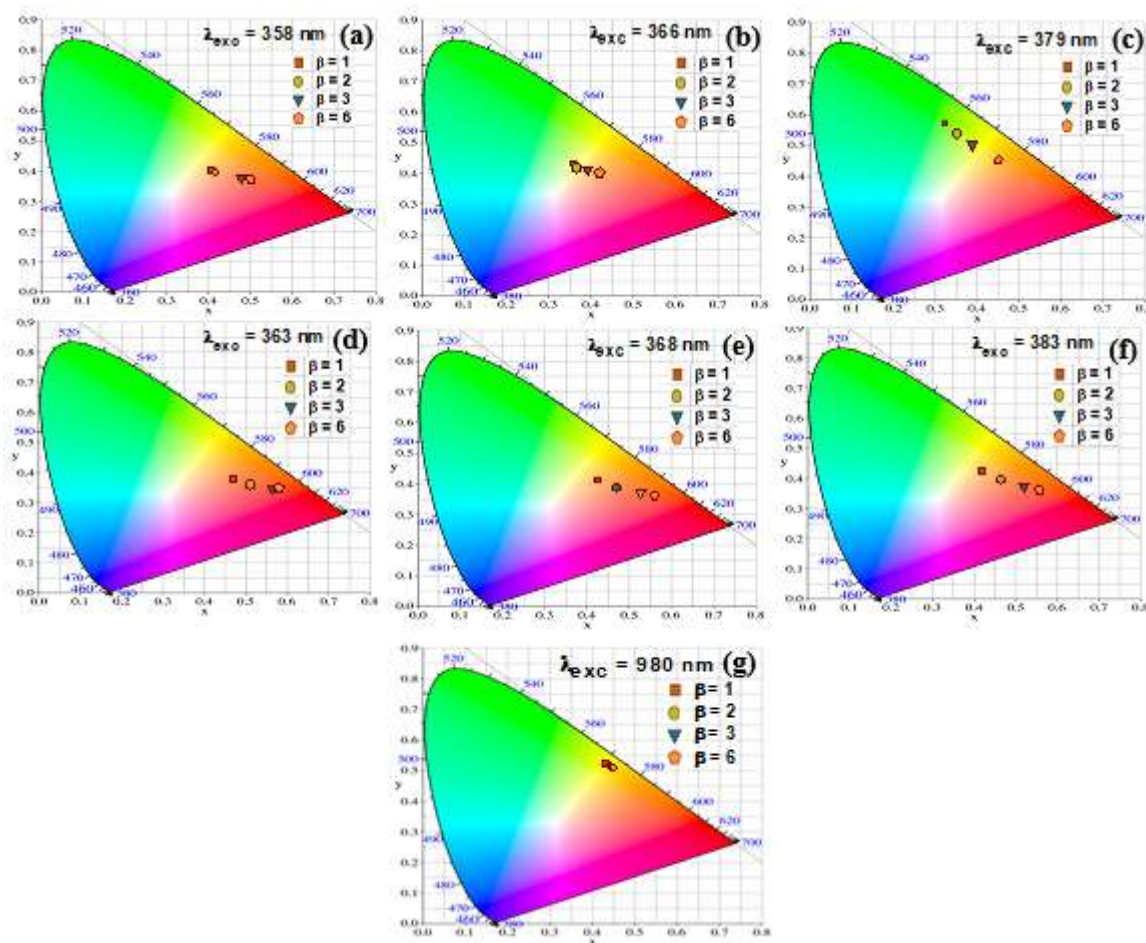


Figure 7.8. Diagramme de chromaticité et positionnement des coordonnées trichromatiques de $\text{GdVO}_4 : 1 \text{ at.}\% \text{Er}^{3+}, \beta \text{ at.}\% \text{Eu}^{3+}, 20 \text{ at.}\% \text{Yb}^{3+}$ ($\beta = 1, 2, 3, 6$) excité directement à travers les niveaux d'excitation de l' Er^{3+} et de l' Eu^{3+} et par TE en excitant les ions Yb^{3+} .

Cette étude s'avère bien que la longueur d'onde d'excitation a une importante emprise sur la lumière émise, ainsi que la concentration d'élément Ln introduite dans le luminophore. En effet, pour des longueurs d'onde d'excitation et des concentrations en Eu^{3+} plus ou moins légèrement élevées, on obtient des valeurs de coordonnées trichromatiques (x, y) qui s'éloignent les unes des autres.

En excitant directement les ions Er^{3+} , les luminophores étudiés exhibent une lumière de couleur située entre le rouge et le vert, tel qu'en augmentant la concentration en ions Eu^{3+} la lumière émise sera de plus en plus rouge (**Figure 7.8 (a-c)**). De plus, en excitant à 366 nm ($^2\text{G}_{9/2}$) la couleur émise sera un peu blanchâtre pour toutes les concentrations en ions Eu^{3+} étudiées (**Figure 7.8 (b)**). En excitant directement les ions Eu^{3+} , les luminophores étudiés exhibent une lumière de couleur située entre le rouge et le jaune, tel qu'en augmentant la concentration en ions Eu^{3+} la lumière émise sera de plus en plus rouge (**Figure 7.8 (d-f)**). L'excitation anti-Stokes des ions Er^{3+} et Eu^{3+} à travers les ions Yb^{3+} génère une émission jaune quelque soit la concentration atomique en ions Eu^{3+} (**Figure 7.8 (g)**).

Pour que le luminophore GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , β at.% Eu^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} développé expédi une émission dans le domaine vert, la concentration d' Eu^{3+} doit être la plus faible et on doit exciter directement l' Er^{3+} à travers le niveau excitatrice $^4\text{G}_{11/2}$ (379 nm) (**Figure 7.8 (c)**). Mais, pour qu'il expédi une émission dans le domaine rouge, la concentration d' Eu^{3+} doit être la plus grande et on doit exciter directement l' Eu^{3+} (**Figure 7.8 (d-f)**). En plus, pour avoir une émission de couleur jaune c'est mieux d'exciter à 980 nm (**Figure 7.8 (g)**).

Références.

- [1] Natarajan, V.; Dhobale, A. R.; Lu, C. H. Preparation and characterization of tunable $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ phosphors, *J. Lumin.* **2009**, 129, 290-293.
- [2] Park, K.; Kim, K. Y.; Heo, M. H., VUV photoluminescence of $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.94}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphors prepared by the solution combustion method, *Materials Research Bulletin* **2012**, 47, 4151-4155.
- [3] Xu, Z. H.; Kang, X. J.; Li, C. X.; Hou, Z. Y.; Zhang, C. M.; Yang, D. M.; Li, G.G.; Lin, J. Ln^{3+} (Ln = Eu, Dy, Sm, and Er) Ion-Doped YVO_4 Nano/Microcrystals with Multiformal Morphologies: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6706-6715.
- [4] He, F.; Yang, P.; Niu, N.; Wang, W.; Lin, J.; Gai, S.; Wang, D.; Lin, J. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Dy, and Sm) microspheres, *J. Colloids Interface Sci.* **2010**, 343, 71-78.
- [5] Yu, M.; Lin, J.; Wang, Z.; Fu, J.; Wang, S.; Zhang, H. J.; Han, Y. C. Chem. Mater. Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline $\text{YVO}_4:\text{A}$ (A = Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}) Phosphor Films via Sol–Gel Soft Lithography, **2002**, 14, 2224-2231.
- [6] Xu, Z. H.; Kang, X. J.; Li, C. X.; Hou, Z. Y.; Zhang, C. M.; Yang, D. M.; Li, G. G.; Lin, J. Ln^{3+} (Ln = Eu, Dy, Sm, and Er) Ion-Doped YVO_4 Nano/Microcrystals with Multiformal Morphologies: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6706-6715.
- [7] Yu, M.; Lin, J.; Wang, Z.; Fu, J.; Wang, S.; Zhang, H. J.; Han, Y. C. Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline $\text{YVO}_4:\text{A}$ (A = Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}) Phosphor Films via Sol–Gel Soft Lithography, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2224-2231.
- [8] Neeraj, S.; Kijima, N.; Cheetham, A. K. Novel red phosphors for solid state lighting; the system $\text{Bi}_x\text{Ln}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ (Ln=Y, Gd), *Solid State Commun.* **2004**, 131, 65-69.
- [9] Bae, J. S.; Park, S. S.; Hong, T. E.; Kim, J. P.; Yoon, J. H.; Jeong, E. D.; Won, M. S.; Jeong, J. H. Optical and surface analysis of lithium incorporated $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders, *Curr. Appl. Phys.* 2009, 9, S241-S244.
- [10] Su, X.Q.; Yan, B.; Huang, H. H.; In situ co-precipitation synthesis and luminescence of $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microcrystalline phosphors derived from the assembly of hybrid precursors, *J. Alloys Compd.* **2005**, 399, 251-255.

- [11] Brandt, C.; Matrosov, V.; Petermann, K.; Huber, G. In-band fiber-laser-pumped Er:YVO₄ laser emitting around 1.6 μm, *Opt. Lett.* **2011**, 36, 1188–1190.
- [12] Lisiecki, R.; Solarz, P.; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W.; Łukasiewicz, T. Effect of temperature on spectroscopic features relevant to laser performance of YVO₄:Er³⁺ and GdVO₄:Er³⁺ crystals, *Opt. Lett.* **2009**, 34, 3271–3273.
- [13] Savchuk, O. A.; Carvajal, J. J.; Cascales, C.; Aguiló, M.; Díaz, F. Benefits of Silica Core–Shell Structures on the Temperature Sensing Properties of Er,Yb:GdVO₄ Up-Conversion Nanoparticles, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, 8, 7266–7273.
- [14] Ter-Gabrielyan, N.; Fromzel, V.; Ryba-Romanowski, W.; Łukasiewicz, T.; Dubinskii, M.; Efficient, resonantly pumped, room-temperature Er³⁺:GdVO₄ laser, *Opt. Lett.* **2012**, 37, 1151–1153.
- [15] Nikolić, M. G.; Jovanović, D. J.; Dramićanin, M. D. Temperature dependence of emission and lifetime in Eu³⁺- and Dy³⁺-doped GdVO₄, *Applied Optics* **2013**, 52, 1716–1724.
- [16] Z. H. Xu, C. X. Li, Z. Y. Hou, C. O. Peng and J. Lin, Morphological control and luminescence properties of lanthanide orthovanadate LnVO₄ (Ln = La to Lu) nano-/microcrystals via hydrothermal process, *Crys.t Eng. Comm.* **2011**, 13, 474–482.
- [17] Szczeszak, A.; Grzyb, T.; Sniadecki, Z.; Andrzejewska, N.; Lis, S.; Matczak, M.; Nowaczyk, G.; Jurga, S.; Idzikowski, B. Structural, Spectroscopic, and Magnetic Properties of Eu³⁺-Doped GdVO₄ Nanocrystals Synthesized by a Hydrothermal Method, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 12243–12252.
- [18] Inokuti, M.; Hirayama, F. Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 1978.
- [19] Zhou, J.; Huang, F.; Xu, J.; Chen, H.; Wang, Y. Luminescence study of a self-activated and rare earth activated Sr₃La(VO₄)₃ phosphor potentially applicable in W-LEDs *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 3023–3028.
- [20] Nuñez, N. O.; Rivera, S.; Alcantara, D.; Fuente, J. M.; García-Sevillano, J.; Ocaña, M. Surface modified Eu:GdVO₄ nanocrystals for optical and MRI imaging, *Dalton Transactions* **2013**, 42, 10725–10734.
- [21] Casanova D., thèse de Doctorat d’Ecole Polytechnique X, Paris, **2010**.

- [22] Gruber, J. B.; Burdick, G. W.; Chandra, S.; Sardar, D. K. Analyses of the ultraviolet spectra of Er^{3+} in Er_2O_3 and Er^{3+} in Y_2O_3 , *Journal of Applied Physics* **2010**, 108, 23109-23115.
- [23] Mahata, M. K.; Tiwari, S. P.; Mukherjee, S.; Kumar, K.; Rai, V. K. YVO_4 : $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor for multifunctional applications, *J. Opt. Soc. Am. B* **2014**, 31, 1814-1821.
- [24] Gavrilovic, T. V.; Jovanovic, D. J.; Lojpur, V.; Dramicanin, M. D. Multifunctional Eu^{3+} - and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Doped GdVO_4 Nanoparticles Synthesized by Reverse Micelle Method, *Scientific Reports* **2015**, 4, 4209.
- [25] Thao, C. T. B.; Huy, B.; Sharipov, M.; Kim, J-I.; Dao, V-D.; Moon, J-Y.; Lee, Y-I. $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ -codoped YVO_4 material for bioimaging with dual mode excitation, *Materials Science and Engineering C* **2017**, 75, 990–997.

Conclusion Générale

Le développement des matériaux vanadates dopés aux ions Ln^{3+} très sensibles pour la détection de la température avec une résolution thermique élevée et capables d'émettre de la lumière a permis de réaliser de grandes avancées en vue de leur importance saillante et efficace pour maintes applications optiques, tel que : en biomédical, dans les processus de fabrication industrielle, en micro-électronique, en micro-fluide, en affichage et en éclairage. Cependant, maints facteurs peuvent intervenir aux performances thermométriques et lumineuses en affectant la sensibilité au cas des applications thermométriques et l'efficacité d'émission au cas des applications d'éclairage et d'affichage.

Ce travail de thèse a été consacré pour développer des nouveaux matériaux utiles dans les applications de thermométries, thermomètres primaires et comme phosphores, ainsi que pour étudier plus de près les effets des facteurs qui peuvent intervenir aux performances thermométriques et lumineuses.

Pour la thermométrie, le choix du système s'est porté sur les composés d'orthovanadate de Gadolinium GdVO_4 dopés Er^{3+} et co-dopés $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ qui ont été synthétisés par la voie solide-solide. Une étude microstructurale menée a pu de confirmer que ces matériaux cristallisent bien dans le système tétragonal et ils sont des cristaux de l'ordre de micromètre. La luminescence de ces matériaux a été étudiée en détail sous deux processus d'excitations Stokes et anti-Stokes. Une étude bien détaillée de la dépendance de la puissance d'excitation des bandes d'émission verte anti-Stokes observées a été menée. Elle a montré que les émissions provenues de l'ion Er^{3+} sous excitation de 980 nm sont principalement un processus anti-Stokes à deux photons. Les différentes performances de ces thermomètres luminescents développés en termes de sensibilité thermique et d'incertitude de température lorsqu'ils sont opérés sous processus d'excitations Stokes et anti-Stokes ont été étudiées dans le régime non-saturé et dans la plage de température de 300-453 K, en utilisant la technique du FIR des deux TCLs de l'ion Er^{3+} . Les paramètres thermométriques déterminés sous processus d'excitation Stokes sont plus performants que ceux déterminés sous processus d'excitation anti-Stokes. Ils ont confirmé que l'effet thermique généré par l'excitation peut

être ignoré dans le processus de luminescence sous excitation Stokes contrairement au processus de luminescence sous excitation anti-Stokes où elle a des implications considérables sur les performances thermométriques. Entre lignes, on a illustré bien que les facteurs dont dépendent ces paramètres thermométriques dans cette étude menée sont l'effet thermique généré par l'excitation et la concentration des ions dopants qui refléteront comment les échantillons se comportent différemment en regard de suivre strictement la loi de distribution de Boltzmann. Ainsi, une étude menée a été bien montrée que les thermomètres qu'on a développés peuvent être utiles à partir de l'intervalle de température de 110 K- 150 K.

Pour le thermomètre primaire, le composé GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} qui a eu la meilleure sensibilité thermique relative sous processus d'excitation anti-Stokes par comparaison avec les autres sensibilisateurs qu'on a développés de formulation GdVO_4 : Er^{3+} - Yb^{3+} a été sélectionné pour qu'on lui confère une étude spectroscopique afin d'étudier sa potentialité en cette application envisagée. En effet, un étalonnage du thermomètre primaire à base de GdVO_4 : 1 at.% Er^{3+} , 20 at.% Yb^{3+} opéré sous processus d'excitation anti-Stokes a été réalisé en se basant sur l'équation d'état connue de la distribution du Boltzmann. On a encore montré qu'on devrait travailler avec une puissance d'excitation faible afin d'éviter le plus possible le réchauffement supplémentaire de l'échantillon induit par l'excitation laser. De plus, on a démontré sa validité dans la plage de température de 303 à 513 K, tant que pour une faible puissance d'excitation arrivant à 7 mW on a admis un étalonnage primaire presque parfaite. Il a été prouvé que le rapport thermométrique, FIR, basé sur les intensités intégrées des émissions vertes provenues des deux TCLs de l'ion Er^{3+} , $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$, dépend forcément de la puissance d'excitation utilisée. Il est illustré qu'à des puissances d'excitation élevées le mécanisme non radiatif peuplant le niveau $^2\text{H}_{11/2}$ devient très important de fait que le processus de thermalisation (loi de Boltzmann) sera incapable d'équilibrer la population entre les deux états émetteurs $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$. Une étude de l'effet de la puissance d'excitation laser sur les paramètres thermométriques (sensibilité et résolution thermiques) a été menée. Elle a élucidé que le capteur de détection de la température développé est plus performant, de plus que la puissance d'excitation est faible c.à.d. où il n'y a pas d'échauffement de l'échantillon par excitation laser.

D'après ces dernières études et les déductions qui en découlent d'eux, on aboutit à ce que pour développer un thermomètre opéré sous processus anti-Stokes à base de GdVO_4 avec une sensibilité relative élevée on devrait travailler avec les concentration d' Er^{3+} de 1 at.% et d' Yb^{3+} de 20 at.%. Ainsi, ce capteur doit être opéré dans le régime non-saturé et avec des puissances d'excitation les plus faibles possibles afin de réduire le plus possible l'effet thermique engendré par l'excitation et par suite afin d'avoir un processus de thermalisation plus significatif que les processus de désexcitation non radiatifs.

L'importance de l'effet thermique engendré par l'excitation dépend forcément de la concentration des dopants ainsi que de la matrice hôte (conductivité thermique, énergie des phonons et importance de l'effet du champ cristallin). En effet, on a essayé de modifier un peu la composition chimique de la matrice hôte d'être $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$ au lieu de GdVO_4 et de voir s'il a un impact faisable sur l'échauffement supplémentaire causé par l'excitation laser ou non. Dans ce sillage, on a mené une étude microstructurale de la série de $\text{Y}_u\text{Gd}_w\text{VO}_4$: Er^{3+} - Yb^{3+} préparée aussi par la voie classique solide-solide. Une étude structurale a confirmée que ces matériaux cristallisent bien dans le système tétragonal avec le groupe d'espace $I4_1/amd$ quel que soit les concentrations atomiques des ions Y^{3+} et Gd^{3+} dans la matrice de vanadate de TR. De plus, une étude structurale vibrationnelle a été présentée. Elle a montré une variation dans l'énergie des phonons pour la liaison V-O, qui sera incarnée par une variation du taux de désexcitation multi-phononique non radiative d'une matrice vanadate hôte d' Er^{3+} et d' Yb^{3+} à une autre et par la suite elle sera affectée également la performance de détection de température des capteurs tel que préparés. Une étude bien détaillée de la dépendance de la puissance d'excitation des bandes d'émission anti-Stokes observées a été menée. Elle a avéré bien que, sans saturer le régime, une variation de la puissance d'excitation peut aisement engendrer un inversement de la population des niveaux émetteurs par une agitation thermique remarquable. Les différentes performances de ces thermomètres luminescents développés, en termes de sensibilité thermique et d'incertitude de température, lorsqu'ils sont opérés sous processus d'excitation anti-Stokes ont été étudiées dans le régime non-saturé sous deux différentes puissances d'excitation et dans la plage de température de 303-513 K, en utilisant la technique du FIR des deux TCLs de l'ion Er^{3+} . En effet, une détermination de l'énergie de gap expérimentale (ΔE^*) ainsi que de celle ajustée (ΔE_{FIR}) entre les TCLs $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ de l'ion Er^{3+} a permis de déduire qu'à chaque fois la

valeur de ΔE_{FIR} est inférieure à celle de ΔE , alors l'échantillon sera plus chauffé. Cela mènera assurément à une diminution de la performance du système développé en termes de sensibilité thermique relative et d'incertitude de température qui a été bien illustrée dans ce travail. Tout en opérant dans le régime non-saturé, on a montré qu'à faible puissance d'excitation les paramètres thermométriques sont presque les mêmes pour tous les capteurs à analyser pour une température donnée. Mais par élévation de la puissance d'excitation laser, les valeurs de ces paramètres seront largement différentes d'être moins performantes pour la sensibilité relative et la résolution thermique et plus ou moins performantes pour la sensibilité absolue.

Pour les applications phosphores, une série des composés vanadates à base de $\text{GdVO}_4 : \text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ a été synthétisée par la voie solide-solide et a été précédée à des mesures microstructurales et optiques. Comme adjonction récapitulatif des résultats, la caractérisation microstructurale a confirmé la formation des composés GdVO_4 de structure tétragonale et a fait apparaître deux bandes de vibrations correspondantes aux liaisons V-O et Gd-O. De plus, la caractérisation par spectroscopie ESEM a permis de visualiser des microcristaux de granulométrie variée. Tandis que les caractérisations optiques, qui ont été accomplies par la spectroscopie de PL et celle de PLE, ont permis de discerner une différence intéressante dans les spectres d'excitation et d'émission des matrices tri-dopées analysées. Une étude minutieuse de chromaticité pour les composés préparés a été menée. Il est avéré que les luminophores sont capables d'émettre une intense lumière rouge ainsi que celle verte sous un processus d'excitation Stokes et celle jaune sous celle anti-Stokes. Cette étude illustre bien que la longueur d'onde d'excitation a une importante emprise sur la couleur de la lumière émise, ainsi que la concentration d'élément Ln introduite dans le luminophore. Par la suite, cette série de vanadates tri-dopés aux ions $\text{Er}^{3+}\text{-Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ est une matrice prometteuse pour des applications d'éclairage, d'affichage et pour l'émission de la lumière rouge, verte et celle jaune.

Ce travail de thèse fructueux ouvre la voie à plusieurs perspectives qui vont nous intéresser dans le futur :

Les applications thermométriques traitées dans cette thèse sont toutes à base de vanadates d'une granulométrie micrométrique, alors on peut s'orienter vers l'optimisation des

paramètres de synthèse afin d'avoir des granulométries de l'ordre des nanomètres dans le but que ces particules peuvent être utilisées pour des applications cellulaires. Pour les composés à base de $Y_uGd_wVO_4 : Er^{3+}-Yb^{3+}$, on peut suivre ce travail par une étude théorique au biais de la théorie du champ cristallin et de Judd-ofelt permettant de calculer le facteur pré-exponentiel B et par la suite de déterminer les paramètres thermométriques théoriquement. En plus, il reste à déterminer la concentration réelle des dopants dans les composés pour mieux comprendre la dépendance entre la structure cristalline et la sensibilité thermique des systèmes développés. Pour les composés à base de $GdVO_4 : Er^{3+}-Eu^{3+}-Yb^{3+}$, il sera très intéressant de s'orienter vers la partie application par la préparation d'une diode UV ou bien IR commercialement disponible couverte d'une couche du phosphore $GdVO_4 : Er^{3+}-Eu^{3+}-Yb^{3+}$ pour l'émission de la lumière rouge, verte ou bien celle jaune. Ils peuvent être aussi exploités pour des applications thermométriques et photothermiques. À plus longue vision, on sera intéressé de préparer des mixtures à base des vanadates dopés aux ions Ln^{3+} capable d'émettre la lumière blanche.

NESSRINE MOHAMED BHIRI



THÈSE DOCTORALE

January 2020