



HAL
open science

Recherche de nouvelles couleurs et morphologies dans les matériaux à luminescence persistante

Victor Castaing

► **To cite this version:**

Victor Castaing. Recherche de nouvelles couleurs et morphologies dans les matériaux à luminescence persistante. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLECO30 . tel-03199627

HAL Id: tel-03199627

<https://pastel.hal.science/tel-03199627>

Submitted on 15 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Recherche de nouvelles couleurs et morphologies dans
les matériaux à luminescence persistante**

Soutenue par

Victor Castaing

Le 14 octobre 2019

Ecole doctorale n° 397

**Physique et Chimie des
Matériaux**

Spécialité

Chimie des Matériaux

Composition du jury :

Mathieu ALLIX Directeur de Recherche CNRS, CEMHTI, Université d'Orléans	<i>Président</i>
Philippe BOUTINAUD Professeur SIGMA Clermont, Clermont Université Auvergne	<i>Rapporteur</i>
Stéphane JOBIC Directeur de Recherche CNRS, IMN, Université de Nantes	<i>Rapporteur</i>
Nathalie KUNKEL Junior Professor Georg August Universität Göttingen	<i>Examinatrice</i>
Bruno VIANA Directeur de Recherche CNRS, IRCP, Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>

Sommaire

Sommaire	3
Introduction Générale	9
CHAPITRE I	11
Matériaux à luminescence persistante ; définition, histoire et applications	11
Sommaire	12
I. Matériaux inorganiques à luminescence persistante	13
I.1) Définition	13
I.2) Historique de la luminescence persistante	14
II. Matériaux émettant dans le visible pour des applications extérieures dites « outdoor »	15
II.1) Historique et matériaux types	16
II.2) Prérequis pour ces applications (longueur d'onde, morphologie...)	16
II.3) Matériaux utilisés les applications extérieures	18
II.4) Voies d'élaboration possibles	19
II.5) Améliorations possibles	20
III. Luminescence persistante pour des applications de bio-imagerie <i>in vivo</i>	20
III.1) Aperçu des techniques d'imagerie <i>in vivo</i>	20
III.2) Cahier des charges à respecter	21
III.3) Matériaux développés au laboratoire	23
III.4) Elaborations des matériaux	26
III.5) Voies d'amélioration proposées	27
Conclusions :	29
Bibliographie :	30
CHAPITRE II	33
Outils de caractérisation utilisés	33
Sommaire	34
Introduction	35
I. Caractérisations structurales	36
I.1) Diffraction des rayons X	36
I.2) Microscopie	36
II. Photoluminescence	36
III. Luminescence persistante	37
III.1) Emission, déclin et excitation de la luminescence persistante	37
III.2) Thermoluminescence	39
III.3) Luminescence photo-stimulée	42

III.4) Combinaison OSL-TL.....	43
IV. Résonance paramagnétique électronique	44
IV.1) Principe	44
IV.2) Cas du Cr ³⁺ dans ZnGa ₂ O ₄	44
IV.3) Simulation des spectres	45
IV.4) Excitation <i>in situ</i>	46
Conclusions :	47
Bibliographie :	48
CHAPITRE III	49
Matériaux transparents à luminescence persistante dans le visible, étude de composés aluminates	49
Sommaire :	50
Introduction	51
I. Etat de l'art sur les aluminates à propriétés de luminescence persistante.....	53
IV.1) Propriétés des aluminates dopés Eu ²⁺	53
II. Elaboration et caractérisations structurales des matériaux étudiés	53
II.1) Elaboration des monocristaux.....	53
II.2) Elaboration de Sr _{1-x/2} Al _{2-x} Si _x O ₄ de forme allotropique hexagonale par vitrification suivie de céramisation complète.....	54
II.3) Structure des matériaux.....	55
III. Etude des monocristaux	56
III.1) Intérêt des monocristaux	56
III.2) Etudes des propriétés de luminescence persistante	57
III.3) Thermoluminescence des monocristaux, cas idéal pour l'étude des pièges.....	61
IV. Etude des composés Sr_{1-x/2}Al_{2-x}Si_xO₄:Eu²⁺,Dy³⁺	64
IV.1) Photoluminescence.....	64
IV.2) Luminescence persistante.....	66
IV.3) Evolution du mécanisme avec la composition.....	69
IV.4) Changement de co-dopant, vers une amélioration des propriétés ?	74
Conclusions	77
Points clefs :	78
Bibliographie:.....	79
CHAPITRE IV	83
Optimisation des propriétés de luminescence persistante dans le rouge par substitution cationique, cas des niobates dopés praséodyme	83
Sommaire :	84
Introduction	85

I. Etat de l'art sur le praséodyme dans les matériaux pérovskites	86
I.1) Luminescence singulière de l'ion praséodyme dans des pérovskites niobates	86
I.2) Emissions vertes ou rouges dans le cas de l'ion Pr^{3+}	86
I.3) Propriétés de luminescence persistante des niobates	88
II. Elaboration et caractérisations structurales de $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	89
II.1) Elaboration par voie solide	89
II.2) Etude structurale par DRX	90
II.3) Elaboration du monocristal	92
III. Du vert au rouge : évolution de la bande de transfert de charge et modifications des propriétés optiques	92
III.1) Détermination expérimentale	92
III.2) Evolution des propriétés d'émission	95
IV. Propriétés de luminescence persistante, détermination du meilleur matériau et explication du mécanisme	96
IV.1) Propriétés de luminescence persistante de $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	96
IV.2) Propriétés de luminescence persistante de $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	99
IV.3) Détermination de la nature des pièges	100
IV.4) Mécanisme schématique de la luminescence persistante	101
Conclusions	104
Points clefs :	106
Bibliographie	107
CHAPITRE V	109
Nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ élaborés par voie vitrocéramique et évaluation de leurs propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond	109
Sommaire :	110
Introduction	111
I. Utilisation des $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ pour des applications d'imagerie <i>in vivo</i>	112
I.1) Voies d'élaboration précédemment utilisées et faisabilité	112
I.2) Elaboration par voie vitrocéramique, principe et avantages	112
II. Etude de vitrocéramiques élaborées à différentes températures	114
II.1) Caractérisations structurales par DRX et microscopie	114
II.2) Etude de l'ordre local par RPE	115
II.3) Evolution des propriétés de luminescence	117
III. Analyses optiques pour approfondir le mécanisme de luminescence persistante	121
III.1) Effet de la longueur d'onde d'excitation sur les propriétés de luminescence persistante.	121
III.2) Variation de puissance d'excitation et évolution des propriétés de persistance	123

III.3) Discussion sur le mécanisme de la luminescence persistante avec de faibles énergies d'excitation.....	123
IV. Dissolution de la matrice vitreuse, vers des matériaux utilisables <i>in vivo</i> ?	125
IV.1) Protocole de dissolution	125
IV.2) Caractérisations structurales des nano-cristaux obtenus.....	125
IV.3) Propriétés optiques des nanoparticules ainsi élaborées	127
V. Effets de la composition du verre	129
V.1) Evolution de la morphologie des matériaux avec la composition du verre	129
V.2) Effets de la composition du verre sur les propriétés optiques.....	131
Conclusions	133
Points clefs :	134
Bibliographie	135
CHAPITRE VI	137
Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies	137
Sommaire :	138
Introduction	140
I. Les matériaux à luminescence persistante dans le proche infrarouge pour de nouvelles applications d'imagerie <i>in vivo</i>	141
I.1) Matériaux à luminescence persistante dans le proche infrarouge.....	141
I.2) Stratégies choisies pour émettre de la luminescence persistante dans le proche infrarouge	142
II. Variation de l'émission de Cr³⁺ par modification de la matrice gallate	145
II.1) Elaboration par voie solide des composés Zn _{1-x} Ga _{2-2x} Sn _x O ₄ :Cr ³⁺	145
II.2) Evolution des propriétés optiques avec la matrice.....	146
II.3) Evolution des propriétés de luminescence persistante	150
III. Variation de la longueur d'onde par changement de l'ion dopant, étude des ZnGa₂O₄:Ni²⁺	156
III.1) Elaboration par voie vitrocéramique	156
III.2) Propriétés de photoluminescence de Ni ²⁺ dans la matrice ZnGa ₂ O ₄	157
III.3) Etude du photochromisme	160
III.4) Etude des propriétés de luminescence persistante	163
IV. Variation de la longueur d'onde par ajout d'un dopant : ZnGa₂O₄:Cr³⁺,Yb³⁺ pour une émission persistante en bandes I et II	165
IV.1) Elaboration par voie vitrocéramique	165
IV.2) Propriétés de photoluminescence et mise en évidence d'un transfert d'énergie	167
IV.3) Luminescence persistante dans deux fenêtres de transparence des tissus.....	171
IV. 4) Thermoluminescence et luminescence photostimulée.....	173

IV. 5) Dissolution de la matrice vitreuse.....	175
Conclusions	177
Points clefs :	178
Bibliographie	179
Conclusion Générale et Perspectives	181
Valorisation scientifique	185
ANNEXES	187

Introduction Générale

Les matériaux à luminescence persistante couramment appelés « phosphorescents », se rencontrent dans différents objets de la vie quotidienne, notamment dans des indicateurs nocturnes sur les aiguilles des montres ou encore sur des jouets comme sur les étoiles ornant les plafonds de chambres d'enfants. En regardant leur émission s'atténuer avec le temps, il est difficile d'imaginer la complexité du processus mis en jeu, d'imaginer les applications possibles de ces matériaux, d'imaginer le nombre de travaux de recherches effectués sur ces matériaux et d'imaginer réaliser une thèse sur ces matériaux.

En observant avec un œil curieux l'émission des objets à luminescence persistante du quotidien, il est possible d'en savoir un peu plus sur les phénomènes de la luminescence persistante. Tout d'abord, en observant ces matériaux « briller » dans le noir puis en les regardant sous de faibles conditions de lumière extérieure, on peut se rendre compte qu'ils ne « brillent » pas simplement dans le noir. En réalité, quand ils « brillent », ils émettent constamment une luminescence, qui est trop faible pour être observée en plein jour. Leur observation nécessitant un contraste avec la lumière ambiante, ces matériaux sont observables principalement dans le noir. Par ailleurs, on peut remarquer que ces matériaux brillent seulement après avoir été exposés à de la lumière (lumière du soleil ou l'éclairage d'une pièce). A l'instar d'une batterie optique, on dit qu'un matériau à luminescence persistante doit être « chargé » optiquement pour pouvoir émettre sur des temps longs. En faisant varier les conditions de la « charge » des matériaux, on peut remarquer que l'intensité et la durée de l'émission persistante peuvent varier. L'augmentation de la dose de « charge » reçue par le matériau, c'est-à-dire l'augmentation du temps d'exposition des matériaux à la lumière et/ou l'augmentation de l'intensité lumineuse reçue (en approchant l'objet de la source par exemple), provoque l'augmentation de l'intensité et de la durée de luminescence persistante. Ceci est, comme dans le cas des batteries, valable jusqu'à une certaine dose d'excitation, pour laquelle le matériau est totalement chargé et possède une intensité et une durée de luminescence persistante limites. Enfin, des différences d'intensité et de temps de luminescence persistante peuvent être remarqués entre les nuits froides d'hiver et les nuits plus douces. Lorsque la température chute, l'intensité et le temps de luminescence persistante de ces objets chutent également, mettant en évidence une dépendance des propriétés avec la température. Ces observations montrent la complexité des phénomènes mis en jeu lors de l'émission de luminescence persistante. De nombreux travaux de recherche, utilisant des méthodes de caractérisation spectroscopiques performantes ont été réalisés afin de tenter de mieux comprendre les processus complexes mis en jeu lors de l'émission de la luminescence persistante.

Les matériaux à luminescence persistante sont pour le moment principalement utilisés pour des applications de design (montres, jouets, peintures...) ou pour des applications de signalisation (panneaux indiquant les issues de secours...) mais essentiellement en intérieur. L'usage majoritaire de ces matériaux en intérieur provient des phénomènes physiques mis en jeu lors de l'émission de la luminescence persistante. En effet, la dépendance des propriétés avec la température peut être un frein à leur développement. Pour des marquages de signalisation routière par exemple, il n'est pas acceptable que la luminescence persistante soit observable lorsque la température est de 30 °C mais ne le soit pas lorsqu'il fait - 10 °C. De plus, en milieu extérieur, le soleil se couche avec une cinétique lente. Pendant le crépuscule, la lumière apportée par le soleil n'est pas assez importante pour

« charger » efficacement les matériaux à luminescence persistante, qui commencent à se décharger alors que la lumière ambiante est encore trop forte pour les observer convenablement. Une fois dans l'obscurité, la luminescence persistante est alors trop faible. Il est alors nécessaire d'imaginer des matériaux plus performants.

Un nouveau type d'application, l'imagerie optique *in vivo*, a émergé à la découverte d'un matériau à luminescence persistante dans le rouge profond, correspondant à une longueur d'onde pouvant passer à travers les tissus biologiques. Dans ce type d'applications, ce ne sont plus les yeux des humains qui sont les détecteurs mais des caméras. Dans ce cas également, les matériaux développés pour ces applications ne sont pas encore au point en raison de leurs intensités de luminescence persistante trop faibles. De nombreux travaux de recherche sont en cours dans le but d'améliorer leurs propriétés optiques et de multiplier ainsi leur champ d'applications.

Mes travaux de recherche, effectués au sein de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) et financés par l'Université Paris Sciences et Lettres (PSL), présentés dans ce manuscrit concernent les deux applications essentielles ; l'utilisation des matériaux en extérieur avec le rayonnement de charge correspondant tandis que le second volet s'intéresse aux matériaux pour la bio-imagerie. De nombreuses collaborations, notamment avec l'équipe de Mathieu Allix au laboratoire CEMHTI à Orléans et avec l'équipe de Setsuhisa Tanabe à l'université de Kyoto ont permis l'avancée des travaux réalisés.

Les travaux de cette thèse ont été motivés par le désir de mieux comprendre ces phénomènes afin de proposer des nouveaux matériaux fonctionnels à luminescence persistante. La première partie de la thèse est consacrée à des généralités sur les matériaux à luminescence persistante, qui vont de leur définition aux travaux de recherches les plus récents du domaine. Dans une seconde partie, les dispositifs expérimentaux utilisés et mis en place sont décrits. Dans les quatre chapitres suivants, qui forment le cœur de la thèse, des nouveaux matériaux ont été élaborés et caractérisés par différentes méthodes de spectroscopies optique et magnétique. Le but est de modifier, d'améliorer et de mieux comprendre les propriétés de ces matériaux. Les mécanismes de la luminescence persistante sont discutés et des dispositifs expérimentaux permettent d'obtenir des résultats intéressants. Différents matériaux sont étudiés, des aluminates pour des applications en extérieur (chapitre III), des niobates (chapitre IV) ainsi que des gallates (chapitres V & VI) pour leurs émissions dans le rouge et le proche infrarouge.

CHAPITRE I

Matériaux à luminescence persistante ; définition, histoire et applications

Sommaire

Sommaire	12
<u>I. Matériaux inorganiques à luminescence persistante</u>	13
<u>I.1) Définition</u>	13
<u>I.2) Historique de la luminescence persistante</u>	14
<u>II. Matériaux émettant dans le visible pour des applications extérieures dites « outdoor »</u>	15
<u>II.1) Historique et matériaux types</u>	16
<u>II.2) Prérequis pour ces applications (longueur d'onde, morphologie...)</u>	16
<u>II.3) Matériaux utilisés les applications extérieures</u>	18
<u>II.4) Voies d'élaboration possibles</u>	19
<u>II.5) Améliorations possibles</u>	20
<u>III. Luminescence persistante pour des applications de bio-imagerie <i>in vivo</i></u>	20
<u>III.1) Aperçu des techniques d'imagerie <i>in vivo</i></u>	20
<u>III.2) Cahier des charges à respecter</u>	21
<u>III.3) Matériaux développés au laboratoire</u>	23
<u>III.3.1) Preuve de concept avec $\text{Ca}_{0.2}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Mn}^{2+}$</u>	23
<u>III.3.2) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ le matériau persistant de référence pour les applications d'imagerie <i>in vivo</i></u>	24
<u>III.4) Elaborations des matériaux</u>	26
<u>III.5) Voies d'amélioration proposées</u>	27
<u>Conclusions</u> :	29
<u>Bibliographie</u> :	30

I. Matériaux inorganiques à luminescence persistante

I.1) Définition

Les matériaux inorganiques à large bande interdite (isolants), peuvent grâce à la présence de défauts (ions dopants par exemple) émettre de la lumière sous excitation (RX, UV, visible ou NIR). Ce phénomène s'appelle la photoluminescence et met en jeu des transitions radiatives entre des niveaux d'énergie des ions dopants. Dans ce cas, le temps de vie expérimental, proche ou inférieur au temps de vie radiatif est faible (ordre de grandeur de la ms par exemple pour les terres rares trivalentes et pour les métaux de transition). La luminescence n'est donc plus « observable » après arrêt de l'excitation. Cependant, certains matériaux inorganiques peuvent émettre de la luminescence beaucoup plus longtemps (de quelques minutes à plusieurs heures) après arrêt de l'excitation, ceux sont les matériaux à luminescence persistante. Cette propriété provient pour les composés inorganiques de la présence de défauts supplémentaires pouvant piéger l'énergie optique. Lors de l'excitation, des charges (électrons ou trous) vont pouvoir se piéger sur ou au voisinage de ces défauts. Ensuite, elles pourront être dé-piégées graduellement, à l'aide de l'énergie thermique apportée à température ambiante, et se recombiner sur l'ion émetteur donnant lieu à de l'émission. Le caractère durable dans le temps provient de la cinétique de dé-piégeage, suivant une loi d'Arrhenius. Pour beaucoup de matériaux à luminescence persistante, le mécanisme mis en jeu et la nature des pièges restent cependant énigmatiques ^{1,2}

Il est important ici de distinguer la luminescence persistante de la phosphorescence qui sont régulièrement confondues. Cette dernière concerne généralement les molécules et matériaux organiques. L'émission rémanente observée en phosphorescence provient directement du temps de vie de la transition radiative impliquée. La transition la plus souvent mise en jeu étant la transition de l'état triplet (T_1) à l'état singulet (S_0), pouvant être stabilisée et « ralentie » par divers effets, comme par exemple des effets de matrice.³ La figure 1.1 représente les mécanismes schématisés impliqués dans la luminescence persistante et dans la phosphorescence.

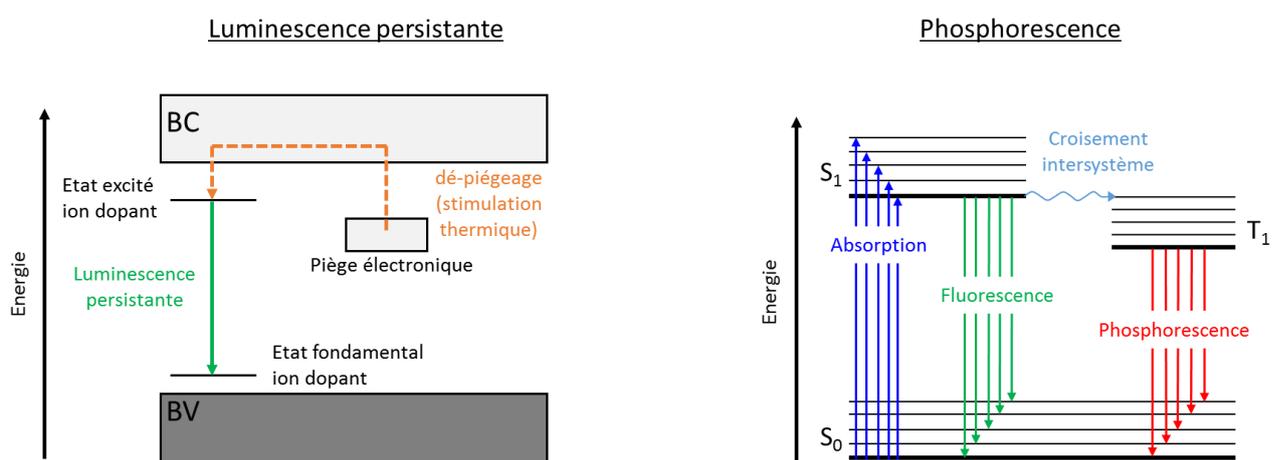


Figure 1.1 : Représentations schématisées des mécanismes d'émission de luminescence persistante et de phosphorescence.

Le long de ce travail de thèse, seuls les matériaux à luminescence persistante seront décrits et étudiés.

1.2) Historique de la luminescence persistante

La découverte de la luminescence persistante se fit en 1602 avec Vincenzo Casciarolo qui remarqua que la « Pierre de Bologne » (cf. Figure 1.2 (a)), après avoir été chauffée (sulfate de baryum calciné en sulfure de baryum), pouvait émettre de la lumière dans le noir. Dès lors, de nombreux scientifiques se sont intéressés au phénomène en tentant de l'expliquer. La première théorie arriva en 1612 par Giulio Cesare La Galla qui remarqua que la pierre possédait la propriété seulement après avoir été calcinée. La luminescence dans le noir proviendrait alors d'un « piégeage de feu et de lumière » qui pourrait ensuite être lentement libérée. D'où le surnom d'« éponge de lumière » donné à cette pierre. Des études sur les conditions d'activation de la luminescence persistante ont même pu être réalisées au milieu du XVII^e siècle par Nicolai Zucchi. Celui-ci remarqua que l'intensité de l'émission dans le noir dépendait de l'intensité lumineuse appliquée pour piéger la lumière. Il montra également que la couleur de la luminescence dans le noir, du matériau, était la même en utilisant de la lumière blanche ou en utilisant des filtres. Ces découvertes lui permirent d'en déduire que la lumière n'est pas simplement absorbée et libérée comme dans une éponge et il parla déjà d'excitation de « substances spiritueuses » qui pourront se dissiper pour émettre de la lumière visible.

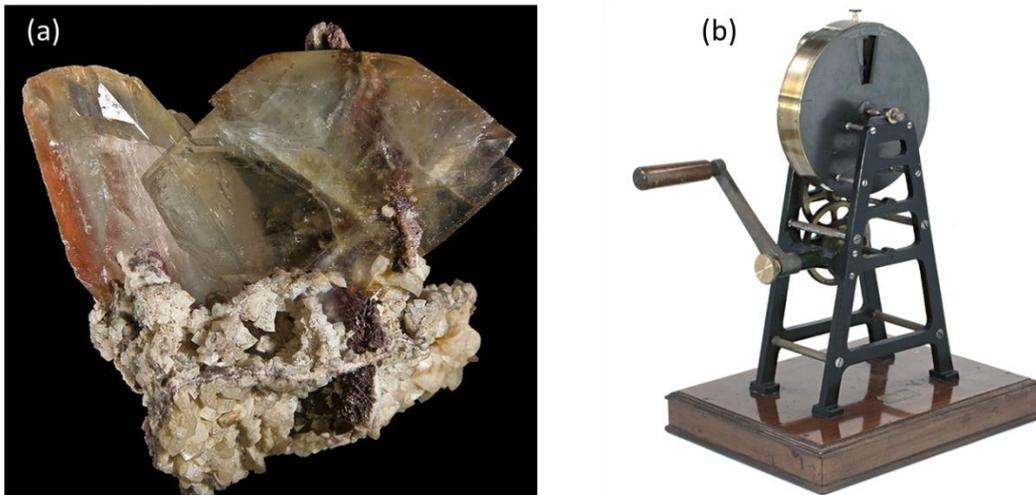


Figure 1.2 : (a) Morceau de « pierre de Bologne ». (b) Phosphoroscope de Becquerel.⁴

Après la découverte des premiers matériaux à luminescence persistante au cours du XVII^e siècle et les premières tentatives d'explications, la seconde partie du XIX^e siècle est marquée par l'étude de ce type de matériaux. Plusieurs publications montrent un effet lié au dopage. V. Klatt et P. Lenard en particulier montrèrent en 1889 que l'ajout de bismuth, cuivre ou manganèse dans du sulfure de calcium pouvait avoir un effet sur la luminescence persistante. Edmond Becquerel s'intéressa également à ce phénomène et étudia avec précision la durée et l'intensité de la luminescence persistante (développement du phosphoroscope, Figure 1.2 (b)) ainsi que les effets de la source d'excitation et de la température sur l'activation de la luminescence persistante (étude du spectre solaire). Son successeur, Eilhardt Wiedemann proposa en 1889 une théorie plus moderne, dans laquelle un matériau à luminescence persistante peut exister dans deux états A et B. Initialement dans l'état A, il peut absorber une partie de la lumière incidente et passe alors dans l'état B instable. Il peut par la suite retourner à l'état stable A par émission lumineuse, le déclin de luminescence se faisant selon une loi

logarithmique. C'est également durant cette moitié du XIX^e siècle que la commercialisation des matériaux à luminescence persistante débuta. Le premier matériau commercialisé (1870) est du sulfure de calcium dopé bismuth sous forme de peinture. Par la suite, des sulfures de zinc dopés au cuivre puis au cobalt furent commercialisés toujours sous forme de peinture pour être utilisés comme voyants nocturnes. Cependant, leur durée de rémanence restant relativement faible (autour de 40 minutes), du radium fut un temps ajouté pour allonger la durée d'observation.

C'est à la fin du XX^e siècle, et devant l'interdiction des composés contenant du radium que la recherche sur les matériaux à luminescence persistante pris un nouveau tournant. En 1996, le luminophore $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (cf Figure 1.3) pouvant émettre de la lumière verte pendant plus de seize heures après arrêt de l'excitation fût découvert par Matsuzawa *et al.*, suivi de près par le $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ possédant une luminescence persistante dans le bleu d'un même ordre de grandeur temporel.⁵⁻⁷ L'importance de la durée et de l'intensité de la luminescence persistante de ces aluminates ont ravivé l'intérêt applicatif et donc vivement relancé la recherche et le développement de ce type de matériaux. En 2007 l'application de ces matériaux à l'échelle nanométrique pour les applications en bio-imagerie a été proposée.⁸ De nos jours, des matériaux à luminescence persistante couvrant une importante partie du spectre optique ont été développés pour diverses applications, allant de la signalisation nocturne à l'imagerie optique *in vivo* (se référer aux parties correspondantes de ce manuscrit).

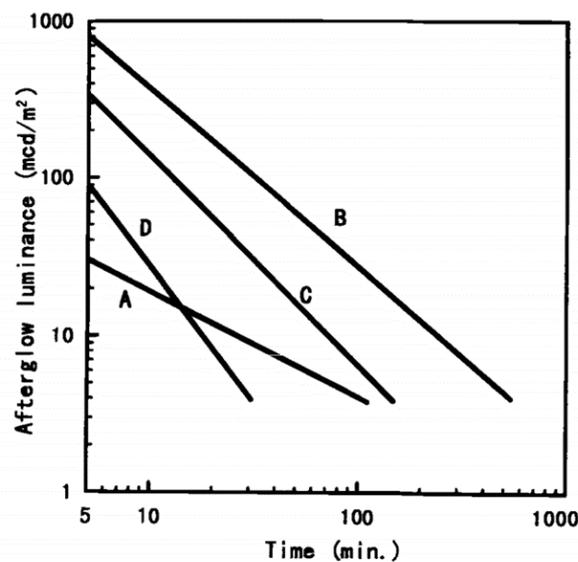


Fig. 2. Phosphorescence characteristics measured at 22°C after 10 min exposure to 200 lx of D_{65} light (the standard light with the color temperature of 6504 K). A: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$; B: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$; C: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$; D: commercially used $\text{ZnS}:\text{Cu,Co}$.

Figure 1.3 : Déclins de luminescence persistante tirés de la publication « historique » de Matsuzawa *et al.* montrant le potentiel des aluminates de strontium dopés europium/dysprosium pour l'émission de luminescence persistante.⁵

II. Matériaux émettant dans le visible pour des applications extérieures dites « outdoor »

Dans ce travail, nous définirons les applications extérieures ou « outdoor » des matériaux à luminescence persistante par des applications dans lesquelles le matériau à luminescence persistante

peut être excité hors de la gamme UV (lampes à vapeur de mercure) en particulier dans le visible (spectre solaire, LEDs blanches). De plus, l'émission doit être détectable par l'œil humain. Nous pouvons par exemple citer les applications de signalisation, de marquage ou encore de design. Des illustrations de différentes utilisations extérieures des matériaux à luminescence persistante sont présentées sur la figure 1.4.

II.1) Historique et matériaux types

Les matériaux pour les applications extérieures dites « outdoor », de type signalisation ou marquage ont pu être utilisés dès la fin du XIX^e siècle. Les premiers types de matériaux commercialisés étaient des sulfures de calcium et de zinc, dont la luminescence pouvait être observée pendant 40 minutes après arrêt de l'excitation. Leur relativement courte durée de rémanence a mené à diverses stratégies afin de l'améliorer, notamment en changeant la concentration et la nature du dopant ou en utilisant des éléments radioactifs (avant l'interdiction de leur utilisation).

La découverte des aluminates de strontium et de calcium co-dopés $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ou $\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ pouvant être bien sensibilisés dans l'UV/bleu et émettant une luminescence persistante verte/jaune ou bleue respectivement a permis de relancer l'intérêt des matériaux à luminescence persistante pour les applications de marquage, design ou signalisation nocturne. En effet, le secteur industriel s'est manifesté avec le développement d'entreprises telles que Nemoto au Japon ou encore Olikrom en France.

Bien que présents depuis plusieurs décennies dans le domaine du design (montres, jouets, gadgets...), comme présenté sur la Figure 1.4, les matériaux à luminescence persistante font leur apparition dans les applications de signalisation au milieu des années 2010. La signalisation d'une route aux Pays Bas ainsi que des pistes cyclables aux Pays-Bas (2015) et en Pologne (2016) sont de premiers exemples des possibilités applicatives en « outdoor » des matériaux à luminescence persistante.^{9,10}



Figure 1.4 : Exemples d'utilisations des matériaux à luminescence persistante. De gauche à droite : coloration de jouets, affichage de montre et marquage au sol d'une piste cyclable.

II.2) Prérequis pour ces applications (longueur d'onde, morphologie...)

Les matériaux à luminescence persistante pour les applications dites « outdoor » devront être détectables par l'œil humain dans l'obscurité le plus longtemps possible. Le spectre de détection de l'œil humain dans de faibles conditions d'éclairage (ou en vision scotopique) est présenté sur la figure 1.5. La détection de l'œil dans ces conditions s'étend de 400 nm à 600 nm et est maximale autour de 500 nm. Les matériaux possédant une émission de luminescence persistante autour de 500 nm sont alors les plus efficaces pour les applications de signalisation nocturne. Bien que ne pouvant être

efficacement utilisés pour des applications extérieures type signalisation à cause de leur trop faible détectabilité, les matériaux à luminescence persistante dans le rouge profond pourront être utiles pour des applications d'imagerie optique *in vivo* (cf. chapitre I, III).

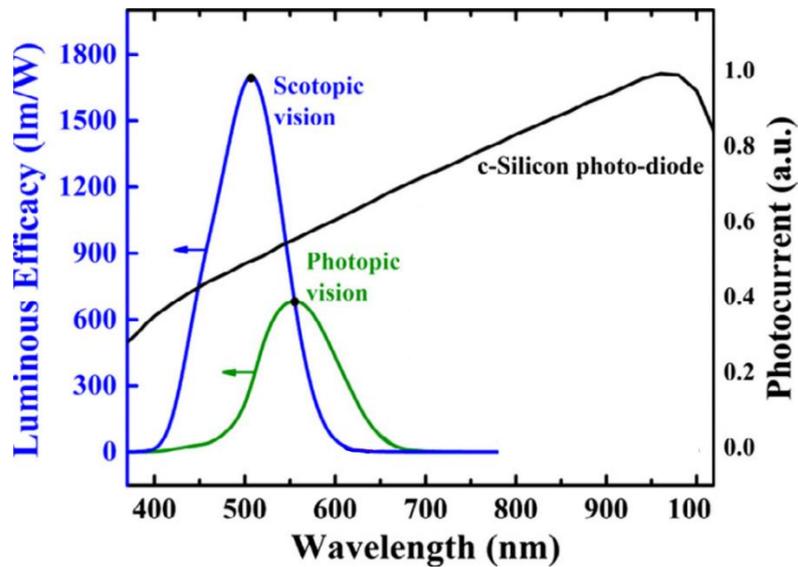


Figure 1.5 : Spectres de détection de l'œil en vision scotopique (bleu) et photopique (vert) comparés avec la détection d'une photodiode silicium utilisée dans les caméras visibles. Cette figure est adaptée de Zhuang *et al.*¹¹

Dans ce travail de thèse, nous nous intéresserons particulièrement aux matériaux transparents à luminescence persistante. Comme cela a pu être évoqué par le groupe de S. Tanabe,¹² les matériaux transparents à luminescence persistante possèdent l'avantage de pouvoir être utilisés comme écran de « rétro-éclairage » (cf. Figure 1.6 - gauche) ce qui est très intéressant pour les applications de signalisation nocturne. De plus, il semblerait qu'un « effet de volume », dû à l'excitation et l'émission de la luminescence persistante de l'ensemble du volume de l'échantillon puisse permettre de rehausser les propriétés de luminescence persistante du matériau.¹³

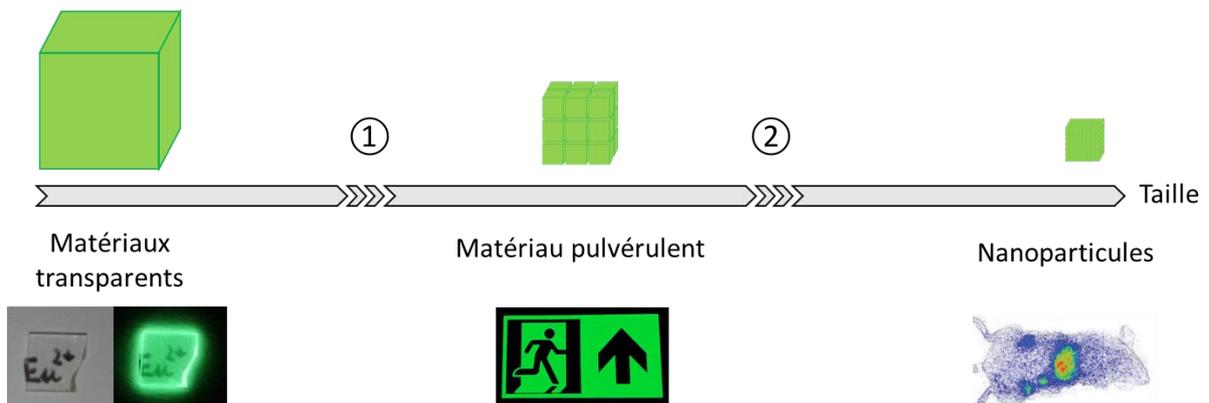


Figure 1.6 : Représentation schématique des différentes applications possibles des matériaux à luminescence persistante en fonction de leur taille. ① représente le passage des matériaux transparents au matériau pulvérulent. ② représente le passage du matériau pulvérulent aux nanomatériaux.

Enfin, la capacité des matériaux à luminescence persistante d'être activés par la lumière visible est primordiale pour ces applications. Les sources disponibles pour « charger » ces matériaux sont en extérieur le soleil ainsi que les LEDs blanches utilisées pour l'éclairage en « indoor » voire en « outdoor », en permettant dans le cas des phares de voiture, par exemple de charger des matériaux à luminescence persistante utilisés pour de la signalisation.¹⁴ Le spectre d'émission du soleil (pour les rayonnements arrivant jusqu'à la surface de la terre) possède une composante très importante dans le visible alors que les LEDs blanches elles n'émettent que dans le visible avec une composante bleue centrée à 450 nm (chapitre II, Figure 2.1). Les matériaux à luminescence persistante utilisés pour des applications extérieures doivent alors pouvoir être chargés par la lumière visible.

II.3) Matériaux utilisés les applications extérieures

Depuis sa découverte en 1996, l'aluminate de strontium dopé aux ions Eu^{2+} et Dy^{3+} est le matériau phare pour les applications extérieures dans le vert dû à sa luminescence persistante très longue et intense excitée par la lumière visible. Bien qu'il soit plus difficile de charger sa luminescence persistante par une source visible, l'aluminate de calcium dopé aux ions Eu^{2+} et Nd^{3+} est le matériau de référence pour l'émission persistante bleue dû à sa luminescence persistante très intense et très longue.

De très nombreuses études, telles que la spectroscopie d'absorption de rayons X,^{15,16} la résonance paramagnétique électronique,¹⁷ la photoconductivité¹⁸⁻²⁰ ou encore la thermoluminescence,²¹⁻²⁸ ont été réalisées sur ces matériaux afin de démystifier le mécanisme de la luminescence persistante. Le rôle de la terre rare trivalente dans le piégeage des charges a également été sujet à débats, sachant que même sans co-dopage, l'aluminate de strontium possède une émission persistante verte.²⁹

Les mécanismes principaux s'accordent sur la libération d'une paire électron-trou lors de la charge de la luminescence persistante. Des mesures de photoconductivité sous UV suggèrent l'existence d'un piégeage de trous. Les premiers mécanismes hypothétiques considèrent alors un piégeage de trous, c'est le cas notamment des mécanismes proposés par Matsuzawa *et al.*⁵ et Aitasalo *et al.*^{25,30} Les premiers (cf. Figure 1.7) postulent que l'électron se piège sur un état excité de l'ion Eu^{2+} , conduisant à la formation d'une espèce Eu^+ excitée. Dans le mécanisme d'Aitasalo, la paire électron-trou provient de la promotion d'un électron de la bande de valence vers un niveau d'énergie situé dans la bande interdite et d'origine inconnu. Le trou libéré dans la bande de conduction est quant à lui piégé au niveau d'une lacune cationique. L'énergie thermique apportée à température ambiante conduira au passage de l'électron sur une lacune d'oxygène qui pourra se recombiner avec le trou de la lacune cationique. La recombinaison électron-trou engendrerait alors un transfert d'énergie vers l'ion Eu^{2+} qui en se désexcitant conduirait à l'émission de la luminescence persistante. Cependant, ces mécanismes seraient contradictoires avec certains faits expérimentaux et F. Clabau *et al.* proposent alors un nouveau mécanisme (cf. Figure 1.7).³¹⁻³³ Dans ce mécanisme, corroboré par des études RPE, l'excitation provoque l'oxydation de l'ion Eu^{2+} en Eu^{3+} conduisant au piégeage d'un électron sur une lacune d'oxygène. En parallèle un trou peut aller se piéger au niveau d'une lacune de strontium. Le dépiégeage de l'électron serait alors déterminant dans la cinétique de recombinaison et donc dans la cinétique de la luminescence persistante. Ce mécanisme semble à ce jour être le plus en accord avec les faits expérimentaux. Toutefois la nature des pièges est souvent remise en question. Les aluminates de strontium mono-dopés (par l'ion Eu^{2+}) et co-dopés (par les ions Eu^{2+} et RE^{3+}) possédant tous des propriétés de luminescence persistante. Dans le mécanisme proposé par F. Clabau, le rôle de la terre

rare trivalente, et en particulier du Dy^{3+} , est associé à une stabilisation des pièges (lacunes d'oxygène) au voisinage des ions Eu^{2+} . La stabilisation des pièges permet d'accroître le nombre de pièges et d'optimiser la profondeur de ces derniers (en l'augmentant pour l'ajuster à environ 0,6 eV, énergie optimale pour le dépiégeage à température ambiante).

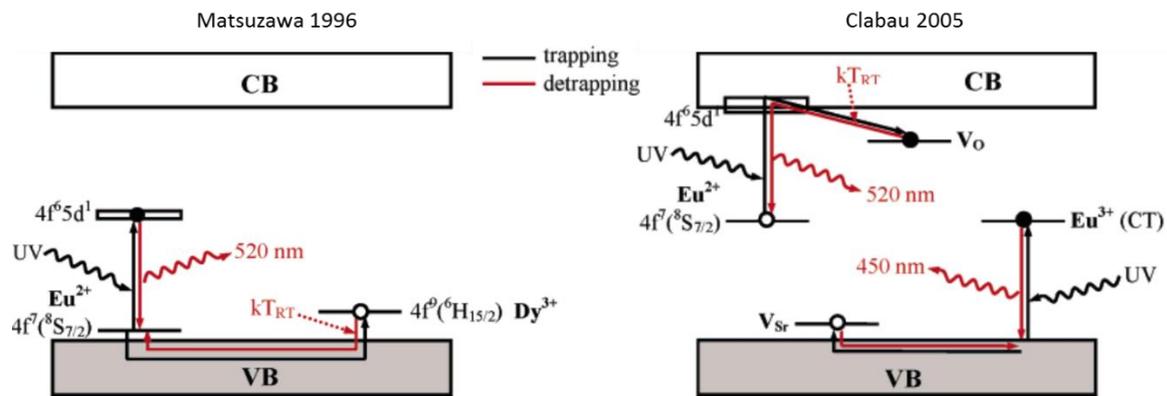


Figure 1.7 : Représentations schématiques des mécanismes de la luminescence persistante de l'aluminat de strontium dopé aux ions Eu^{2+} et Dy^{3+} imaginés par Matsuzawa et Clabau. Images extraites de l'article dans lequel F. Clabau propose son mécanisme.³¹

En plus de ces matériaux aluminates de référence, il nous apparaît important de signaler l'existence d'autres matériaux à excellentes propriétés de luminescence persistante. Certains matériaux de la famille des grenats notamment possèdent des intensités et des déclin de luminescence persistante de l'ordre de ceux de l'aluminat de strontium. Les grenats d'yttrium aluminium gallium dopés aux ions cérium et chrome (YAGG : Ce^{3+}, Cr^{3+}) tirent leurs avantages de la possibilité d'être élaborés sous forme de céramiques transparentes et d'avoir une luminescence persistante pouvant être chargée par de la lumière bleue.^{34,13} Par ailleurs l'ion yttrium peut également être substitué (par un ion gadolinium par exemple) et du fait des grands sites cationiques disponibles et de leur grande coordinance, les ions de terres rares peuvent facilement être incorporés en tant que dopants pour modifier les propriétés (ex. grenat de gadolinium scandium gallium dopé aux ions chrome et ytterbium ou grenat d'yttrium aluminium gallium dopé aux ions erbium et chrome pour une luminescence persistante dans le proche infrarouge).^{35,36}

II.4) Voies d'élaboration possibles

Dans le cas d'applications de type marquage ou signalisation, les matériaux sont utilisés sous forme de poudre incorporée dans une encre, laque ou résine. Les composés peuvent alors être élaborés par différents types de méthodes pouvant mener à des matériaux pulvérulents, la plus simple et la plus utilisée étant la voie solide classique.

Les matériaux à luminescence persistante pouvant servir d'écran de rétroéclairage ou pouvant être destinés à des applications en joaillerie ou en horlogerie devront préférentiellement être transparents. Les matériaux utilisés pourront alors être élaborés par diverses méthodes conduisant à l'obtention de vitrocéramiques transparentes, de céramiques transparentes ou encore de monocristaux à

luminescence persistante. Plus de détails sur les méthodes d'élaboration utilisées seront donnés dans les chapitres concernant l'étude des matériaux à luminescence persistante pour des applications « outdoor » (chapitre III et chapitre IV).

II.5) Améliorations possibles

En plus de l'intensité et de la durée de la luminescence persistante, dont les améliorations sont vivement souhaitées, nous pouvons noter quelques propriétés importantes que n'ont pas les matériaux commerciaux et qui sont activement recherchées.

(i) L'œil humain est peu sensible au rouge dans des conditions de faible éclairage (cf. Figure 1.5). Il est difficile de concevoir des matériaux à luminescence persistante efficaces dans ces gammes de longueur d'onde. Pourtant, des matériaux à luminescence persistante dans rouge sont très demandés.

(ii) De façon générale, une plus grande diversité de couleurs de luminescence persistante est recherchée, par exemple très peu de matériaux à luminescence persistante violette, jaune ou encore blanche sont disponibles.

(iii) Bien que la luminescence persistante des aluminates (strontium/calcium) puisse être activée par le bleu, une grande partie de l'énergie fournie par les sources d'excitations utilisées (soleil et LEDs blanches) est perdue. Des travaux de recherche sont toujours en cours pour élaborer des matériaux pouvant être « chargés » le plus efficacement possible par le visible.

(iv) Des travaux visant à obtenir de nouveaux matériaux à luminescence persistante transparents sont également en cours. Les matériaux monocristallins disponibles ne pouvant pas être élaborés de façon simple avec des tailles centimétriques.

III. Luminescence persistante pour des applications de bio-imagerie *in vivo*

III.1) Aperçu des techniques d'imagerie *in vivo*

Dans le milieu biomédical, diverses techniques d'imagerie sont utilisées afin de diagnostiquer des pathologies (allant de l'observation de lésions osseuses à la détection de cellules cancéreuses) ou d'étudier le fonctionnement du corps, quand un principe actif lui est administré par exemple. En fonction du type d'information recherché, différentes modalités en imagerie peuvent être utilisées. On peut notamment citer l'échographie, l'IRM, la radiographie X et l'imagerie nucléaire. Ces techniques utilisent toutes des rayonnements hors de la gamme UV/visible/NIR mais il est également possible de faire de l'imagerie optique, en récupérant l'information de photons UV/visible ou proche infrarouge (NIR).

Les photons peuvent être utilisés de diverses manières en imagerie *in vivo* : en transillumination par exemple (photons analysés après avoir traversé les tissus), en tomographie par cohérence optique (photons analysés après réflexion sur les tissus ou luminescence des tissus) ou encore en imagerie par luminescence. Cette dernière consiste à utiliser une sonde optique, qui peut émettre de la luminescence qui sera détectée à l'aide d'une caméra. De nombreux types de sondes existent allant des protéines bioluminescentes aux nano-cristaux inorganiques.

L'imagerie optique *in vivo* du petit animal possède l'avantage de permettre un suivi des sondes dans le corps entier, et donc une cartographie complète du corps. Néanmoins, l'imagerie par luminescence « classique » requiert une excitation simultanée à l'enregistrement. Cette excitation continue pose le problème de la fluorescence parasite des tissus biologiques (auto-fluorescence) conduisant à de faibles rapports signal/bruit. Un moyen efficace de s'affranchir de ces problèmes est l'utilisation de sondes à

luminescence persistante, ne nécessitant pas d'excitation simultanée à la détection de luminescence. La luminescence persistante étant généralement beaucoup moins intense que la photoluminescence, le temps d'acquisition nécessaire est plus important (quelques secondes à quelques minutes). Il est de plus nécessaire d'utiliser des matériaux à luminescence persistante performants, respectant certains critères, en particulier sur la taille nanométrique pour des conditions de bio-compatibilité et sur la longueur d'onde d'émission, permettant d'optimiser la détection. Le principe de l'imagerie optique *in vivo* est représenté sur la figure 1.8. Il est à noter que certains matériaux à luminescence persistante peuvent aussi être excités après l'injection permettant un suivi de leur devenir à plus long terme. Dans la section suivante, nous nous attacherons à établir les critères à respecter et/ou optimiser afin d'obtenir les matériaux à luminescence persistante les plus aptes à une utilisation comme sonde d'imagerie *in vivo*.

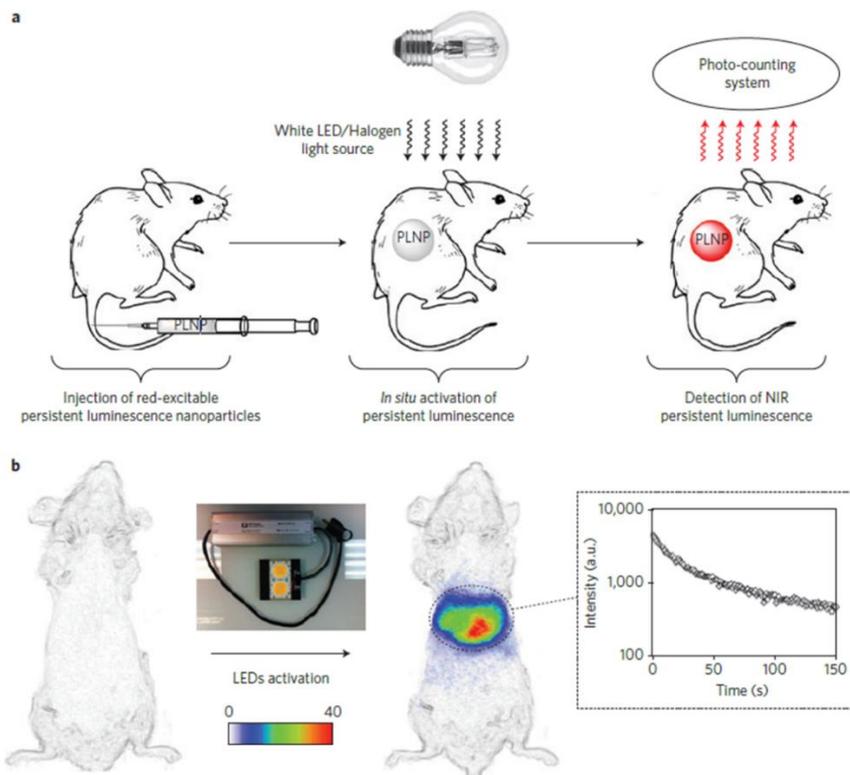


Figure 1.8 : (a) Représentation schématique du principe de l'imagerie *in vivo* utilisant des nanoparticules à luminescence persistante après excitation *in situ*. (b) Détection des nanoparticules à luminescence persistante après activation *in vivo*. Image extraite de Maldiney *et al.* Nat. Mater. 2014.³⁷

III.2) Cahier des charges à respecter

Pour que l'utilisation des matériaux à luminescence persistante puisse être viable pour l'imagerie optique *in vivo*, certains critères doivent être respectés.

Il y a tout d'abord un critère de taille à respecter (cf. figure 1.6 ②). Pour pouvoir circuler dans les vaisseaux sanguins, les matériaux utilisés devront posséder une taille inférieure à 100 nm. Par ailleurs, en fonction de la zone du corps ciblée, le marqueur persistant devra franchir diverses barrières biologiques, telles les membranes cellulaires (ou la fameuse barrière rénale en vue de l'élimination des

nanomatériaux pouvant être franchie seulement par des particules de diamètre hydrodynamique inférieur à 6-8 nm).³⁸

Afin de pouvoir atteindre la zone ciblée, il pourra être utile de pouvoir fixer en surface des nanoparticules des molécules ou protéines favorisant la bio-dispersion ou permettant aux nano-luminophores de cibler une zone du corps (en particulier dans le cas du ciblage de tumeurs). Cependant, le problème de l'évolution de l'efficacité d'émission persistante peut se poser lorsque l'on passe du matériau micrométrique au matériau nanométrique.

Afin de pouvoir être suivi par une caméra depuis l'extérieur du corps, il faut que le matériau soit capable d'émettre de la luminescence persistante le plus longtemps possible à une longueur d'onde pouvant traverser les tissus biologiques. En effet, certaines longueurs d'ondes sont plus facilement absorbées par les tissus biologiques (cf. figure 1.9). Trois fenêtres de transparence partielles des tissus biologiques BW-I (650 - 950 nm), BW-II (1000 – 1350 nm) et BW-III (1500 – 1800 nm) existent et les sondes optiques pour l'imagerie *in vivo* doivent émettre dans une de ces zones.³⁹⁻⁴¹

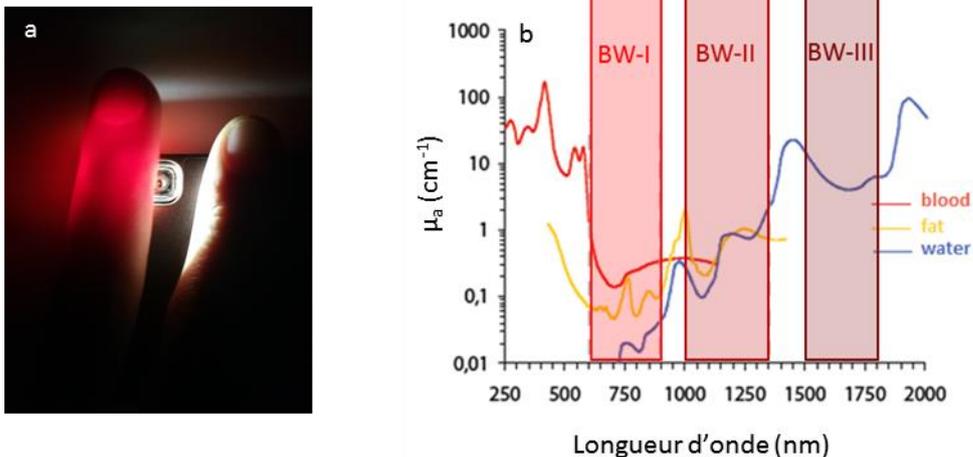


Figure 1.9 : (a) Photographie illustrant l'absorption de la lumière blanche (sauf une partie du rouge) par les tissus biologiques. (b) Spectres d'absorption des différents composants des tissus biologiques. Les zones colorées représentent les fenêtres de transparence partielle des tissus biologiques BW-I, BW-II et BW-III.⁴¹

Dans le but de prolonger la durée de détectabilité de ce type de matériaux en imagerie *in vivo*, une possible activation de la luminescence persistante par des longueurs d'onde dans une fenêtre de transparence des tissus biologique est requise. Des matériaux possédant des bandes d'excitation de la luminescence persistante dans le rouge profond et proche infrarouge sont alors recherchés. Pour les matériaux ne pouvant être chargés dans de telles gammes de longueurs d'onde, la présence de pièges profonds pourra être bénéfique. En effet ces pièges profonds pourront servir de réservoir et permettre une réactivation optique (par photostimulation, cf. figure 1.10) de la luminescence persistante à travers les tissus biologiques.^{37,42-46} Les concepts d'excitation de luminescence persistante et de photostimulation seront détaillés dans le chapitre traitant des expériences utilisées (chapitre II).

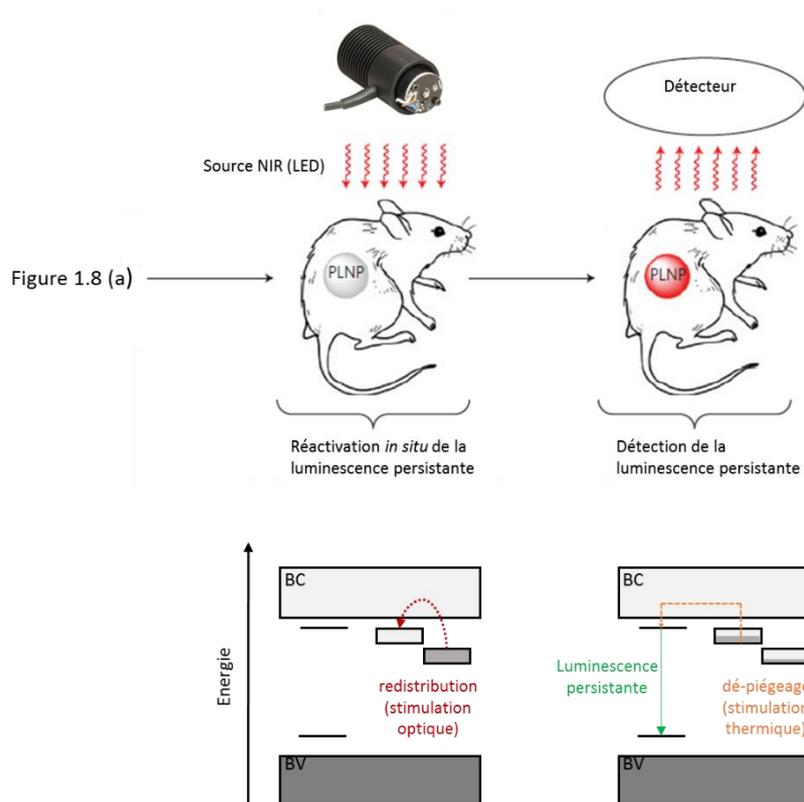


Figure 1.10 : Schéma de principe de réactivation *in situ* de la luminescence persistante par stimulation optique.³⁷

III.3) Matériaux développés au laboratoire

III.3.1) Preuve de concept avec $\text{Ca}_{0.2}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Mn}^{2+}$

Seuls les matériaux à luminescence persistante dans le rouge et le proche infrarouge pourront être utiles comme sondes persistantes *in vivo*. Avant la preuve de concept de l'utilisation de cette propriété pour cette application en 2007 par Le Masne de Chermont *et al.*,⁸ très peu de matériaux à luminescence persistante dans les gammes de longueurs d'onde du rouge et du proche infrarouge étaient recensés. En effet, la faible perception du rouge par l'œil humain, en particulier dans des conditions de faible intensité lumineuse, ont dans un premier temps limité les applications possibles et donc le développement de tels matériaux.

Le premier matériau proposé par Le Masne de Chermont *et al.* est le $\text{Ca}_{0.2}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ élaboré par voie sol-gel. Les nanoparticules, de diamètre compris entre 50 et 100 nm, possèdent une émission persistante large, due à la transition d-d de l'ion Mn^{2+} , centrée autour de 680 nm. L'ion Eu^{2+} permet de faciliter l'excitation tandis que l'ion Dy^{3+} par analogie au composé $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ permet d'augmenter le piégeage. Des injections dans des souris post-fonctionnalisation mettent en évidence le potentiel de tels systèmes pour ce type d'application. En 2011 une étude effectuée au laboratoire a montré que le piégeage était plus favorable avec l'ion Pr^{3+} qu'avec l'ion Dy^{3+} .⁴⁷ Cependant, ce matériau ne permet la détection *in vivo* que sur des temps inférieurs à l'heure sans possibilité de ré-excitation dans le visible, ce qui est trop court pour pouvoir suivre le

devenir des nano-sondes dans tout le corps. Cet inconvénient a ouvert la voie à l'élaboration de nouveaux nanomatériaux à luminescence persistante dans le rouge profond et proche infrarouge.

III.3.2) $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ le matériau persistant de référence pour les applications d'imagerie *in vivo*

La poursuite des recherches sur les matériaux à luminescence persistante pour les applications *in vivo* a mené en 2011 à l'élaboration du gallate de zinc dopé au chrome ($ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$),⁴⁸ qui de par son intensité et son déclin de luminescence persistante, s'est rapidement imposé comme le matériau de référence pour ce type d'applications.³⁷ De nombreux travaux visant à améliorer ses propriétés (co-dopages, légères modifications de la matrice...), à l'élaborer à l'échelle nanométrique et à démystifier son mécanisme de luminescence persistante ont pu être effectués depuis sa découverte par Bessière *et al.*⁴⁸ Au cours de mon travail de thèse, les gallates de zinc sous une forme innovante, dans des vitrocéramiques en particulier, ont pu être étudiés. Des rappels concernant leurs propriétés singulières et les origines de ces propriétés sont importants pour la compréhension des résultats et des discussions des chapitres V et VI de ce manuscrit.

Le gallate de zinc cristallise dans une structure spinelle avec les ions Zn^{2+} et Ga^{3+} occupant respectivement les sites tétraédriques et octaédriques (cf Figure 1.11). Il a cependant pu être montré par RMN qu'il existait un certain taux d'inversion (autour de 3 %).⁵⁰ Le taux d'inversion correspond au

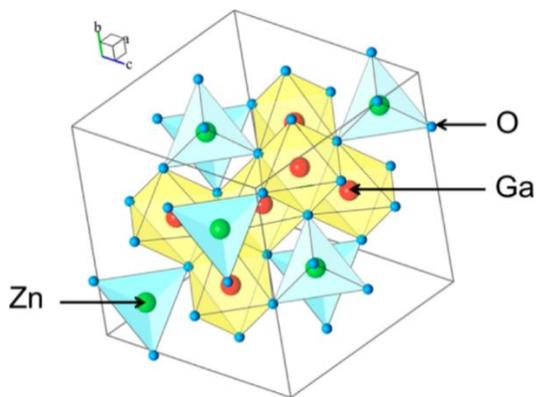


Figure 1.11 : Représentation de la structure spinelle Cubique de $ZnGa_2O_4$.⁴⁹

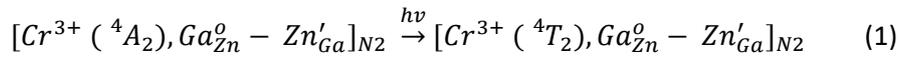
taux de défauts d'antisites, c'est-à-dire d'ions gallium dans un environnement tétraédrique (type zinc) ou d'ions zinc dans un site octaédrique (type gallium). Soit en notation Kröger Vink Ga_{Zn}° et Zn_{Ga}' respectivement.⁵¹ Les ions dopants Cr^{3+} , conférant les propriétés de luminescence, s'insèrent dans les sites gallium du fait de leurs rayons ioniques similaires (0,62 Å pour les deux ions) et de la stabilisation par le champ cristallin de Cr^{3+} dans un environnement octaédrique.

L'émission de l'ion Cr^{3+} dans cet environnement est caractéristique et aisément reconnaissable. Elle provient de la transition interdite ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ centrée autour de 700 nm et est composée de plusieurs raies. Ces raies, R, N1 et N2 sont caractéristiques d'un ion Cr^{3+} dans un environnement octaédrique (non distordu).^{52,53} En effet, des corrélations entre la photoluminescence à basse température et la RPE ont pu montrer que les raies R correspondaient à l'émission d'un ion chrome dans un environnement non distordu (raies zéro phonon). Les ions chrome dans des environnements proches d'un défaut d'antisite correspondraient à la raie N1 alors que les ions chrome dans des environnements très distordus (à proximité d'une paire de défauts d'antisites) donneraient la raie N2. De récents travaux ont également pu mettre en évidence l'émission non négligeable provenant de la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.⁵⁴

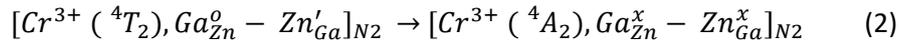
Les propriétés de luminescence persistante des gallates de zinc dopés par l'ion Cr^{3+} ont été largement étudiées au laboratoire dans le but d'en savoir plus sur le mécanisme associé. Les études réalisées s'accordent sur un mécanisme de luminescence persistante impliquant les ions chrome dans des

environnements distordus. En effet, comparée à la photoluminescence, l'émission de la luminescence persistante à température ambiante est dominée par la raie N2, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Le Cr_{N2}, qui est un chrome au voisinage d'une paire d'antisites a donc un rôle prépondérant dans le mécanisme de la luminescence persistante des ZGO :Cr³⁺. De plus, aucun changement d'état d'oxydation du chrome n'a pu être observé lors des études RPE avec excitation optique *in situ*. Le mécanisme proposé par A. Bessière *et al.* combiné aux études RPE de D. Gourier *et al.* seront les mécanismes que nous retiendrons avant le début de ces travaux de thèse.^{49,53} Le mécanisme suggéré par ces études diffère légèrement en fonction de la longueur d'onde d'excitation utilisée.

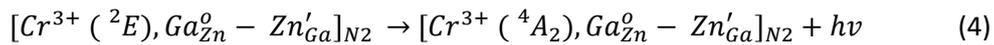
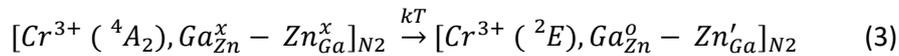
Dans le cas d'une source d'excitation dans le visible ($E_{exc} < 3,1$ eV), le piégeage pourra se faire par la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ d'un chrome Cr_{N2}, représenté par la flèche orange sur la figure 1.12 (a) et par le processus (1) en utilisant les notations de Kröger Vink :



En effet, la paire d'antisites autour du chrome permettra la création d'un champ électrique local autour du chrome qui sera la force motrice de la séparation de charge. L'électron et le trou iront alors se piéger sur le gallium en environnement zinc et sur le zinc en environnement gallium respectivement. Ce processus, représenté par la flèche discontinue verte 1 sur la figure 1.12 (a), correspond au processus 2) sur la partie (b) de la figure 1.12 et à l'équation (2) :



Enfin, l'énergie thermique apportée par la température ambiante pourra activer le dé-piégeage de la paire électron-trou (3), suivie de l'émission de luminescence persistante (4) :



Dans le cas d'une excitation par de l'UV ($E_{exc} > 3,1$ eV) les états excités du chrome sont dégénérés avec les niveaux d'énergie $e^- - h^+$ libres (représentés par la bande bleue sur la figure 1.12 (a)). La séparation de charge (e^- et h^+) sera alors facilitée et les charges pourront migrer sur de plus longues distances. Le piégeage des charges sur les défauts et en particulier les défauts d'antisites sera alors plus conséquent du fait du plus grand nombre de charges disponibles mais également du fait de la possibilité de remplir plus efficacement toute la distribution de pièges (cf. flèche discontinue verte (1')) sur la figure 1.12 (a)). Par ailleurs, le passage des charges par l'état des paires électron-trou libres, permet également un piégeage dans d'autres types de défauts, n'étant pas à proximité d'un ion Cr³⁺ et inutiles aux propriétés de luminescence persistante à température ambiante. La présence de paires de défauts d'antisites au voisinage des ions Cr³⁺ a été modélisée par De Vos *et al.*⁵⁵

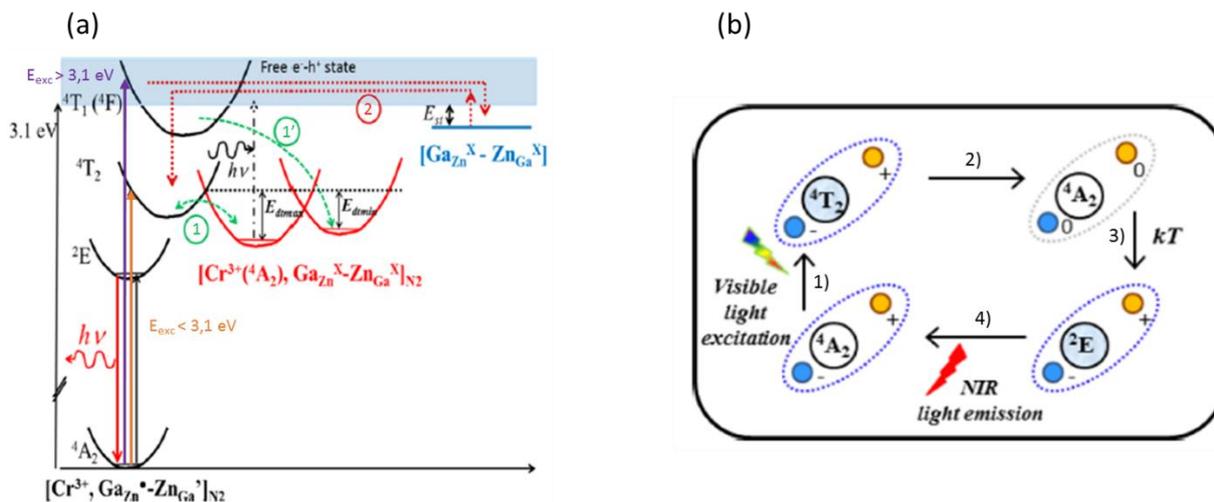


Figure 1.12 : (a) Diagramme des niveaux énergétiques de l'ion CrN_2 dans une représentation de coordonnées de configuration, proposé par Bessière *et al.*⁴⁹ (b) Schéma du mécanisme de luminescence persistante avec excitation par une source visible ($< 3,1$ eV), proposé dans le même travail.

III.4) Elaborations des matériaux

Les premiers nano-cristaux de $ZnGa_2O_4$ dopés au chrome apparaissent dans les années 2000 avant la démonstration du potentiel de la luminescence persistante de ce matériau et de son éventuelle application en imagerie optique *in vivo*. Les synthèses de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ par voie hydrothermale (nanoparticules de 20 nm) et par voie sol-gel (nano-cristaux de 50 nm) ont été reportées durant cette décennie.^{56,57} Cependant, la luminescence persistante n'a pas été observée dans ces échantillons. Une fois que les propriétés de luminescence persistante du gallate de zinc dopé chrome furent découvertes,⁴⁸ de nombreux travaux de recherches se sont attachés à élaborer des nanoparticules de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ en tentant de conserver les propriétés de luminescence persistante. La voie hydrothermale assistée par micro-onde a particulièrement été utilisée et a pu être couplée à des techniques de recuit afin d'améliorer les propriétés optiques (cf. Figure 1.13).^{37,58}

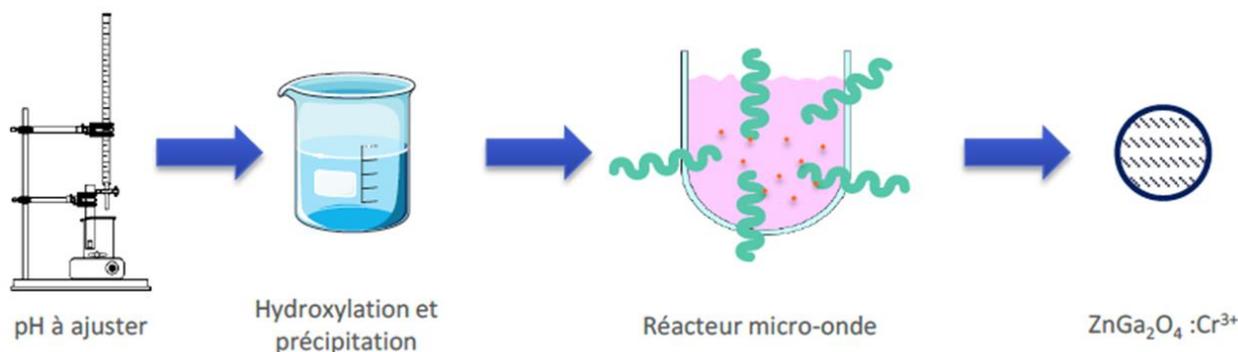


Figure 1.13 : Protocole expérimental développé au cours de la thèse de M. Pellerin pour obtenir des nanoparticules de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ par voie hydrothermale assistée par micro-onde. Des chlorures sont utilisés comme précurseurs. Un traitement thermique (1000 °C, 2h) peut ensuite être utilisé pour améliorer la qualité cristalline des nano-cristaux.

Un autre travail important précédant mon travail de thèse a montré la possibilité de cristalliser des nanoparticules de ZnGa_2O_4 à partir d'un verre riche en oxyde de germanium.⁵⁹ Le groupe de M. Allix au CEMHTI à Orléans a développé une méthode d'élaboration de nano-cristaux de gallate de zinc dopés au chrome emprisonnés dans une matrice vitreuse silicatée.⁶⁰ Cette méthode, illustrée sur la figure 1.14, consiste à former un verre, de composition $55 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ Na}_2\text{O} - 17 \text{ ZnO} - 23 \text{ Ga}_2\text{O}_3 - 0,05 \% \text{ Cr}^{3+}$ qui possède la particularité de posséder une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Un recuit de ces verres permet l'élaboration de nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ dans la matrice vitreuse. Les nano-cristaux, étant de très petites tailles et de grande qualité cristalline, possèdent des propriétés de luminescence persistante très prometteuses.

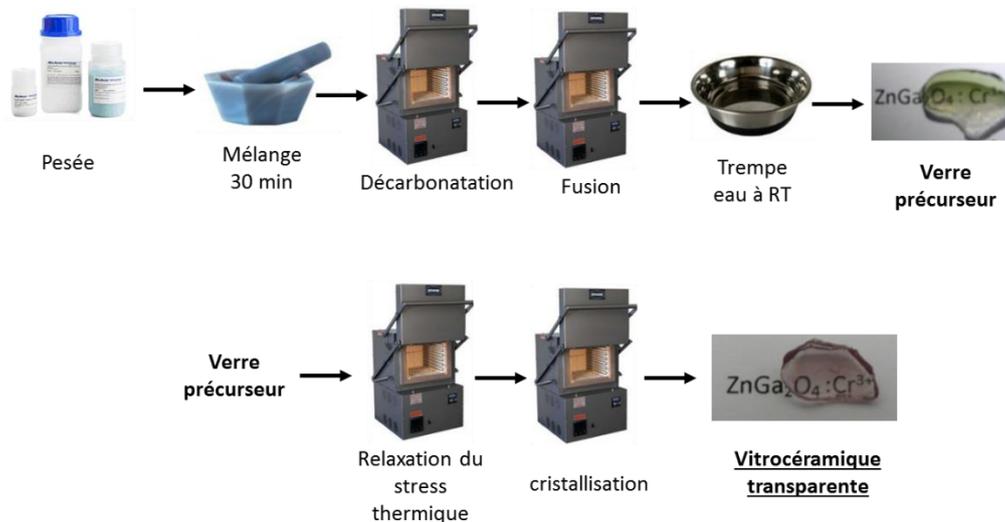


Figure 1.14 : Illustration des étapes utilisées lors de l'élaboration des vitrocéramiques de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

III.5) Voies d'amélioration proposées

Les nanoparticules élaborées par voie de chimie douce (sol-gel / synthèse hydrothermale) possèdent une luminescence persistante bien moins performante que celle des matériaux céramiques. Des modifications de la méthode de synthèse ou de la composition nominale des composés ont été proposées. Plusieurs modifications de la composition chimique ont permis d'améliorer l'intensité et la cinétique de la luminescence persistante. On peut notamment citer la substitution d'une partie des ions Ga^{3+} par des ions Ge^{4+} par Allix *et al.* ou encore le co-dopage avec du Bismuth, rapporté par l'équipe de S. Tanabe au Japon.^{50,61} En ce qui concerne les méthodes d'élaboration, on peut noter l'utilisation de micro-ondes pour assister la synthèse hydrothermale, comme proposé dans la thèse de Morgane Pellerin (Sorbonne Université, 2017), qui a permis d'obtenir des particules monodisperses et de très petites tailles (autour de 10 nm). Cependant, les nanoparticules élaborées par cette voie ont des propriétés de luminescence persistante assez faibles comparées à celles du matériau massif.

Pour ce qui concerne la voie vitrocéramique, la cristallisation de nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ au sein d'un verre silicaté a permis à l'équipe de M. Allix d'élaborer des nano-cristaux dont la taille et la qualité cristalline étaient accordables en variant la température de cristallisation.⁶⁰ Du fait de leur excellente qualité cristalline, les nano-luminophores ainsi élaborés sont très prometteurs quant à leurs propriétés de luminescence persistante. Cependant, les études préliminaires disponibles au début de ce travail de thèse sont loin de permettre l'utilisation de cette voie de synthèse pour l'élaboration de matériaux

à luminescence persistante utilisables en imagerie optique *in vivo*. Les propriétés de ces nano-cristaux piégés dans le verre n'ont par ailleurs pas été comparées au matériau pulvérulent ni aux nanoparticules élaborées par voie hydrothermale assistée par micro-ondes. Dans ce travail de thèse, des études poussées des propriétés optiques de nano-vitrocéramiques de gallate de zinc dopé au chrome ont été réalisées. Parallèlement à ces travaux, nous avons pu faire varier la morphologie (taille et qualité cristalline) des nano-cristaux (en jouant sur la température de cristallisation et sur la composition de la matrice vitreuse) ainsi que les extraire de la matrice amorphe silicatée (chapitre V).

La luminescence persistante des gallates de zinc peut être activée efficacement par de l'UV (bande d'excitation de la luminescence persistante centrée autour de 276 nm) et faiblement par de la lumière rouge.⁴⁹ Un décalage de la bande d'excitation de la luminescence persistante vers les plus basses énergies peut être envisagé pour faciliter l'activation de la luminescence persistante de ces matériaux. De plus pour la réactivation de la luminescence persistante à travers les tissus biologiques, il peut être intéressant de décaler la bande d'excitation de la luminescence persistante de plus faible intensité du visible vers le rouge profond / proche infrarouge. Pour tenter d'améliorer les propriétés d'activation de la luminescence persistante de ces matériaux, des substitutions cationiques seront envisagées dans cette thèse (chapitre VI).

Bien que l'émission de luminescence persistante autour de 700 nm convienne aux applications d'imagerie optique *in vivo*, une émission persistante dans la seconde ou la troisième fenêtre de transparence partielle des tissus biologiques est préférée en raison de la plus faible diffusion de la lumière par les tissus dans les gammes de longueur d'onde du proche / moyen infrarouge. Nous considérerons alors le long du chapitre VI diverses stratégies pour tenter d'élaborer des matériaux de type gallate de zinc avec une luminescence persistante décalée dans le proche infrarouge.

Conclusions :

Depuis leur découverte en 1602, les matériaux à luminescence persistante n'ont cessé d'intéresser la communauté scientifique. Un réel engouement pour ces matériaux est né en 1996 lors de l'élaboration de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ qui reste à ce jour le matériau de référence à luminescence persistante dans le visible. Suite à la découverte de ce composé, de nouvelles applications extérieures utilisant la luminescence persistante, comme la signalisation ou le marquage, ont pu être imaginées. Bien que les aluminates soient encore les composés possédant les meilleures intensités et déclin de luminescence persistante, des modifications ou améliorations de leurs propriétés sont toujours demandées.

En 2007, lorsque Le Masne de Chermont *et al.* ont prouvé la faisabilité de l'utilisation de composés à luminescence persistante pour l'imagerie optique *in vivo*, de nouvelles caractéristiques des matériaux à luminescence persistante ont été recherchées. Beaucoup de travaux visant à obtenir des nanoparticules toujours plus petites avec de bonnes propriétés dans une des fenêtres de transparence partielle des tissus biologiques ont été réalisés. Cependant, les matériaux étudiés ne possèdent pas encore des caractéristiques suffisantes pour pouvoir couvrir les besoins en bio-imagerie et théranostique.

Ce travail de thèse s'inscrit au laboratoire de l'IRCP dans la continuité de la recherche depuis 2007 sur les matériaux à luminescence persistante.

Bibliographie :

1. Van den Eeckhout, K., Smet, P. F. & Poelman, D. Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials* **3**, 2536–2566 (2010).
2. Van den Eeckhout, K., Poelman, D. & Smet, P. Persistent Luminescence in Non-Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials* **6**, 2789–2818 (2013).
3. Sontakke, A. D. *et al.* Time-gated triplet-state optical spectroscopy to decipher organic luminophores embedded in rigid matrices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 23294–23300 (2018).
4. <https://www.polytechnique.edu/patrimoine/pages.php?notice=000002569&collections=instuments>.
5. Matsuzawa, T. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. *Journal of The Electrochemical Society* **143**, 2670 (1996).
6. Hisako Takasaki, Tanabe, S. & Hanada, T. Long-Lasting Afterglow Characteristics of Eu, Dy Codoped SrO-Al₂O₃ Phosphor. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **322–326** (1996).
7. Katsumata, T., Nabae, T., Sasajima, K. & Matsuzawa, T. Growth and characteristics of long persistent SrAl₂O₄- and CaAl₂O₄-based phosphors crystals by a float zone technique.
8. le Masne de Chermont, Q. *et al.* Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for *in vivo* imaging. *Proc Natl Acad Sci USA* **104**, 9266 (2007).
9. https://www.huffpost.com/entry/glow-in-dark-bike-path-lane-sun-poland_n_57fd0732e4b068ecb5e1d57b.
10. <https://www.bbc.com/news/technology-27021291>.
11. Zhuang, Y., Katayama, Y., Ueda, J. & Tanabe, S. A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors. *Optical Materials* **36**, 1907–1912 (2014).
12. Zhuang, Y., Ueda, J. & Tanabe, S. Multi-color persistent luminescence in transparent glass ceramics containing spinel nano-crystals with Mn²⁺ ions. *Applied Physics Letters* **105**, 191904 (2014).
13. Xu, J., Ueda, J., Kuroishi, K. & Tanabe, S. Fabrication of Ce³⁺–Cr³⁺ co-doped yttrium aluminium gallium garnet transparent ceramic phosphors with super long persistent luminescence. *Scripta Materialia* **102**, 47–50 (2015).
14. Botterman, J. & Smet, P. F. Persistent phosphor SrAl₂O₄:Eu,Dy in outdoor conditions: saved by the trap distribution. *Opt. Express* **23**, A868 (2015).
15. Carlson, S. *et al.* X-ray absorption study of rare earth ions in Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, R³⁺ persistent luminescence materials. *Optical Materials* **31**, 1877–1879 (2009).
16. Hölsä, J. *et al.* Valence and environment of rare earth ions in CaAl₂O₄:Eu²⁺, R³⁺ persistent luminescence materials. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **65**, 301–305 (2010).
17. Hölsä, J. *et al.* Role of defect states in persistent luminescence materials. *Journal of Alloys and Compounds* **374**, 56–59 (2004).
18. Yuan, H. B. *et al.* The Long-Persistent Photoconductivity of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ Single Crystals. *Journal of The Electrochemical Society* **3** (2000).
19. Ueda, J., Nakanishi, T., Katayama, Y. & Tanabe, S. Optical and optoelectronic analysis of persistent luminescence in Eu²⁺-Dy³⁺ codoped SrAl₂O₄ ceramic phosphor: Optical and optoelectronic analysis of persistent luminescence in Eu²⁺-Dy³⁺ codoped SrAl₂O₄ ceramic phosphor. *Phys. Status Solidi C* **9**, 2322–2325 (2012).
20. Ueda, J., Shinoda, T. & Tanabe, S. Evidence of three different Eu²⁺ sites and their luminescence quenching processes in CaAl₂O₄:Eu²⁺. *Optical Materials* **41**, 84–89 (2015).
21. Hölsä, J., Jungner, H., Lastusaari, M. & Niittykoski, J. Persistent luminescence of Eu²⁺ doped alkaline earth aluminates, MAI₂O₄:Eu²⁺. *Journal of Alloys and Compounds* **323–324**, 326–330 (2001).

22. Aitasalo, T. *et al.* Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. *Journal of Solid State Chemistry* **171**, 114–122 (2003).
23. Aitasalo, T. *et al.* Annihilation of the persistent luminescence of MAI2O4:Eu2+ by Sm3+ co-doping. *Radiation Measurements* **38**, 515–518 (2004).
24. Aitasalo, T. *et al.* Effect of temperature on the luminescence processes of SrAl2O4:Eu2+. *Radiation Measurements* **38**, 727–730 (2004).
25. Aitasalo, T. *et al.* Low temperature thermoluminescence properties of Eu2+ and R3+ doped CaAl2O4. *Journal of Alloys and Compounds* **380**, 4–8 (2004).
26. Nag, A. & Kutty, T. R. N. The mechanism of long phosphorescence of SrAl2-xBxO4 (0<x<0.2) and Sr4Al14-xBxO25 (0.1<x<0.4) co-doped with Eu2+ and Dy3+. *Materials Research Bulletin* **39**, 331–342 (2004).
27. Aitasalo, T., Hölsä, J., Jungner, H., Lastusaari, M. & Niittykoski, J. Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu²⁺ - and R³⁺ -Doped Calcium Aluminates, CaAl₂O₄:Eu²⁺, R³⁺. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 4589–4598 (2006).
28. Bos, A. J. J., van Duijvenvoorde, R. M., van der Kolk, E., Drozdowski, W. & Dorenbos, P. Thermoluminescence excitation spectroscopy: A versatile technique to study persistent luminescence phosphors. *Journal of Luminescence* **131**, 1465–1471 (2011).
29. Abbruscato, V. Optical and Electrical Properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 930 (1971).
30. Aitasalo, T., Hölsä, J., Jungner, H., Lastusaari, M. & Niittykoski, J. Mechanisms of persistent luminescence in Eu2+, RE3+ doped alkaline earth aluminates. *Journal of Luminescence* **94–95**, 59–63 (2001).
31. Clabau, F. *et al.* Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺. *Chemistry of Materials* **17**, 3904–3912 (2005).
32. Clabau, F. *et al.* On the phosphorescence mechanism in SrAl2O4:Eu2+ and its codoped derivatives. *Solid State Sciences* **9**, 608–612 (2007).
33. Clabau, F. *et al.* Fluorescence and phosphorescence properties of the low temperature forms of the MAI2Si2O8:Eu2+ (M=Ca, Sr, Ba) compounds. *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 1456–1461 (2008).
34. Ueda, J., Kuroishi, K. & Tanabe, S. Yellow persistent luminescence in Ce³⁺-Cr³⁺-codoped gadolinium aluminum gallium garnet transparent ceramics after blue-light excitation. *Applied Physics Express* **7**, 062201 (2014).
35. Xu, J., Ueda, J. & Tanabe, S. Toward tunable and bright deep-red persistent luminescence of Cr³⁺ in garnets. *Journal of the American Ceramic Society* **100**, 4033–4044 (2017).
36. Xu, J., Murata, D., Ueda, J., Viana, B. & Tanabe, S. Toward Rechargeable Persistent Luminescence for the First and Third Biological Windows via Persistent Energy Transfer and Electron Trap Redistribution. *Inorganic Chemistry* **57**, 5194–5203 (2018).
37. Maldiney, T. *et al.* The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nature Materials* **13**, 418–426 (2014).
38. Haraldsson, B., Nyström, J. & Deen, W. M. Properties of the Glomerular Barrier and Mechanisms of Proteinuria. *Physiological Reviews* **88**, 451–487 (2008).
39. Anderson, R. R. & Parrish, J. A. The Optics of Human Skin. *Journal of Investigative Dermatology* **77**, 13–19 (1981).
40. Weissleder, R. A clearer vision for in vivo imaging. *Nature Biotechnology* **19**, 316–317 (2001).
41. Smith, A. M., Mancini, M. C. & Nie, S. Second window for in vivo imaging: Bioimaging. *Nature Nanotechnology* **4**, 710–711 (2009).
42. Viana, B. *et al.* Long term in vivo imaging with Cr³⁺ doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence. *Journal of Luminescence* **170**, 879–887 (2016).
43. Lécuyer, T. *et al.* Chemically engineered persistent luminescence nanoprobes for bioimaging. *Theranostics* **6**, 2488–2523 (2016).

44. Rodríguez Burbano, D. C., Sharma, S. K., Dorenbos, P., Viana, B. & Capobianco, J. A. Persistent and Photostimulated Red Emission in CaS:Eu²⁺, Dy³⁺ Nanophosphors. *Advanced Optical Materials* **3**, 551–557 (2015).
45. Sharma, S. K. *et al.* Persistent luminescence induced by near infra-red photostimulation in chromium-doped zinc gallate for in vivo optical imaging. *Optical Materials* **63**, 51–58 (2017).
46. Liang, Y.-J. *et al.* New function of the Yb³⁺ ion as an efficient emitter of persistent luminescence in the short-wave infrared. *Light: Science & Applications* **5**, e16124–e16124 (2016).
47. Maldiney, T. *et al.* Controlling Electron Trap Depth To Enhance Optical Properties of Persistent Luminescence Nanoparticles for In Vivo Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11810–11815 (2011).
48. Bessière, A. *et al.* ZnGa₂O₄:Cr³⁺: a new red long-lasting phosphor with high brightness. *Opt. Express* **19**, 10131 (2011).
49. Bessière, A. *et al.* Storage of Visible Light for Long-Lasting Phosphorescence in Chromium-Doped Zinc Gallate. *Chemistry of Materials* **26**, 1365–1373 (2014).
50. Allix, M. *et al.* Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted ZnGa₂O₄. *Chemistry of Materials* **25**, 1600–1606 (2013).
51. Kröger, F. A. & Vink, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. in *Solid State Physics* **3**, 307–435 (Elsevier, 1956).
52. van Gorkom, G. G. P., Henning, J. C. M. & van Stapele, R. P. Optical Spectra of Cr³⁺ Pairs in the Spinel ZnGa₂O₄. *Phys. Rev. B* **8**, 955–973 (1973).
53. Gourier, D. *et al.* Origin of the visible light induced persistent luminescence of Cr³⁺-doped zinc gallate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75**, 826–837 (2014).
54. Ueda, J. *et al.* Ratiometric optical thermometry using deep red luminescence from 4T₂ and 2E states of Cr³⁺ in ZnGa₂O₄ host. *Optical Materials* **85**, 510–516 (2018).
55. De Vos, A. *et al.* First-Principles Study of Antisite Defect Configurations in ZnGa₂O₄:Cr Persistent Phosphors. *Inorg. Chem.* **55**, 2402–2412 (2016).
56. Kim, J. S., Kim, J. S. & Park, H. L. Optical and structural properties of nanosized ZnGa₂O₄:Cr³⁺ phosphor. *Solid State Communications* **131**, 735–738 (2004).
57. Zhang, W. W., Zhang, J. Y., Wan, H., Chen, Z. Y. & Wang, T. M. Photoluminescence Properties Influenced by Calcining Condition and Doping Concentration of Nano-Sized ZnGa₂O₄:Cr³⁺. *MSF* **610–613**, 616–620 (2009).
58. Pellerin, M. Elaboration de nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique dans le domaine du rouge profond et du proche infrarouge. (2017).
59. Chenu, S. *et al.* Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics. *Advanced Optical Materials* **2**, 364–372 (2014).
60. Chenu, S. *et al.* Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄:Cr³⁺ transparent glass-ceramics. *J. Mater. Chem. C* **2**, 10002–10010 (2014).
61. Zhuang, Y., Ueda, J. & Tanabe, S. Enhancement of Red Persistent Luminescence in Cr³⁺-Doped ZnGa₂O₄ Phosphors by Bi₂O₃ Codoping. *Appl. Phys. Express* **6**, 052602 (2013).

CHAPITRE II

Outils de caractérisation utilisés

Sommaire

Sommaire	34
Introduction	35
I. Caractérisations structurales	36
I.1) Diffraction des rayons X	36
I.2) Microscopie	36
II. Photoluminescence	36
III. Luminescence persistante	37
III.1) Emission, déclin et excitation de la luminescence persistante	37
III.2) Thermoluminescence	39
III.2.1) Instruments et principe	39
III.2.2) Analyse des profils de thermoluminescence	41
III.3) Luminescence photo-stimulée	42
III.4) Combinaison OSL-TL	43
IV. Résonance paramagnétique électronique	44
IV.1) Principe	44
IV.2) Cas du Cr ³⁺ dans ZnGa ₂ O ₄	44
IV.3) Simulation des spectres	45
IV.4) Excitation <i>in situ</i>	46
Conclusions :	47
Bibliographie :	48

Introduction

Les matériaux à luminescence persistante tirent leurs propriétés optiques d'ions dopants, généralement des terres rares ou des métaux de transition, et d'autres types de défauts.¹⁻⁴ La compréhension des phénomènes régissant les propriétés optiques passe tout d'abord par une connaissance de la structure des matériaux étudiés. Ceci est d'autant plus important lorsque l'on comparera les propriétés de matériaux inorganiques selon une variation de leur composition (solution solide) ou lorsque l'on travaille à l'échelle nanométrique. Au cours de nos travaux, des outils de caractérisation structurale comme la diffraction des rayons X ou encore la microscopie électronique en transmission ont été utilisés. Les propriétés d'émission sont contrôlées par des mesures de photoluminescence (absorption, excitation, émission), qui peuvent également renseigner sur l'environnement local autour de l'ion émetteur. La caractérisation des propriétés de luminescence persistante passe bien sûr par des simples mesures d'émission de la luminescence persistante et de son déclin mais également par des méthodes plus délicates, propres à l'analyse plus fine des mécanismes de luminescence persistante. Parmi ces méthodes on peut notamment citer la luminescence stimulée optiquement (OSL) ou encore la luminescence stimulée thermiquement (TL). Enfin, pour certains types de dopant, des analyses de résonance paramagnétique électronique (RPE) se révèlent intéressantes pour avoir une idée précise de l'environnement local de cet ion ou encore pour étudier des mécanismes de piégeage des charges ou de photochromisme. La partie suivante présentera les méthodes de caractérisation utilisées afin de rendre la compréhension des résultats obtenus plus aisée.

I. Caractérisations structurales

I.1) Diffraction des rayons X

Avant toute caractérisation optique, la phase cristalline des matériaux est étudiée par diffraction des rayons X (DRX). Au cours de notre étude, nous n'avons pas rencontré de nouvelles phases à identifier, de simples comparaisons avec les données JCPDS ont été réalisées pour l'identification de la structure cristalline et pour s'assurer de l'obtention exclusive de la phase pure. Dans le cas des solutions solides (de (Na,K,Li)NbO₃, cf. chapitre IV), les analyses DRX nous ont aidé à déterminer l'évolution des distances interatomiques. Par ailleurs, dans le cas des gallates de zinc dopés au chrome, nous avons étudié des nano-cristaux piégés dans une matrice vitreuse. Les diffractogrammes ont pu être utilisés afin de déterminer la taille des cristallites. En effet, en utilisant la formule de Scherrer, on peut remonter à la taille moyenne des cristallites. Dans le cas de ZnGa₂O₄:Cr³⁺, des études de DRX en température ont pu être effectuées, pour se renseigner de l'évolution de la taille des cristallites avec la température de cristallisation. Enfin, dans le cas de matériaux obtenus par cristallisation d'un verre, la diffraction des rayons X a permis d'obtenir une estimation des quantités relatives phase vitreuse / phase cristalline. Pour cela, les matériaux étudiés ont été broyés et mélangés avec une référence interne, LiCO₃, dont la fraction massique est connue. Sa faible absorption des rayons X (autour de 15 cm⁻¹) ainsi que la faible superposition de ces pics de diffraction avec ceux de ZnGa₂O₄ ont conduit au choix de cette référence. Des affinements Rietveld ont alors été utilisés pour obtenir les pourcentages de phase amorphe et de phase cristalline.

I.2) Microscopie

Dans le cas des nano-vitrocéramiques à propriétés de luminescence persistante, la taille et la morphologie ont également pu être contrôlées par microscopie électronique en transmission (MET). Dans le but de vérifier la bonne insertion de certains dopants dans les nano-cristaux, des mesures de microscopie électronique à balayage en transmission couplées à de l'analyse dispersive en énergie (STEM-EDS) ont été réalisées au laboratoire CEMHTI à Orléans.

II. Photoluminescence

La photoluminescence (PL) permet de caractériser les propriétés optiques des ions dopants. Diverses LEDs (ThorLabs) à longueurs d'onde différentes ou encore un laser pulsé accordable OPO (Oscillateur Paramagnétique Optique) ont pu être utilisés comme sources d'excitation. Dans certains cas, les mesures de photoluminescence ont été réalisées à basse température (10 K). Ces mesures à basse température peuvent être utilisées afin de limiter l'effet des phonons sur les spectres d'émission et donc d'obtenir un spectre d'émission mieux résolu. C'est le cas dans l'étude de matériaux dérivés de ZnGa₂O₄:Cr³⁺, dans lequel il est important d'obtenir des informations sur les raies N2, N1, R2 et R1 qui sont difficiles à analyser qualitativement à température ambiante.^{5,6} Dans d'autres cas, par exemple dans le cas des aluminates de strontium, la basse température permettra d'observer et de distinguer l'émission de l'ion Eu²⁺ dans les différents environnements.⁷ Ainsi, l'euporium peut occuper deux sites mais l'observation de l'émission des deux sites ne peut se faire qu'à basse température.

Pour les spectres d'excitation de luminescence (PLE), la source utilisée est une lampe Xe intense (EQ-99X LDLS, Energetiq Inc.) couplée à un monochromateur afin de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. Ces spectres pourront servir à étudier les environnements des centres émetteurs, et à

préciser la variation de la position du champ cristallin sur les diagrammes de Tanabe-Sugano pour la solution solide étudiée ou encore pour caractériser la présence de transferts de charge. Notre montage expérimental permet également d'obtenir les courbes 2D PL/PLE. En comparant les spectres d'excitation de la luminescence de plusieurs ions émetteurs dans un même matériau, des informations sur d'éventuels transferts d'énergie peuvent être obtenues.

Par ailleurs, afin d'étudier le quenching thermique de différentes émissions on pourra avoir recours à des études de photoluminescence en température. L'échantillon analysé est dans ce cas excité continuellement alors que la température varie entre l'enregistrement des spectres. Cette étude en température servira également à l'analyse des transferts d'énergie entre différentes espèces.

Pour la détection des émissions de photons, une caméra silicium a été utilisée pour le visible (Roper Pixis 100) alors qu'une caméra InGaAs refroidie à l'azote liquide (PyLoN IR Princeton Instruments) a permis les acquisitions dans le proche infrarouge. Les systèmes de détection sont couplés à des réseaux adaptés aux longueurs d'onde du visible et du proche infrarouge respectivement.

III. Luminescence persistante

III.1) Emission, déclin et excitation de la luminescence persistante

Afin de déterminer les espèces possédant les propriétés de luminescence persistante, des spectres d'émission sont enregistrés quelques secondes après arrêt de l'excitation. Ils peuvent alors être comparés avec les spectres de photoluminescence. La comparaison peut donner des indications sur les environnements de l'ion émetteur contribuant à la luminescence persistante. C'est en effet le cas du chrome dans les spinelles de gallate de zinc. En effet, contrairement à la photoluminescence, le spectre d'émission de luminescence persistante présente une composante majoritaire en chrome en environnement N2 (cf. chapitre V, section II.3.2).⁸⁻¹⁰ Cela indique l'importance de ce type d'environnement autour de l'ion chrome pour les propriétés de luminescence persistante.^{9,10}

Les déclins de luminescence persistante résultent de l'intégration successive de spectres d'émission de luminescence persistante. La comparaison de déclins de luminescence persistante permet d'évaluer le potentiel de différents matériaux. Deux paramètres distincts permettront la comparaison de déclins de luminescence persistante : l'intensité de luminescence persistante ainsi que l'allure de la décroissance. La comparaison des pentes de différents matériaux relativement proches peut tout de même se révéler délicate tant les déclins peuvent être proches sur une échelle de temps linéaire. Le tracé des déclins de luminescence persistante en échelle logarithmique peut s'avérer efficace pour comparer les cinétiques. Les différences de pentes peuvent alors souligner une évolution de la nature des pièges (décalage de la profondeur ou ajout/suppression d'un type de piège) entre les différents échantillons. Dans le cas d'un matériau possédant plusieurs centres d'émission, les profils de la luminescence persistante des différentes espèces peuvent également être étudiés. La comparaison de l'intensité est plus délicate car elle va dépendre des conditions de l'excitation mais aussi de la taille et de la forme de l'échantillon. Afin d'obtenir une mesure universelle de l'intensité de luminescence persistante des matériaux étudiés, des détecteurs calibrés peuvent être utilisés. Dans notre cas, des déclins en radiance ($\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$) ont pu être enregistrés à l'aide du couplage d'un

photomultiplicateur (PM) et d'un détecteur calibré. Le PM mesure l'intensité de luminescence persistante à intervalles de temps réguliers alors que le détecteur calibré va mesurer l'intensité calibrée une minute après arrêt de l'excitation. Les mesures de déclin de luminescence persistante calibrées en radiance ont été effectuées à l'Université de Kyoto, Japon (équipe du Prof. S. Tanabe au Japon).

Lors de la détermination du potentiel d'un matériau à luminescence persistante, il convient de mesurer les déclin de luminescence persistante dans des conditions normales d'utilisation des matériaux. Par exemple, pour un matériau destiné à des applications de signalisation, il faudra exciter le matériau à température ambiante et avec une source d'excitation ne se situant pas dans l'UV trop profond afin de ne pas trop s'éloigner des sources d'excitations disponibles (soleil ou LEDs blanches).

Les spectres d'excitation de luminescence persistante (AG-PLE) quant à eux sont plus compliqués à obtenir. Il faut en effet charger le matériau avec une certaine longueur d'onde puis enregistrer des spectres d'émission ou des déclin de luminescence persistante quelques secondes (30 s dans nos mesures) après arrêt de la charge. Ensuite, afin de ne pas perturber la mesure suivante, il faut s'assurer de l'absence de luminescence persistante résiduelle avant de commencer la mesure suivante. Deux options se présentent alors (i) attendre un temps important avant de commencer la mesure suivante (une heure d'attente pour une charge d'une minute par exemple). La seconde option (ii) consiste à fixer l'échantillon sur un porte échantillon conducteur et de le chauffer à 300 °C après chaque mesure pour s'assurer de vider les pièges. Enfin, la longueur d'onde de la charge est ensuite déplacée vers les courtes longueurs d'onde (typiquement par pas de 10 ou 20 nm) et le procédé est réitéré. L'intensité obtenue est alors intégrée pour toutes les longueurs d'onde de charge utilisées. Le profil, bien que long à obtenir, procure des informations très importantes. En effet il permet de caractériser l'efficacité des différentes longueurs d'onde d'excitation à charger la luminescence persistante. Cette information est capitale en vue des applications de signalisation, où une possible charge dans le visible est recherchée, mais également pour les applications *in vivo*, où une charge possible à travers les tissus biologiques est souhaitée (figure 2.1).^{11,12} Par ailleurs, les résultats peuvent donner des indications quant au mécanisme de la luminescence persistante. En effet, dans le cas du chrome dans $ZnGa_2O_4$, la charge possible par les bandes du chrome (transition 3d-3d) a mené à l'hypothèse d'une séparation paire électron-trou aidée par la présence de défauts au voisinage.^{9,10} Dans le cas des matériaux présentant une luminescence persistante provenant de divers ions émetteurs, la comparaison des profils d'excitation de la luminescence persistante peut se révéler intéressante pour mettre en avant d'éventuels transferts d'énergie persistants.

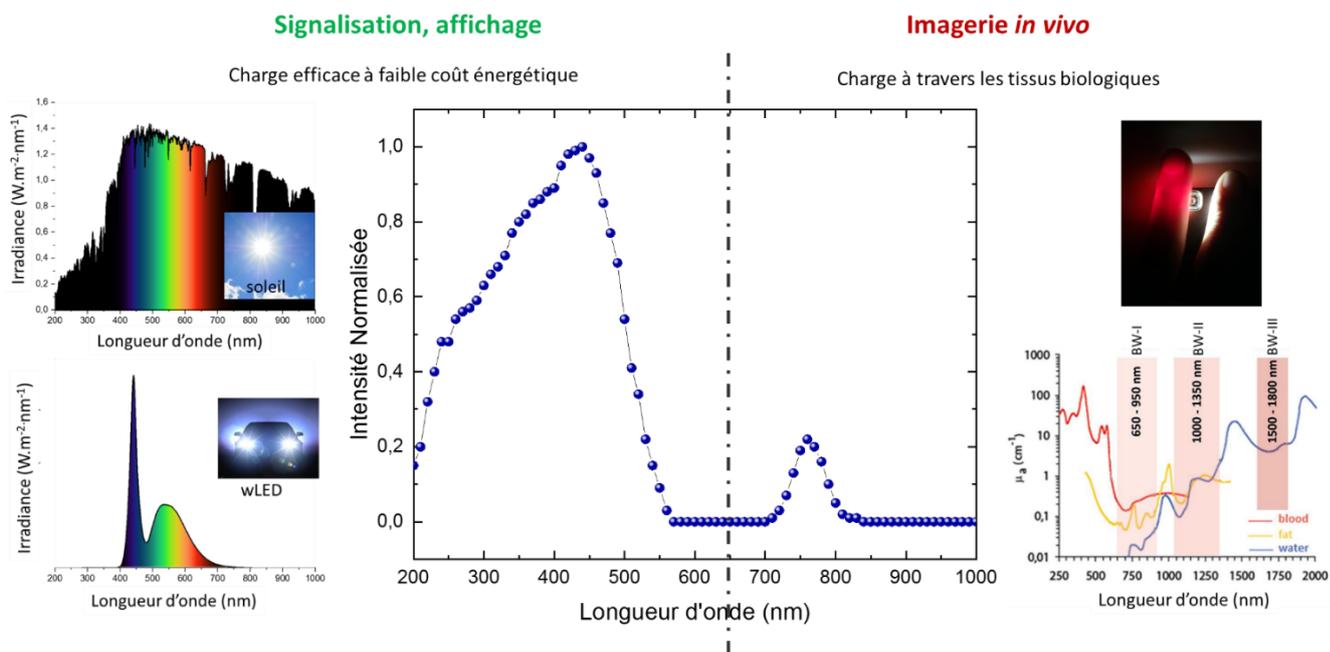


Figure 2.1 : Représentation schématique d'un spectre d'excitation de luminescence persistante d'un matériau avec les zones utiles pour les applications de signalisation ou affichage et pour l'imagerie optique *in vivo*.

III.2) Thermoluminescence

III.2.1) Instruments et principe

La thermoluminescence (TL) est l'une des expériences les plus utiles pour la caractérisation des matériaux à luminescence persistante. En effet elle peut permettre d'obtenir des indications sur la position des pièges lors de la charge et donc d'évaluer le potentiel d'un matériau. L'estimation de la position énergétique des pièges sur une série de matériaux dont la composition est légèrement changée peut permettre d'améliorer la compréhension des effets structuraux sur la position des pièges et sur les propriétés. Ces résultats pourront alors servir à l'amélioration des propriétés de luminescence persistante. Au cours de ce type d'expérience, il est nécessaire de refroidir l'échantillon (jusqu'à 10 K dans notre étude), impliquant la présence d'un cryostat sous vide secondaire (Figure 2.2 (a)). L'échantillon peut alors être excité depuis l'extérieur (fenêtres transparentes dans l'UV/visible) à différentes températures. Dans le cas classique de notre étude, l'échantillon est excité à basse température, typiquement autour de 12 K. Après excitation, la température de l'échantillon est alors augmentée, d'où la présence d'un porte échantillon en cuivre et d'une résistance chauffante comme l'illustre la figure 2.2 (b). La présence du thermocouple sert à contrôler la température, notamment au cours de la montée en température où une vitesse de chauffe constante est imposée. Au cours de nos études, la vitesse de chauffe utilisée était fixée à 10 K.min^{-1} . Cette vitesse, plutôt lente comparée aux vitesses de chauffe fréquemment utilisées (autour de 5 K.s^{-1}), va permettre de s'affranchir de gradients de températures importants dans l'échantillon.

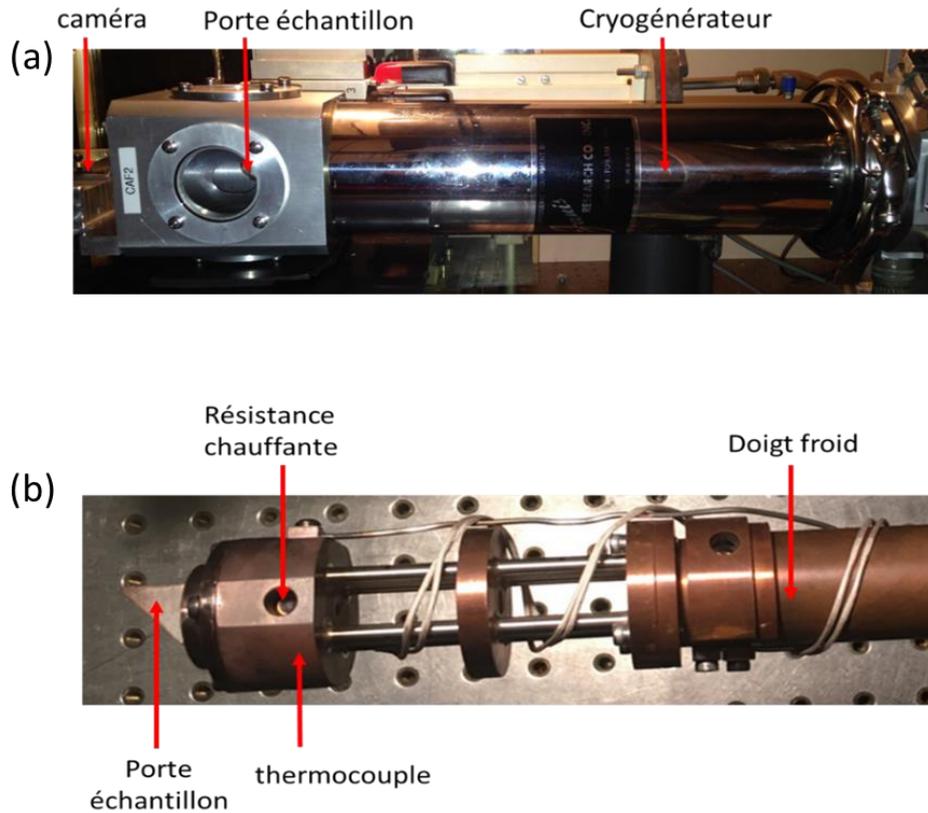


Figure 2.2 : (a) Photographie de l'extérieur du cryostat. (b) Photographie de la partie intérieure.

La figure 2.3 illustre le principe de la thermoluminescence ainsi que les résultats qu'elle peut fournir. Lors de l'excitation à froid, des charges (électrons et/ou trous) vont pouvoir être excités et piégés. Lorsque l'on monte la température de l'échantillon, au départ aucun signal n'est observable ①. Puis, dès que l'énergie thermique apportée par le chauffage devient suffisante pour dépeupler le piège le moins profond, du signal apparaît, conduisant au premier pic de thermoluminescence ②. Dans le cas de la figure 2.3, à peine le premier piège est dépeuplé, un second se vide menant au deuxième pic de thermoluminescence ③. Les deux premiers pièges ayant des positions énergétiques très proches, leur émission sera peu séparée temporellement. Après le second pic, l'énergie thermique apportée n'est pas encore suffisante pour vider le piège suivant conduisant à une zone de plat ④. Ensuite, quand la température est suffisante, le troisième et dernier piège se vide conduisant au troisième pic noté ⑤ suivi d'une zone sans émission (ou de l'émission du corps noir, particulièrement aux plus grandes longueurs d'onde si la température est importante) ⑥. Il est alors important de remarquer que nous avons présenté des pics asymétriques d'ordre 1, ce qui est un « cas d'école » sur un monocristal de grande qualité. Dans ce cas la position énergétique des pièges peut être déterminée assez facilement (cf. ci-après). Dans les cas observés lors de nos mesures sur des objets de qualités cristallines moindre, nous observons des pics de formes différentes et souvent plus délicats à interpréter. De plus, dans le cas de la figure 2.3 les pièges ne se chevauchent pas, tandis que dans de nombreux cas expérimentaux nous observons des pics déformés suite à des pièges multiples de positions énergétiques relativement proches. Enfin, il est important de noter la position des pics de thermoluminescence par rapport à la température de travail (la température ambiante dans notre cas). Typiquement, pour des pics

d'intensité de thermoluminescence équivalente, les pics se situant légèrement en dessous de T_{travail} donneront un déclin de luminescence persistante rapide avec une intensité initiale plutôt élevée. Cependant, si la position du maximum du pic est éloignée (inférieure) de la température de travail les pièges sont proches du centre de recombinaison (la bande de conduction sur notre schéma), ils sont appelés pièges superficiels et seront vidés presque instantanément à température ambiante, ne jouant alors pas un rôle prédominant dans l'émission de luminescence persistante. C'est le cas des pics ② et ③ dans l'exemple de la figure 2.3. Par ailleurs des pics dont le maximum se situe à une température supérieure à la température de travail auront une intensité initiale plutôt faible mais un déclin bien moins rapide. Dans le cas des pièges ne pouvant pas être intégralement vidés à température ambiante car trop profonds en énergie, la stimulation optique pourra être utilisée (cf. section III.3 de ce chapitre).

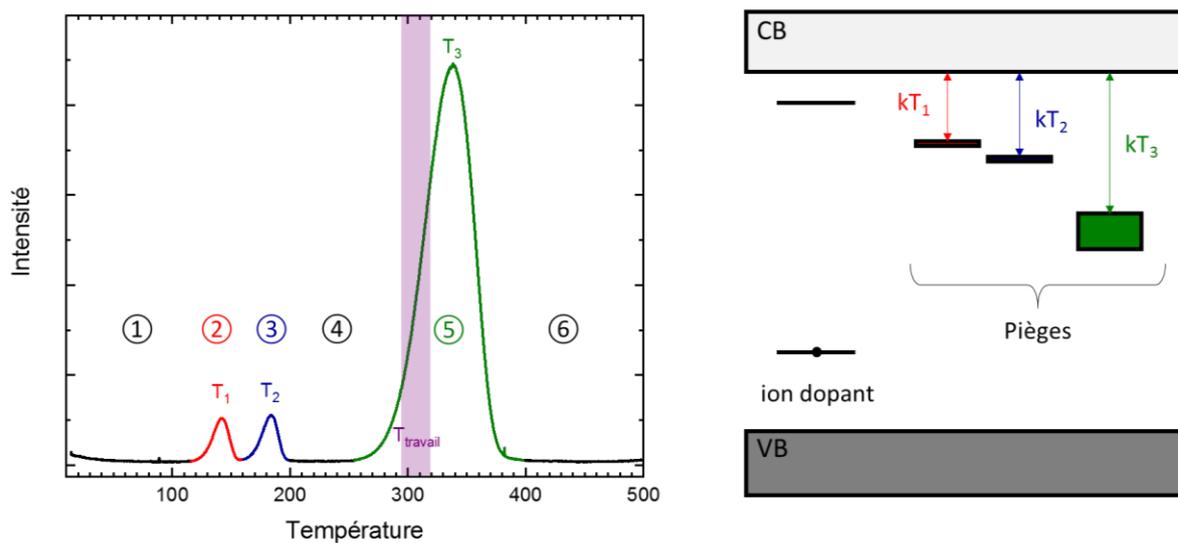


Figure 2.3 : Profil de thermoluminescence à 3 types de pièges avec une représentation schématique de la position énergétique des pièges considérant un piégeage électronique avec recombinaison par la bande de conduction.

III.2.2) Analyse des profils de thermoluminescence

Lorsque la composition d'un matériau est modifiée, comme le long d'une solution solide ou dans le cas d'un changement d'ion dopant, la profondeur des pièges impliqués est une information importante. Il est possible de procéder de deux façons distinctes afin d'obtenir les valeurs des profondeurs des pièges. Une première s'appuie sur la seule mesure du maximum du pic (T_m) sur le profil de thermoluminescence alors que la seconde propose une estimation de la profondeur de piège par l'étude de la variation de T_m avec la vitesse de chauffe. Cette dernière, bien que plus laborieuse à mettre en œuvre, est plus précise car prend également en compte les variations de T_m avec le facteur de fréquence s . La première, que nous considérerons dans la suite du travail, donne une proportionnalité entre la profondeur de piège et la température du maximum du pic. Randall et Wilkins supposent qu'au maximum du pic :^{13,14}

$$s. \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T_m}\right) = 1$$

$$\text{soit } E = k \cdot T_m \cdot \ln(s)$$

En supposant que s ne varie pas en fonction des pièges, on aboutit à une relation peu précise de proportionnalité directe entre T_m et E . Une relation similaire avait été préalablement proposée par Urbach.¹⁵

$$E = \frac{T_m}{500} = 23 \cdot k \cdot T_m$$

Dans le cadre de notre étude, la mesure approximative de la profondeur des pièges avec cette formule sera utilisée et nous nous attacherons à observer les variations relatives.

Des comparaisons de profils de thermoluminescence sur un même échantillon en variant la dose d'irradiation ont été réalisées afin de comprendre les cinétiques de dé-piégeages mises en jeu. Dans ce cas, la variation de dose consiste en fait en une variation des conditions d'excitation (puissance et temps d'excitation). Lors des variations de la dose d'excitation, la température au maximum d'intensité sur le profil de thermoluminescence peut être comparée. Lorsque le maximum du pic est à une position constante quelle que soit la dose utilisée, la cinétique est d'ordre 1. Dans le cas d'un décalage du maximum vers les hautes températures lorsque la dose est diminuée, un piège du second ordre ou une distribution de piège peuvent alors être impliqués.

Une autre méthode, la méthode $T_{max}-T_{stop}$ (ou « thermal cleaning ») peut être utilisée afin de déterminer le nombre et l'ordre des pièges responsables d'un signal de thermoluminescence à priori difficile à interpréter. Cette méthode consiste tout d'abord à réaliser une mesure de thermoluminescence classique à basse température puis à répéter la mesure en montant au préalable la température à une certaine température T_{stop} puis redescendre à basse température et lancer l'acquisition. Cette méthode peut permettre de remonter efficacement à des profondeurs de pièges dans des distributions de pièges complexes.¹⁶ Dans notre cas, des comparaisons de profils de thermoluminescence avec des étapes à différentes températures permettront de différencier certains pics dans des zones difficiles à analyser suite à la superposition de plusieurs signaux.

III.3) Luminescence photo-stimulée

Si après un temps long suivant l'arrêt de l'excitation, les pièges ne sont pas complètement vidés mais que l'énergie thermique apportée par la température ambiante n'est plus suffisante pour permettre l'émission de luminescence persistante, de la luminescence photo-stimulée (ou optically stimulated luminescence, OSL) peut être envisagée. La figure 2.4 présente un déclin de luminescence persistante auquel une stimulation optique supplémentaire est appliquée 10 minutes après l'arrêt de l'excitation. Après vidage thermique partiel d'un piège, une stimulation optique peut être appliquée afin de vider plus complètement ce piège ❶. Les charges ainsi dé-piégées peuvent alors se recombinaison sur le centre émetteur donnant lieu à de l'émission ❷. Les charges peuvent également se piéger sur des pièges déjà vidés ou même se redistribuer sur les pièges partiellement vidés ❸. Après arrêt de la stimulation optique, les charges ayant été redistribuées sur des pièges moins profonds donnent lieu à une augmentation de l'intensité de la luminescence persistante, qui est appelée la luminescence persistante photostimulée. Dans la majorité des cas, la longueur d'onde choisie est dans le proche

infrarouge et ce pour deux raisons. La première est que si l'on veut observer la luminescence photostimulée il faut utiliser une lumière suffisamment peu énergétique pour ne pas directement charger les pièges et conduire à la luminescence persistante classique. De plus, dans la plupart des cas cette méthode trouve des applications dans l'imagerie optique *in vivo* dans laquelle une longueur d'onde située dans une des fenêtres de transparence des tissus biologiques est requise. En effet cette méthode peut permettre une réactivation *in vivo* de la luminescence persistante lorsque la caméra n'est plus en mesure de détecter le signal des nano-sondes.

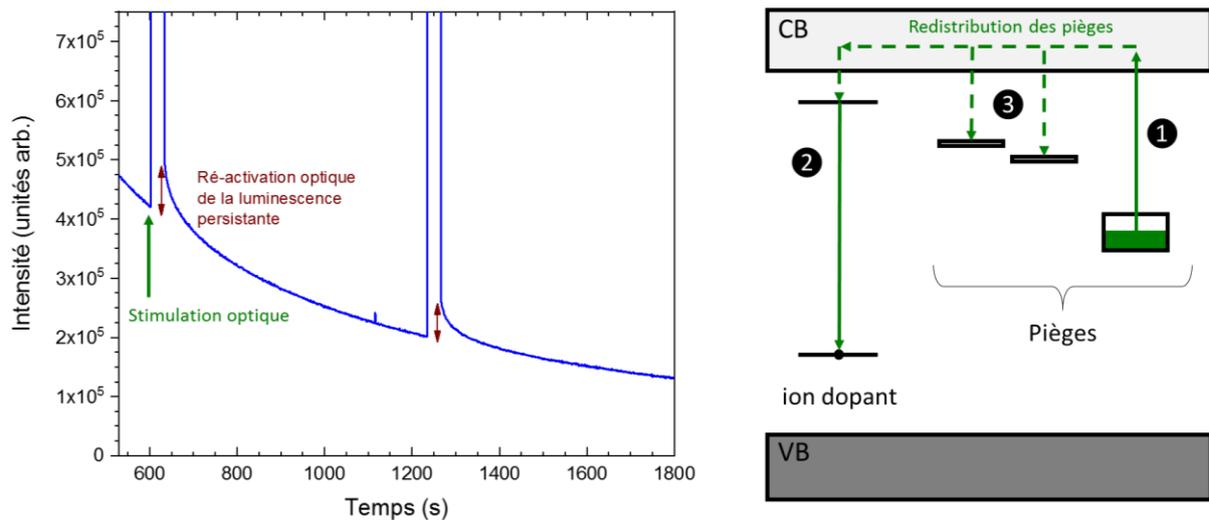


Figure 2.4 : Déclin de luminescence persistante où 2 stimulations optiques ont été réalisées avec la représentation schématique des mécanismes possibles après stimulation optique.

III.4) Combinaison OSL-TL

La photostimulation peut permettre de réactiver la luminescence persistante, comme le montre la figure 2.4 du paragraphe précédent. Par ailleurs, il peut être difficile de se rendre compte de l'effet de la photostimulation sur la population des pièges simplement en regardant l'évolution des déclin de luminescence persistante avec et sans OSL. Des études combinées de thermoluminescence et photostimulation peuvent être réalisées dans le but d'en savoir plus sur les vidages optiques et thermiques des pièges. Par exemple, en comparant les profils d'une thermoluminescence classique avec une thermoluminescence avec palier à une certaine température pour vider une partie des pièges et une thermoluminescence similaire en ajoutant une photostimulation après le palier en température, il est possible de visualiser la redistribution des charges sur les pièges.

IV. Résonance paramagnétique électronique

IV.1) Principe

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une spectroscopie sondant les transitions de spins électroniques. Elle permet alors l'étude d'espèces possédant des électrons à spin non apparié, tel les radicaux ou certains ions. Elle donne en particulier accès à des informations sur la nature, quantité et environnement de ces espèces. De par son importante sensibilité, de l'ordre du ppm, la RPE est une technique de choix pour l'étude des défauts dans les solides, notamment leur éventuelle création lors de l'excitation sous rayonnement des matériaux.

Dans le cas d'une espèce possédant un seul électron libre non apparié, et donc un spin électronique $S = 1/2$, son état fondamental est un état doublet $m_s = \pm 1/2$. L'application du champ magnétique de la RPE lève la dégénérescence entre les niveaux $m_s = 1/2$ et $m_s = -1/2$ et la différence en énergie entre ces niveaux est égale à $g_e \mu_B B_0$ où g_e est le facteur g de l'électron libre, μ_B le magnéton de Bohr et B_0 le champ magnétique appliqué. L'application de la fréquence micro-onde va pouvoir induire la transition dipolaire magnétique entre les deux niveaux m_s (règle de sélection $\Delta m_s = \pm 1$). C'est lorsque cette fréquence est absorbée qu'apparaît le signal RPE, qui est proportionnel à la dérivée de l'absorption.

La fréquence micro-onde appliquée peut varier selon la cavité utilisée. Deux types de cavités ont pu être utilisées au cours de ces travaux, des cavités bande X ($\approx 0,3 \text{ cm}^{-1}$) et une cavité bande Q ($\approx 1,2 \text{ cm}^{-1}$). Dans certains cas, les spectres RPE en bande X ont été mesurés à froid. Pour ce faire, un cryostat à hélium liquide a été utilisé.

IV.2) Cas du Cr^{3+} dans ZnGa_2O_4

On peut alors illustrer le principe de la spectroscopie RPE par l'étude de l'ion Cr^{3+} comme dopant dans la matrice spinelle ZnGa_2O_4 . Considérons un ion Cr^{3+} (d^3) dans un environnement octaédrique. Le champ cristallin trigonal lève la dégénérescence de l'état fondamental 4A_2 en deux doublets de Kramers $m_s = \pm 3/2$ et $m_s = \pm 1/2$. Lorsque le champ magnétique externe B_0 est appliqué, la dégénérescence de ces deux doublets est levée. Ensuite, lorsque la fréquence micro-onde appliquée correspond à la différence en énergie entre deux niveaux, en respectant la règle de sélection $\Delta m_s = \pm 1$, elle peut être absorbée, donnant lieu au signal RPE. Dans ce cas, il est possible de remarquer sur la représentation schématique (Figure 2.5) que le champ magnétique auquel la fréquence micro-onde est absorbée dépend également de l'éclatement à champ nul (2D). Cet éclatement à zéro champ provient du champ cristallin et du couplage spin orbite, il est donc bien dépendant de l'environnement de l'ion Cr^{3+} ici sondé. La RPE de l'ion Cr^{3+} est donc bien une méthode de choix pour l'étude de l'environnement de l'ion dopant chrome dans les gallates de zinc. On pourra ainsi s'en servir pour une estimation de la quantification des ions chrome dans les différents environnements et leur évolution lorsque des paramètres d'élaboration sont changés. Des simulations sont nécessaires pour ce type d'analyses poussées.

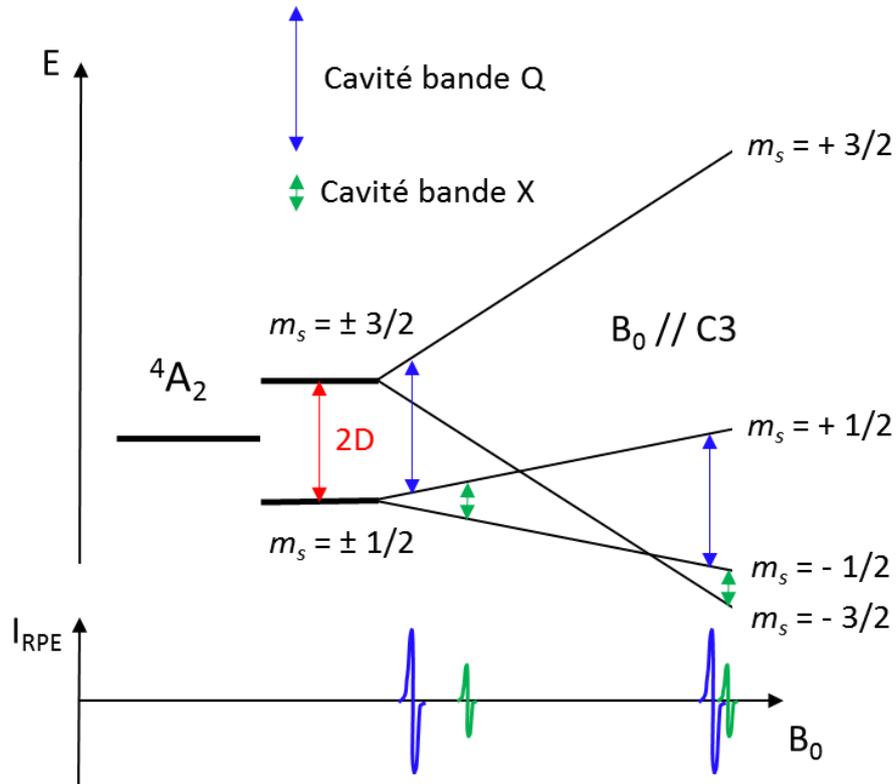


Figure 2.5 : Représentation schématique de l'éclatement des niveaux du niveau 4A_2 d'un ion d^3 en symétrie octaédrique sous l'effet du champ cristallin et d'un champ magnétique variable B_0 parallèle à l'axe C_3 . Les transitions magnétiques sont indiquées par des doubles flèches, en dessous le spectre RPE résultant est représenté. Cette figure est adaptée de Gourier *et al.*¹⁰

IV.3) Simulation des spectres

Les simulations des spectres RPE du Cr^{3+} dans $ZnGa_2O_4$ avaient préalablement été réalisées au laboratoire sur le matériau massif, donnant accès à une possible quantification des ions Cr^{3+} dans différents environnements.¹⁰ Dans la continuité de ces travaux, les matériaux élaborés au cours de cette thèse ont pu être étudiés de façon similaire. Pour réaliser ces simulations, le logiciel EasySpin sur MatLab a été utilisé. Dans les cas des gallates de zinc dopés Cr^{3+} et Ni^{2+} , l'hamiltonien suivant a été utilisé :

$$\hat{H} = \mu_B B^T g \hat{S} + h \hat{S}^T D \hat{S} \quad (1)$$

Cet hamiltonien se décompose en deux termes. Le premier est l'interaction Zeeman et le second, l'éclatement à champ nul. Dans notre cas, la présence de distorsions de symétrie modifie les éclatements des niveaux d'énergie et une composante axiale (D) et non-axiale (E) de l'éclatement à zéro champ ont été nécessaires pour la simulation. L'hamiltonien utilisé pour décrire les spectres RPE étudiés se présente alors sous la forme suivante :

$$H = \mu_B g_{//} B_Z S_Z + \mu_B g_{\perp} (B_x S_x + B_y S_y) + D \left(S_Z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (2)$$

Les paramètres modifiés lors d'une simulation sont en réalité les composantes du facteur g , $g_{//}$ et g_{\perp} ainsi que D et E/D . E/D représente alors la distorsion non axiale et est comprise entre 0 et 1/3. Les variations du facteur g dans les différentes composantes des simulations étant peu significatives, les variations des paramètres D et E/D sont particulièrement importantes pour l'identification des environnements du chrome.

IV.4) Excitation *in situ*

La RPE donnant des informations sur les espèces possédant des électrons à spin non apparié, cette technique devrait pouvoir donner des indications sur des éventuels changements d'état d'oxydation pouvant avoir lieu lorsqu'un échantillon est excité optiquement. Ce qui nous intéressera en particulier dans ce travail est de suivre les spectres RPE des échantillons pendant l'excitation optique et après arrêt de l'excitation. En effet, au cours de l'excitation, et donc lors de la charge de la luminescence persistante, une séparation de charges peut avoir lieu, conduisant au piégeage d'électrons et/ou trous. Au cours de cette charge, il peut alors y avoir changement d'état d'oxydation de l'ion excité voire la création / disparition d'une espèce possédant des propriétés RPE. Dans le cas des gallates de zinc dopés chrome micrométriques aussi nommés massifs, aucune variation de spectre RPE n'a pu être observée, traduisant l'absence de changement d'état d'oxydation du chrome. L'hypothèse d'un piégeage à la fois d'un trou et d'un électron lors de la charge a alors été proposée.^{9,10} Pour l'excitation optique *in situ*, une cavité bande X possédant une fenêtre optique a été utilisée (figure 2.6).

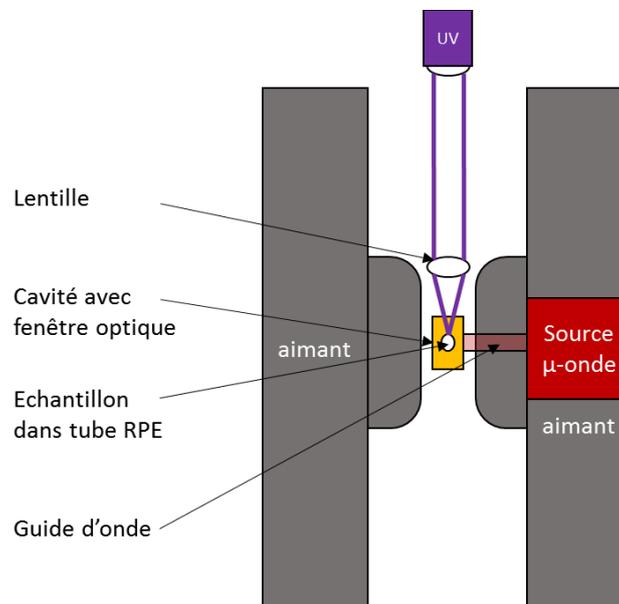


Figure 2.6 : Représentation schématique du montage utilisé lors des mesures de RPE avec excitation optique *in situ*.

Conclusions :

A l'aide des outils à disposition au laboratoire et chez des partenaires du projet, une grande quantité d'information sur les propriétés structurales, optiques et magnétiques peut être disponible. Cependant, il a été nécessaire d'améliorer ou de développer les outils disponibles au laboratoire.

Ne disposant pas d'outils de mesures calibrés en intensité, il est difficile d'obtenir des comparaisons fiables entre différents échantillons, notamment dans le cas des vitrocéramiques où les échantillons étudiés sont sous forme de solides transparents de taille et forme aléatoires. Pour cela, des portes échantillons à volume et surface d'échantillon constants ont été utilisés, en prenant garde à insérer la même masse d'échantillon. De plus, les résultats ont été comparés à des mesures calibrées en radiance effectuées lors d'un stage au Japon en début de doctorat.

Dans le but de connaître l'efficacité des longueurs d'onde susceptibles de charger la luminescence persistante d'un matériau, un nouveau système a été mis en place au laboratoire. Il s'agit d'une lampe blanche intense combinée à un monochromateur pouvant envoyer l'excitation dans le cryostat ou sur un porte échantillon pouvant être chauffé afin de vider les pièges une fois la mesure terminée. La capacité de charges des composés est très importante pour les applications visées.

Enfin, l'étude des spectres RPE avec ou sans excitation est primordiale pour obtenir des informations sur le mécanisme de piégeage des charges. Il était préalablement difficile de pouvoir irradier *in situ* nos matériaux puisqu'il est impossible en RPE de manipuler des objets métalliques proche des aimants lors d'une mesure. L'excitation *in situ* n'était alors pas possible à cause de la trop grosse perte d'intensité avant l'arrivée de l'irradiation sur l'échantillon. Un système combinant une LED UV de forte puissance et un jeu de lentilles montées sur support non métallique a alors été développé pour pouvoir efficacement exciter les matériaux *in situ*.

Bibliographie :

1. Smet, P. F., Van den Eeckhout, K., De Clercq, O. Q. & Poelman, D. Persistent Phosphors. in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **48**, 1–108 (Elsevier, 2015).
2. Van den Eeckhout, K., Smet, P. F. & Poelman, D. Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials* **3**, 2536–2566 (2010).
3. Van den Eeckhout, K., Poelman, D. & Smet, P. Persistent Luminescence in Non-Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials* **6**, 2789–2818 (2013).
4. Xu, J. & Tanabe, S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective. *Journal of Luminescence* **205**, 581–620 (2019).
5. van Gorkom, G. G. P., Henning, J. C. M. & van Staple, R. P. Optical Spectra of Cr³⁺ Pairs in the Spinel Zn Ga₂O₄. *Phys. Rev. B* **8**, 955–973 (1973).
6. Dhak, P., Gayen, U. K., Mishra, S., Pramanik, P. & Roy, A. Optical emission spectra of chromium doped nanocrystalline zinc gallate. *Journal of Applied Physics* **106**, 063721 (2009).
7. Poort, S. H. M., Blokpoel, W. P. & Blasse, G. Luminescence of Eu²⁺ in barium and strontium aluminate and gallate. *Chemistry of Materials* **7**, 1547–1551 (1995).
8. Bessière, A. *et al.* ZnGa₂O₄:Cr³⁺: a new red long-lasting phosphor with high brightness. *Opt. Express* **19**, 10131 (2011).
9. Bessière, A. *et al.* Storage of Visible Light for Long-Lasting Phosphorescence in Chromium-Doped Zinc Gallate. *Chemistry of Materials* **26**, 1365–1373 (2014).
10. Gourier, D. *et al.* Origin of the visible light induced persistent luminescence of Cr³⁺-doped zinc gallate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75**, 826–837 (2014).
11. Maldiney, T. *et al.* The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nature Materials* **13**, 418–426 (2014).
12. Viana, B. *et al.* Long term in vivo imaging with Cr³⁺ doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence. *Journal of Luminescence* **170**, 879–887 (2016).
13. Randall, J. T. & Wilkins, M. H. F. Phosphorescence and electron traps - I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **184**, 365–389 (1945).
14. J. T. Randall & Wilkins, M. H. F. Phosphorescence and electron traps II. The interpretation of long-period phosphorescence. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **184**, 390–407 (1945).
15. Urbach, F. Zur lumineszenz der Alkalihalogenide. *Wiener Ber. Ila* 363 (1930).
16. Brylew, K., Drozdowski, W., Wojtowicz, A. J., Kamada, K. & Yoshikawa, A. Studies of low temperature thermoluminescence of GAGG:Ce and LuAG:Pr scintillator crystals using the T_{max}-T_{stop} method. *Journal of Luminescence* **154**, 452–457 (2014).

CHAPITRE III

Matériaux transparents à luminescence persistante dans le visible,
étude de composés aluminates

Sommaire :

Sommaire :	50
Introduction	51
<u>I. Etat de l'art sur les aluminates à propriétés de luminescence persistante</u>	53
<u>IV.1) Propriétés des aluminates dopés Eu^{2+}</u>	53
<u>II. Elaboration et caractérisations structurales des matériaux étudiés</u>	53
<u>II.1) Elaboration des monocristaux</u>	53
<u>II.2) Elaboration de $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ de forme allotropique hexagonale par vitrification suivie de céramisation complète</u>	54
<u>II.3) Structure des matériaux</u>	55
<u>III. Etude des monocristaux</u>	56
<u>III.1) Intérêt des monocristaux</u>	56
<u>III.2) Etudes des propriétés de luminescence persistante</u>	57
<u>III.2.1) Observation de la luminescence persistante dans les monocristaux d'aluminates</u>	57
<u>III.2.2) Etude du photochromisme du monocristal $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$</u>	58
<u>III.2.3) Performances des monocristaux</u>	59
<u>III.2.4) Etude de l'effet de volume sur l'activation et l'émission de luminescence persistante</u> 60	
<u>III.3) Thermoluminescence des monocristaux, cas idéal pour l'étude des pièges</u>	61
<u>III.3.1) Thermoluminescence des monocristaux</u>	61
<u>III.3.2) Thermoluminescence et cinétiques de luminescence persistante pour $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$</u>	62
<u>IV. Etude des composés $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$</u>	64
<u>IV.1) Photoluminescence</u>	64
<u>IV.2) Luminescence persistante</u>	66
<u>IV.3) Evolution du mécanisme avec la composition</u>	69
<u>IV.4) Changement de co-dopant, vers une amélioration des propriétés ?</u>	74
Conclusions	77
Points clefs :	78
Bibliographie:	79

Introduction

La conception de matériaux de nouvelle génération pour l'éclairage est un moteur au développement et à l'étude des matériaux à luminescence persistante. En effet, ces matériaux sont capables de stocker de l'énergie optique, en particulier de l'UV, pour émettre de la lumière pendant plusieurs heures après arrêt de l'excitation. Les applications principales sont de la visualisation mais couvre aussi les domaines de la signalisation, de l'horlogerie ou encore de l'imagerie optique *in vivo* (cf. chapitre I). De nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur ce sujet après la découverte par Matsuzawa *et al.* de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$.¹ Ce matériau émettant dans le vert, ainsi que le $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ émettant dans le bleu, présentent des propriétés de luminescence persistante remarquables. Ils ont été élaborés par différentes voies^{2,3} et ont été largement étudiés⁴⁻¹² comme matériau modèle pour l'étude des propriétés de luminescence persistante.

Depuis lors, de nombreux matériaux ont été élaborés par différentes méthodes et étudiés pour diverses applications de leur luminescence persistante. Les articles de revues permettent d'avoir une vision du nombre de matériaux développés depuis.¹³⁻¹⁶ Du fait de leurs remarquables propriétés certains matériaux ont été étudiés à l'IRCP. On peut notamment citer les matériaux de la famille des grenats ($\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Cr}^{3+}$, $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Cr}^{3+}$) pour leur possibilité d'être excités à 450 nm, des niobates et titanates type pérovskite ($\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$) ou encore des gallates de type spinelles ($\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Zn}_{1.1}\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) pour leur émission dans le rouge profond.¹⁷⁻²² Cependant, pour la plupart des matériaux à luminescence persistante, une excitation dans l'UV est nécessaire à l'activation de la luminescence persistante. Cet obstacle est un réel frein au développement de matériaux à luminescence persistante efficaces pour l'éclairage au regard des sources d'excitation disponibles. Dans le passé, de nombreuses sources (tubes fluorescents contenant des vapeurs de Hg) avaient une composante UV importante. Et, lors de la charge par le soleil, possédant une grande partie de son spectre dans le visible, une grande quantité de l'énergie optique disponible était donc perdue. Ceci est encore plus notable lorsque les matériaux sont chargés par les dispositifs d'éclairages actuels, les LEDs blanches, qui possèdent la majeure partie de leur émission dans le visible. Les nouveaux matériaux doivent donc pouvoir être chargés par le visible.

Dans les applications actuelles des matériaux à luminescence persistante, telles la signalisation ou la décoration, les luminophores persistants sont utilisés sous forme de poudre incorporée dans des laques ou résines. Les motifs imprimés avec ces laques ou résines contenant la poudre de matériaux à luminescence persistante peuvent alors être vu ou même lu dans l'obscurité après plusieurs heures. Par contre, les matériaux à luminescence persistante utilisés actuellement, du fait de leur trop faible intensité, ne permettent pas leur utilisation comme source de lumière. En effet, seules des applications de signalisation et marquage émergent à l'heure actuelle.^{23,24} La conception de luminophores persistants transparents pourrait être une stratégie efficace pour rehausser l'intensité, permettant une excitation et une émission en volume.¹⁷ Du fait de l'amélioration des propriétés de luminescence persistante avec le volume du matériau transparent, comme démontré au Japon par Xu *et al.*, on peut alors décrire cela par un effet de volume.¹⁸ De plus la lecture à travers ces matériaux pourrait être possible, ce qui correspond à une utilisation comme écran type « rétro éclairage ». ²⁵ Du fait de leurs avantages notables comparés aux encres persistantes, les luminophores persistants inorganiques transparents pourraient être d'une utilité majeure pour les dispositifs d'éclairage, certes à un coût plus élevé.

Enfin, la luminescence persistante des matériaux disponibles actuellement provient de l'émission d'un seul ion dopant, ce qui correspond à une émission persistante dans une seule couleur, le bleu, le vert, le jaune ou plus rarement le rouge. Pour de l'éclairage nocturne, dans le cas idéal, de l'émission persistante blanche est recherchée pour le confort des yeux.

Dans le milieu des LED, la lumière blanche est communément obtenue par combinaison d'une LED bleue et d'un luminophore jaune. Le système particulièrement utilisé est l'association de GaN donnant l'émission bleue et du YAG :Ce³⁺ avec une émission couvrant une large gamme (550 – 650 nm).^{26,27} Une stratégie similaire, visant à utiliser une large émission persistante ou plusieurs centres persistants pourrait être prometteuse pour obtenir une luminescence persistante blanche.

Plusieurs matériaux à luminescence persistante récemment développés présentent une ou deux des caractéristiques listées ci-dessus, en particulier certains grenats transparents possèdent d'excellentes propriétés de luminescence persistantes et peuvent être excités dans le domaine du visible.^{17,18} Le travail de ce chapitre a été motivé par la recherche de matériaux adaptés aux applications extérieures (dites «outdoor»). Les matériaux persistants présentés seront donc transparents, émettent de la luminescence persistante dans le visible et peuvent être chargés par la lumière ambiante. Dans un premier temps, des monocristaux d'aluminates dopés terres-rares ont été étudiés. Ces matériaux, en plus de leur transparence, présentent l'avantage d'avoir des propriétés de luminescence persistante remarquables. Enfin, des travaux récents ont montré la possibilité d'élaborer des aluminates de strontium dans le polymorphe hexagonal possédant des propriétés de luminescence persistante prometteuses.²⁸ Des nouveaux composés aluminosilicates dans le polymorphe hexagonal, élaborés sous forme de céramiques transparentes sont présentés dans ce chapitre. L'origine et la performance de leurs propriétés de luminescence blanche sont discutées.

I. Etat de l'art sur les aluminates à propriétés de luminescence persistante

IV.1) Propriétés des aluminates dopés Eu^{2+}

Comme nous avons pu le décrire dans le chapitre I, section II.3), les aluminates de strontium dopés aux ions Eu^{2+} et Dy^{3+} sont les matériaux de référence pour l'émission de luminescence persistante verte et les aluminates de calcium dopés aux ions Eu^{2+} et Nd^{3+} sont les luminophores persistants de référence dans le bleu. Les aluminates de calcium sont de structure monoclinique dans leur forme cristallographique stable à basse température.²⁹ Le polymorphe hexagonal est la forme cristallographique stable au-dessus de 650 °C. Dans le polymorphe monoclinique, il existe deux sites cristallographiques du strontium différents. Les ions Eu^{2+} et Sr^{2+} ayant des rayons ioniques similaires (1,20 Å et 1,21 Å respectivement),³⁰ les ions dopants Eu^{2+} iront dans les deux sites strontium. L'ion Dy^{3+} (0,97 Å)³⁰ pourra également s'insérer dans les sites strontium. Deux bandes d'émissions de l'ion europium sont reportées, observables seulement à basses températures.³¹⁻³³ Les premiers travaux associent ces deux bandes d'émission aux ions Eu^{2+} situés dans les deux sites cristallographiques différents. Cependant cette théorie a pu être remise en question tant les deux sites cristallographiques du strontium sont proches.⁷

L'aluminate de calcium cristallise également dans une structure monoclinique dans laquelle il existe 3 sites cristallographiques pour le calcium.³⁴ Deux sites sont relativement proches avec une coordinance de 6 alors que le dernier a une coordinance de 9. L'émission de l'ion Eu^{2+} dans les trois différents sites a pu être mise en avant à basse température.^{26,35,36}

I.2) Matériaux aluminates/silicates, vers une possible amélioration des propriétés ?

Récemment, Shinozaki *et al.*²⁸ ont reporté l'élaboration de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ dans le polymorphe hexagonal stable à haute température en passant par l'élaboration et la cristallisation d'un verre. A la suite des premières caractérisations optiques réalisées, ce nouveau matériau semble posséder des propriétés de luminescence persistante très prometteuses. Une exaltation de la décroissance de la luminescence persistante et une augmentation de l'excitation de la photoluminescence dans le visible avaient notamment été reportées.

L'année suivante, Fernández-Carrión *et al.*³⁷ utilisaient la même méthode pour élaborer des céramiques transparentes de $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($0,2 \leq x \leq 0,5$) aux propriétés de photoluminescence différentes en fonction de la composition.

L'étude des composés $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ s'est alors révélée intéressante pour obtenir des matériaux transparents possédant des propriétés de luminescence persistante accordables en jouant sur la composition.

II. Elaboration et caractérisations structurales des matériaux étudiés

II.1) Elaboration des monocristaux

Les monocristaux analysés dans ce chapitre sont des aluminates de calcium (CaAl_2O_4) et des aluminates de strontium (SrAl_2O_4). Afin de présenter des propriétés de luminescence persistante, les composés sont co-dopés, $\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ pour l'aluminate de calcium et $\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ pour l'aluminate de strontium. L'ion Eu^{2+} est dans les deux cas l'ion émetteur alors que l'ion de terre rare trivalent joue un rôle dans le piégeage des charges. Les monocristaux, qui ont été élaborés par tirage Czochralski, nous ont été fournis par D. Rytz (Brevator Sàrl), que nous remercions vivement.

II.2) Elaboration de $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ de forme allotropique hexagonale par vitrification suivie de céramisation complète

Les céramiques $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ (h-SASO x avec $0,1 \leq x \leq 0,5$), cristallisant dans le polymorphe hexagonal, ont été obtenues par cristallisation complète du verre. Les verres précurseurs, de même composition nominale que les céramiques, ont été obtenus à l'aide d'un système de chauffage par double laser CO_2 couplé à un lévitateur aérodynamique. Cette technique, non conventionnelle développée au CEMHTI à Orléans, possède les avantages (i) de pouvoir chauffer à de très hautes températures (jusqu'à $3000\text{ }^\circ\text{C}$), (ii) de permettre un « quenching » thermique très rapide (pas d'inertie thermique du four), (iii) d'être une méthode sans contact échantillon-creuset et (iv) de pouvoir changer l'atmosphère en changeant le gaz utilisé pour la lévitation. Un schéma explicatif (figure 3.1) montre le principe de fonctionnement de ce système. Les échantillons ont été réalisés en partenariat avec l'équipe de Mathieu Allix au laboratoire CEMHTI à Orléans. Plus de détails sur l'élaboration de ces matériaux et sur les caractérisations structurales peuvent être trouvés dans l'article pionnier d'Alberto José Fernández-Carrión et dans la thèse de Charlotte Monteiro.³⁷ Les poudres des précurseurs SrCO_3 (99,9%, Strem Chemicals), Al_2O_3 (99,98%, Alfa Aesar), SiO_2 (99,999%, Strem Chemicals), Eu_2O_3 (99,99%, Sigma Aldrich) et Dy_2O_3 (99,99%, Alfa Aesar) ont d'abord été pesées en quantités stœchiométriques puis mélangées dans un mortier en agate avec de l'éthanol absolu avant d'être pressées en pastille et placées sur le bec métallique. Les températures utilisées pour la fonte du verre étaient comprises entre $1700\text{ }^\circ\text{C}$ et $1900\text{ }^\circ\text{C}$ en fonction de la composition (la température de vitrification baissant avec l'augmentation du taux de silice). Le tableau en annexe (annexe A.3.1) liste les échantillons obtenus à l'aide de cette méthode.

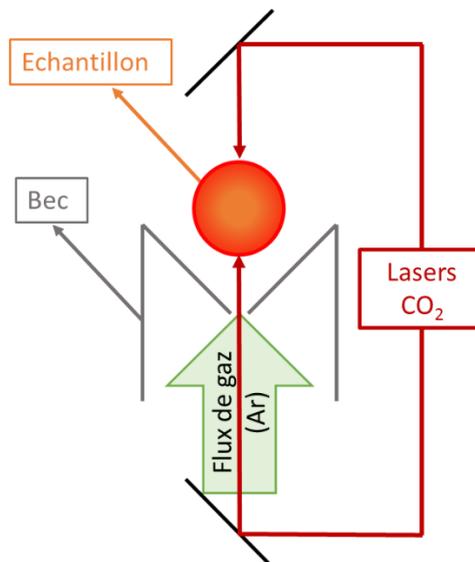


Figure 3.1: Schéma représentatif du chauffage par lasers couplés au lévitateur aérodynamique.

Le verre $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ n'a pu être préparé par cette méthode, cristallisant systématiquement lors de l'étape de « quenching ». Le polymorphe hexagonal de ce composé n'a pas pu être étudié car difficile à obtenir. De même, il s'avère que la présence d'impuretés, ici ions dopants, aide à la vitrification lors de l'étape de « quenching », les compositions mono-dopées (soit en Eu^{2+} soit en Dy^{3+}) n'ont pu être obtenues qu'à partir de $x = 0,2$.

Les verres obtenus ont ensuite été cristallisés à 975 °C dans un four classique sous atmosphère réductrice afin d'obtenir un dopage en europium divalent.

II.3) Structure des matériaux

La figure 3.2, représentant les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons, permet d'identifier les phases cristallines obtenues. L'échantillon de composition $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ cristallise lors du refroidissement dû à la vitesse de refroidissement trop faible. Le composé obtenu est pur et de phase cristalline monoclinique (PDF 01-076-7488). Pour les composés à $x > 0$, le polymorphe hexagonal $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ pur est observé. La structure évolue le long de la solution solide, comme démontré précédemment (ICSD 259261, 259262 et 259263).³⁷ Aucune trace de composé monoclinique ne peut être trouvée dans ces composés. Un décalage des pics de diffraction vers les plus grands angles est observé le long de la solution solide, ce qui peut être expliqué par la substitution de Al^{3+} (0,39 Å) par un cation plus petit Si^{4+} (0,26 Å) et la formation des lacunes de Sr^{2+} .³⁰ L'évolution des structures cristallines est représentée par les représentations des différentes mailles cristallines sur la figure 3.3. Enfin, il est à noter l'absence de phase amorphe observée par DRX (et confirmée par microscopie électronique), confirmant ainsi la cristallisation complète à partir du verre.

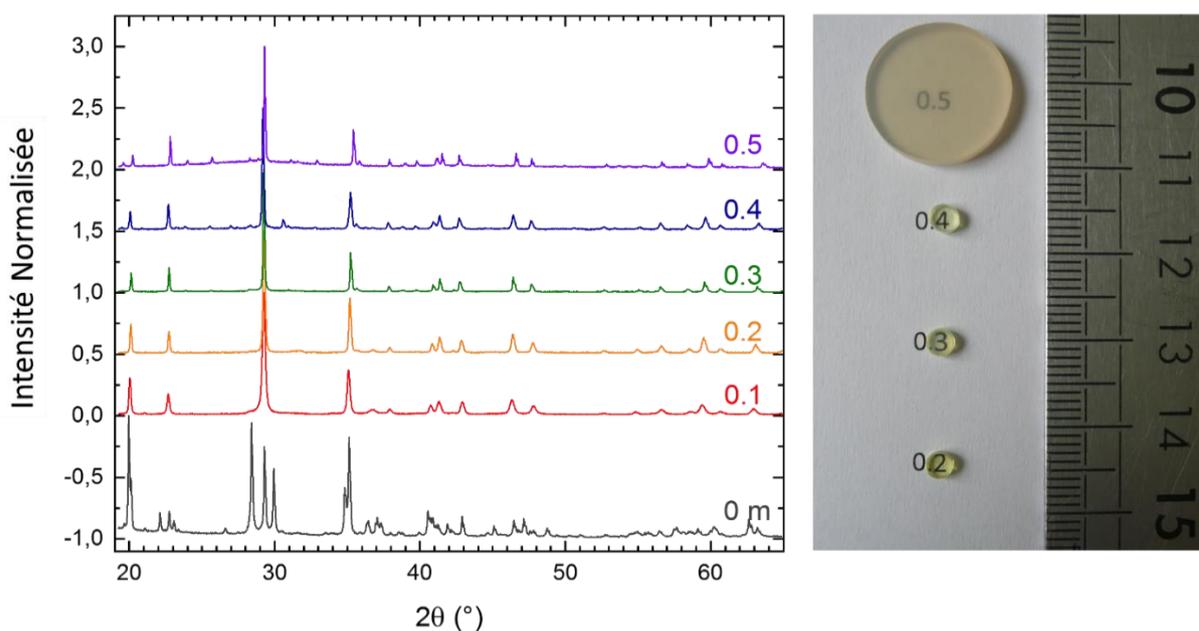


Figure 3.2 : Diagramme de diffraction des rayons X des céramiques $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ élaborées par cristallisation complète du verre. L'échantillon $x = 0$ correspond au polymorphe monoclinique alors que les échantillons à $x \geq 0,1$ cristallisent dans le système hexagonal. Les photographies des céramiques transparentes sont exposées sur la partie droite de la figure. L'échelle sur la droite est en cm.

Les photographies des échantillons (cf. figure 3.2) montrent bien leur haute transparence dans le visible. Notons que la céramique transparente avec $x = 0,1$ n'a pu être élaborée sans l'apparition de fissures limitant cette transparence. Enfin, étant donné que la température permettant la vitrification baisse avec le taux de Si, il a été possible d'obtenir le verre de composition $\text{Sr}_{0.75}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ dans un four commercial classique, dans lequel la taille de l'échantillon n'est limitée que par la taille

du creuset. Dans notre cas, après cristallisation, une pièce de taille centimétrique est obtenue. Cette possibilité est d'un grand intérêt, ouvrant la porte au développement de matériaux transparents à luminescence persistante de grande échelle.

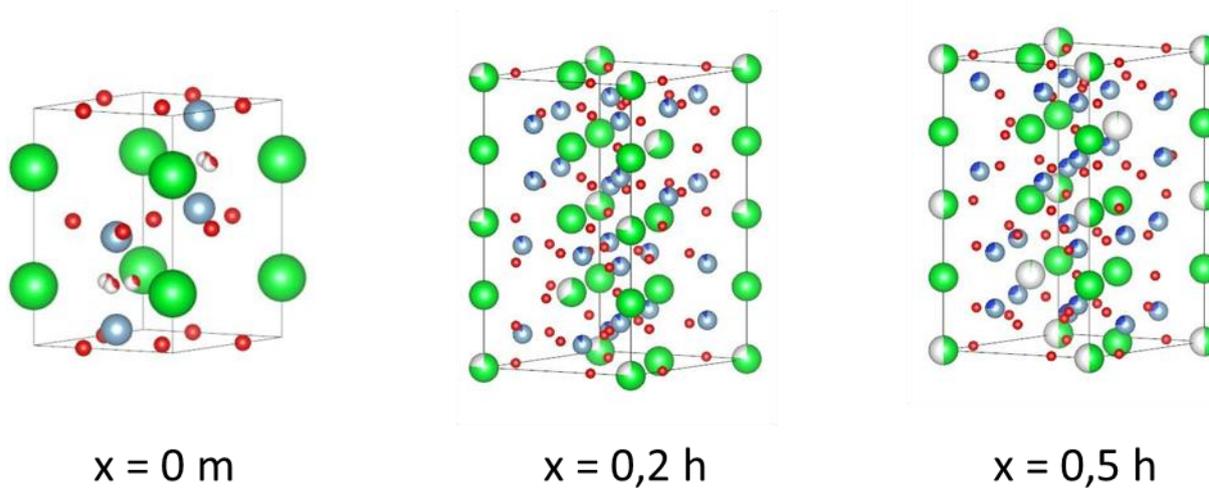


Figure 3.3 : Représentation des mailles cristallines des échantillons SrAl_2O_4 monoclinique, $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$ et $\text{Sr}_{0.75}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4$ hexagonaux. Les atomes d'oxygène, de strontium, d'aluminium et de silicium sont représentés en rouge, vert, bleu clair et bleu foncé respectivement. Les lacunes sont représentées en blanc.

III. Etude des monocristaux

III.1) Intérêt des monocristaux

Les monocristaux sont connus pour leur grande qualité cristalline. Cette qualité cristalline, limitant les distorsions structurales et le rapport surface / volume, permet de réduire le nombre de défauts pouvant annihiler la luminescence et donc fortement diminuer les propriétés optiques. Les cristaux sont particulièrement importants dans les domaines des lasers et des scintillateurs. Dans le cas des matériaux à luminescence persistante, une optimisation des défauts est recherchée. En effet, un matériau ne présentant pas de défauts pièges n'aura pas de propriétés de luminescence persistante. Par ailleurs, la présence de défauts structuraux parasites peut diminuer drastiquement les propriétés de luminescence persistante en créant des pièges non optimaux où en accroissant le « quenching ». Dans le cas des aluminates, l'étude des monocristaux peut donc être particulièrement intéressante pour l'étude des pièges et des mécanismes de piégeage et dé-piégeage. Ce travail fait l'objet de l'ANR PERSIST débutée en Janvier 2019.

De plus, la transparence des monocristaux les rend intéressants pour l'étude des effets de volume sur l'excitation de la luminescence persistante ainsi que sur sa perception. En effet, lorsque des matériaux pulvérulents sont excités, seule la surface est chargée et émet de la luminescence persistante, ce qui correspond à une perte d'énergie par rapport au volume total des matériaux. Avec des matériaux transparents il doit être possible de récupérer un maximum de l'énergie disponible pour la charge. Une étude de l'effet de volume pourra alors être dressée, en comparant les profils et les temps de charge et de décharge de luminescence persistante de monocristaux d'aluminate de strontium de volumes différents issus d'une même boule (cf. partie III.2.4) de ce chapitre).

III.2) Etudes des propriétés de luminescence persistante

III.2.1) Observation de la luminescence persistante dans les monocristaux d'aluminates

Les photographies des monocristaux étudiés (figure 3.4) montrent ces échantillons avant et après excitation. Dans le cas des aluminates de strontium, trois échantillons sont présentés. Ils proviennent tous les trois d'une même boule, sont de forme cylindrique avec une même surface de base mais des hauteurs différentes (0,9, 2,41 et 5,0 mm) dans le but de visualiser l'effet de volume. On peut également remarquer leur grande transparence. Après excitation, ici simple exposition à la lumière ambiante de la pièce, les échantillons présentent une très intense luminescence persistante permettant de lire du texte en dessous mais également sur les côtés. Sur la photographie on peut également deviner une intensité de luminescence persistante plus intense pour le matériau possédant la hauteur la plus importante (5,0 mm). Il est pour l'instant difficile de conclure sur l'effet du volume car le contour du cylindre n'est pas poli. Cette texturation permet un phénomène de guide d'onde qui va permettre d'extraire plus facilement la lumière sur les côtés, d'où l'observation d'une luminescence persistante plus importante pour l'échantillon avec la plus grande hauteur.

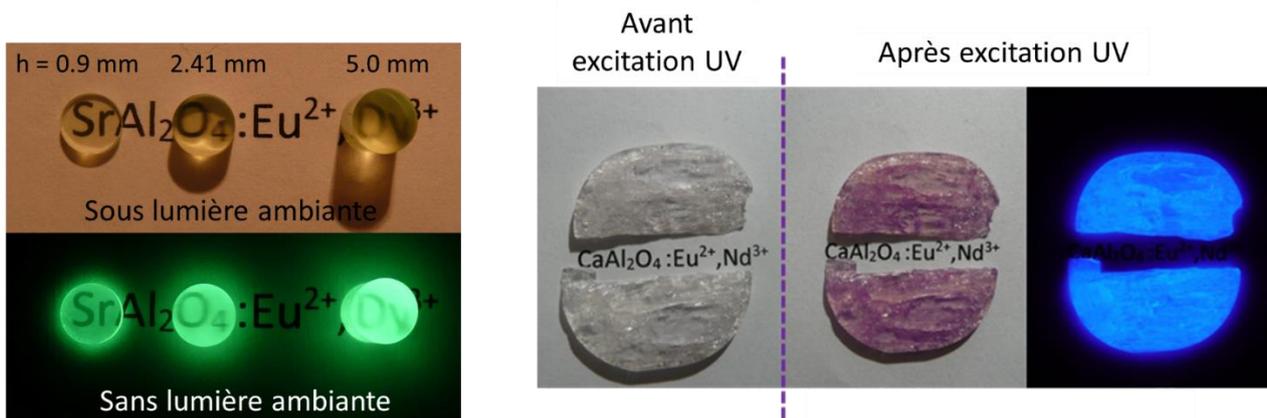


Figure 3.4 : Photos des échantillons monocristallins sous lumière ambiante et dans le noir. Les monocristaux SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ n'ont pas subi d'excitation supplémentaire à l'exposition à la lumière ambiante. Les monocristaux d'aluminates de calcium ont été chargés à l'aide d'un lampe UV ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$).

L'aluminate de calcium CaAl₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ quant à lui est très fissuré mais présente quelques zones transparentes qui restent disponibles pour une étude plus poussée. Après excitation par une lampe UV, on peut remarquer une coloration violette de l'échantillon, pouvant rappeler la couleur du Nd³⁺ (dans les cristaux Nd YAG par exemple). De plus, cette coloration s'estompe avec le temps. On peut cependant se poser la question sur l'évolution de l'état d'oxydation des dopants dans les échantillons avant et après excitation. Parallèlement à cette coloration, une émission de luminescence persistante est également observable une fois la lumière coupée. L'émission persistante est dans le bleu, comme rapporté dans la littérature pour les poudres de même composition. Bien qu'il soit difficile de l'observer sur la photographie, la luminescence persistante est également très intense et il est également possible de voir ou lire à proximité du cristal. Pour aller plus loin dans l'étude de ces cristaux,

nous présentons dans la suite une brève étude de leurs propriétés optiques. Ce volet se poursuivra dans le cadre de l'ANR PERSIST dans les prochaines années.

III.2.2) Etude du photochromisme du monocristal $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$

Les spectres d'absorption enregistrés en mode transmission de l'échantillon $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ avant et après excitation sous UV sont présentés sur la figure 3.5. Avant excitation, l'échantillon ne présente pas de pic d'absorption dans le visible, en accord avec l'aspect transparent du cristal. Deux pics d'absorption sont présents dans l'UV, à 250 nm et 320 nm attribués à Eu^{2+} .^{35,38} Après excitation, une nouvelle contribution apparaît sur le spectre d'absorption. Cette absorption semble être composée de deux contributions sous forme de bandes larges autour de 460 et 520 nm. Le spectre d'absorption présente alors un minimum dans le violet et le rouge, en accord avec la coloration rose observée. L'apparition de cette bande d'absorption peut être caractéristique d'un changement d'état d'oxydation ou d'une bande de transfert de charge. Cette coloration a pu être constatée sur une céramique de même composition par Ueda *et al.*³⁹ Après avoir remarqué l'apparition de cette bande seulement dans l'échantillon co-dopé, ils ont pu attribuer ce photochromisme au piégeage d'électrons provenant de la photo-oxydation des ions Eu^{2+} par un ion Nd^{3+} . Par ailleurs, les pics d'absorption dans l'UV ont sensiblement diminué en intensité. Nous remarquons également que le cristal perd sa coloration avec le temps. L'absorption en fonction du temps a donc été étudiée à 550 nm et est présentée figure 3.5 (b). La longueur d'onde 550 nm a été choisie afin de ne pas perturber la mesure par l'émission de luminescence persistante de l'échantillon. L'absorption de l'échantillon à 550 nm baisse en fonction du temps, rappelant l'allure de l'émission de luminescence persistante. Cette observation est cohérente avec l'hypothèse de l'origine du photochromisme proposée par Ueda *et al.*³⁹ Nous souhaiterons dans le futur dans le cadre de l'ANR PERSIST étudier ces phénomènes qui n'ont pas pu être caractérisés complètement par manque de temps dans le cadre de ce travail de thèse.

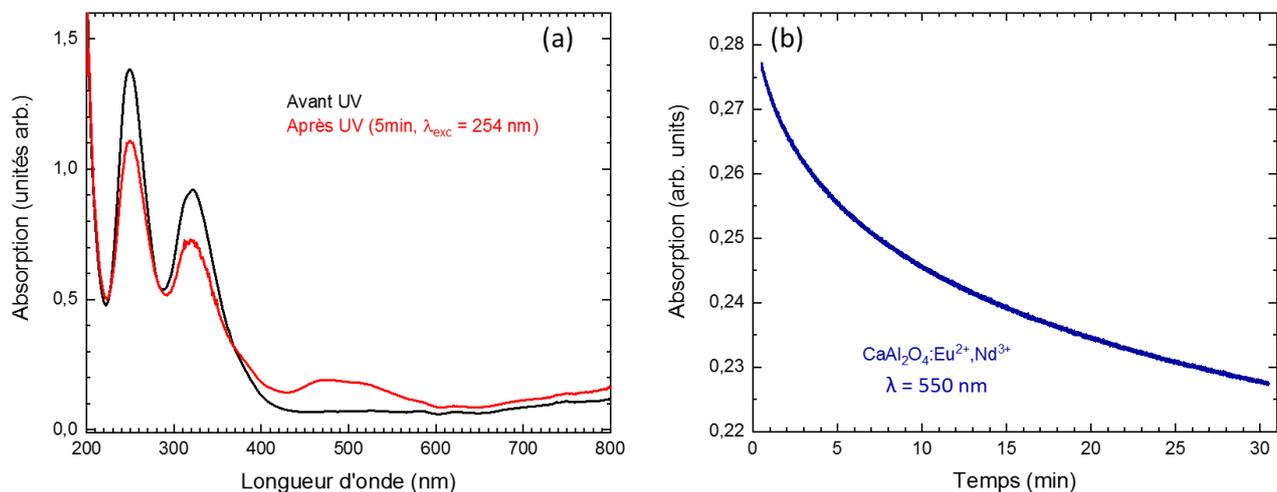


Figure 3.5 : (a) Spectres d'absorptions de $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ monocristallin avant et après irradiation UV ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm). (b) évolution dans le temps de l'absorption à 550 nm de l'échantillon après excitation UV.

III.2.3) Performances des monocristaux

Après avoir observé à l'œil les excellentes propriétés de luminescence persistante des monocristaux, leurs spectres et leurs cinétiques de luminescence persistante ont été étudiés après excitation dans l'UV. Le spectre de luminescence persistante de l'aluminate de strontium (Figure 3.6 (a)) est constitué d'une bande large centrée à 520 nm, en accord avec la couleur verte/jaune de luminescence persistante observée à l'œil. Cette bande large, provenant de l'émission de l'ion $\text{Eu}^{2+} : 4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$, a largement été rapportée par le passé.^{1,40,41} C'est la même transition qui est responsable de l'émission persistante centrée à 440 nm dans le cas de l'aluminate de calcium $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ donnant l'émission persistante bleue observée à l'œil.⁴² La différence de position spectrale de l'émission de l'euporium divalent dans les deux matrices provient d'une différence d'environnement de l'ion émetteur.^{31,35,36} Afin d'obtenir l'information sur les intensités relatives des émissions de luminescence persistante, les mesures ont été réalisées en plaçant les monocristaux, d'épaisseurs similaires, sous des masques. Les déclin de luminescence persistante des deux monocristaux ont alors pu être comparés. Il apparaît que l'aluminate de calcium a une intensité de luminescence persistante plus intense que l'aluminate de strontium. Cependant, il est difficile de comparer rigoureusement les deux intensités à cause de la présence de microfissures dans l'aluminate de calcium. Ces microfissures, en plus de compromettre la transparence, peuvent jouer le rôle de centres diffusant de la lumière. Ces paramètres étant compliqués à prendre en compte, la différence en intensité de luminescence persistante de ces deux échantillons est difficile à interpréter à ce stade. Par contre, les pentes des déclin peuvent être comparées. La décroissance de 2 décades de l'intensité maximale se fait en 10 heures pour l'aluminate de calcium alors qu'elle se fait en environ 2 heures avec les mêmes conditions expérimentales (fentes, durée et longueur d'onde d'excitation...) pour l'aluminate de strontium. L'aluminate de calcium possède d'ailleurs une pente de décroissance de luminescence persistante plus douce que l'aluminate de strontium de référence de Matsuzawa qui présente une décroissance de 2 décades en environ 5 heures.¹ Suite à ces mesures, les difficultés pour comparer deux matériaux à luminescence persistante sont notées. Bien sûr, la longueur d'onde et la durée d'excitation sont importantes. A cela s'ajoute les conditions d'observation de la luminescence persistante.

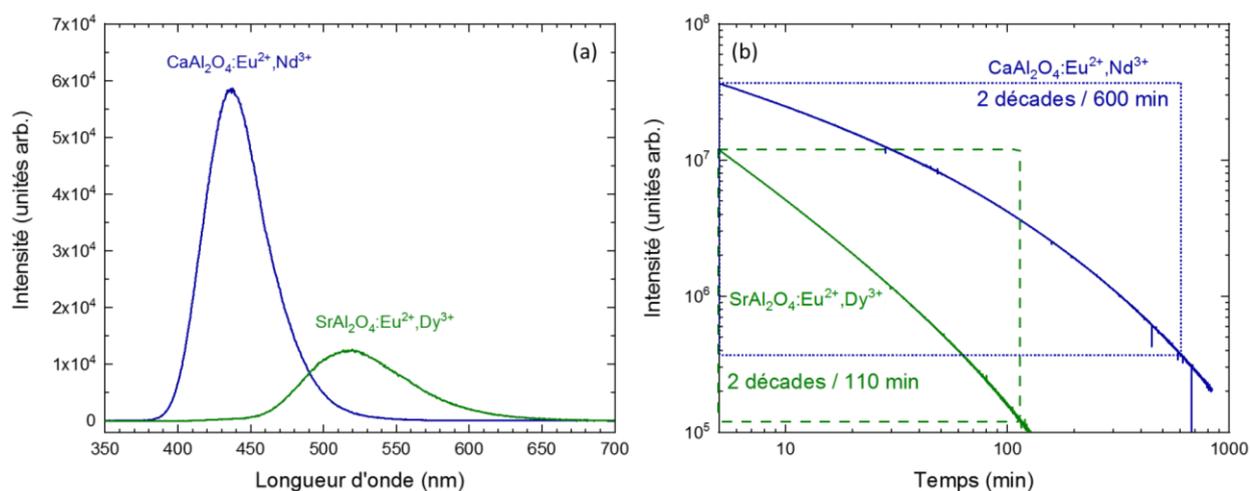


Figure 3.6 : (a) Spectres de luminescence persistante des aluminates monocristallins. (b) Déclin de luminescence persistante de ces échantillons. Pour ces mesures une excitation de 5 minutes à l'aide d'une lampe UV 365 nm a été appliquée.

III.2.4) Etude de l'effet de volume sur l'activation et l'émission de luminescence persistante

Pour aller plus loin et voir une première expérience d'effet de volume, nous considérons ici trois cylindres de volumes différents issus d'un monocristal d'aluminate de strontium. Sur les photographies de la figure 3.4, qui montrent l'émission de luminescence persistante de ces trois cylindres d'aluminate de strontium, nous pouvons remarquer que plus le volume du cristal augmente, plus l'intensité de la luminescence persistante augmente. Ce qui nous donne un premier aperçu de l'effet de volume. Pour caractériser plus rigoureusement cet effet de volume, les trois échantillons ont été placés dans une sphère intégrante afin de comparer leurs intensités de photoluminescence et de luminescence persistante (figure 3.7). On peut remarquer sur la figure 3.7 que l'intensité de photoluminescence est multipliée par 1,66 entre $h = 2,41$ mm et $h = 5$ mm et par 3,68 entre $h = 0,9$ mm et $h = 5$ mm alors que les volumes sont multipliés par 2,08 et 5,56 respectivement. L'intensité de photoluminescence ne varie alors pas de façon linéaire avec le volume du composé. Un effet de réabsorption (en volume également) ou bien un problème d'extraction de la lumière dans le volume pourraient expliquer ce phénomène. Des rapports du même ordre de grandeur sont retrouvés après arrêt de l'excitation (après 1 minute : $\times 1,79$ et $\times 3,25$ respectivement). Pour comparer avec une émission de surface seule, un échantillon commercial d'une plaquette de LumiNova de même surface a été étudié de la même façon. L'intensité de photoluminescence et de luminescence persistante est bien plus faible pour ce matériau, ce qui met en avant l'intérêt des matériaux transparents pour l'émission de luminescence persistante.

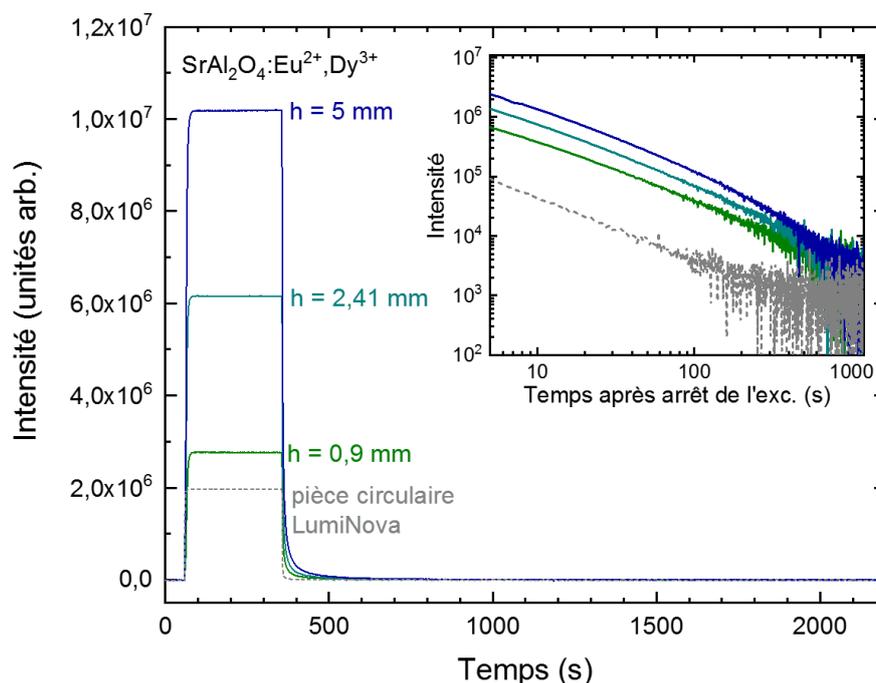


Figure 3.7 : Profil d'intensité de luminescence en fonction du temps. L'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm) débute à 60 s et est stoppée à 360 s. Les échantillons étudiés sont les cylindres de hauteurs différentes issus d'un même monocristal (cf. figure 3.4) comparés à une pièce circulaire d'une plaquette LumiNova (de même surface). Afin d'effectuer les mesures dans de mêmes conditions, le signal a été mesuré à la sortie d'une sphère intégrante. En insert, les déclin de la luminescence persistante en courbe log-log sont représentés.

III.3) Thermoluminescence des monocristaux, cas idéal pour l'étude des pièges

III.3.1) Thermoluminescence des monocristaux

Les profils de thermoluminescence des monocristaux $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ ont ensuite été étudiés. Le cristal d'aluminate de strontium présente 2 pics de thermoluminescence entre 250 et 350 K se chevauchant (cf. figure 3.8). Le signal résultant est intense et centré dans la gamme de température intéressante pour les propriétés de luminescence persistante à température ambiante.

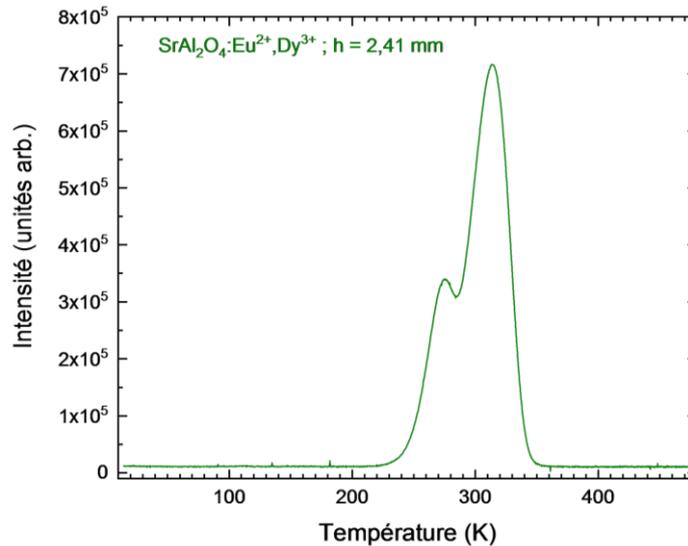


Figure 3.8 : Profil de thermoluminescence du cristal de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ après excitation dans l'UV à 15 K pendant 5 minutes.

Les profils de thermoluminescence de l'aluminate de calcium monocristallin ont également été étudiés. Comme il peut être remarqué sur la figure 3.9, les profils sont composés de trois contributions. Ces contributions sont liées d'une part à deux pièges superficiels, donnant des réponses centrées à 140 et 180 K sur les profils de thermoluminescence. Enfin une dernière contribution plus importante apparaît autour de la température ambiante avec un maximum pointant à 336 K. Ce pic est intense et responsable des propriétés de luminescence persistante à température ambiante. De plus, ces trois pics ne se recouvrent pas et possèdent la forme caractéristique de pièges d'ordre 1.⁴³ Ce matériau est alors un matériaux type pour l'étude du piégeage et du dé-piégeage. Nous avons donc réalisé une étude de la charge et de la décharge de luminescence persistante en fonction de la température.

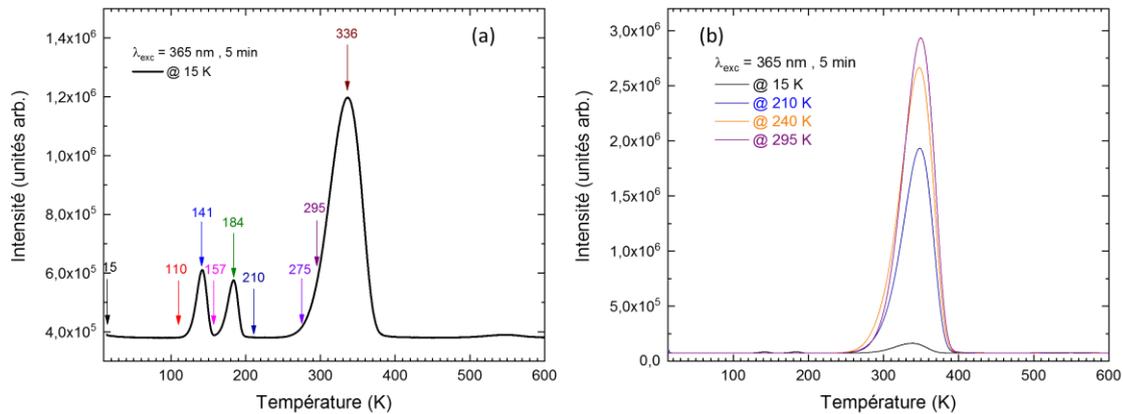


Figure 3.9 : Courbe de thermoluminescence du monocristal CaAl_2O_4 co-dopé avec excitation dans l'UV à 15 K (a) et à différentes températures (b) entre 15 et 295 K.

III.3.2) Thermoluminescence et cinétiques de luminescence persistante pour $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$

Très souvent, les intensités et cinétiques des déclinés de luminescence persistante sont justifiées par les caractéristiques du profil de thermoluminescence du matériau étudié. Dans cette partie, nous essayerons, par le biais de l'aluminate de calcium monocristallin, d'étudier empiriquement où doit se situer le pic de thermoluminescence (et donc la profondeur de piège) afin d'optimiser le temps et/ou l'intensité de luminescence persistante. L'intérêt de ce matériau est la forme de son piège, caractéristique d'une cinétique d'ordre 1. Tout d'abord, les profils de thermoluminescence de ce même échantillon ont été enregistrés pour une température d'excitation différente (figure 3.9 (b)). Dans un premier temps, on peut remarquer que l'efficacité de charge des pièges est bien plus importante avec des températures supérieures à 210 K qu'à 15 K. Cela pourrait traduire l'existence d'une barrière thermique proposée récemment par le groupe de Ph. Smet.⁴⁴

Les profils d'intensité de photoluminescence en fonction du temps d'excitation à différentes températures sont présentés sur la figure 3.10 (a). Les températures choisies sont indiquées par des flèches sur le profil de thermoluminescence afin de pouvoir facilement situer les températures utilisées par rapport aux températures des pièges. Tout d'abord notons que l'intensité de photoluminescence est très dépendante de la température, révélant une extinction thermique pour la transition $5d \rightarrow 4f$ de Eu^{2+} .^{31,45,46} Les profils d'intensités sont radicalement différents avec la température de mesure. Pour les températures inférieures à 210 K, l'intensité de luminescence augmente radicalement dès les premiers instants d'excitation puis varie peu. Aux températures plus élevées ($T > 210 \text{ K}$), le saut initial dû à l'émission de photoluminescence est relativement faible. A la suite de ce saut, l'intensité d'émission augmente doucement jusqu'à une valeur maximale.

Sous excitation, une partie de l'émission provient de la photoluminescence, cette partie est caractérisée par le saut d'intensité initial. Lors de l'excitation une partie des charges excitées peut se piéger. En fonction de la température à laquelle est réalisée l'expérience, des charges piégées pourront être libérées (c'est le cas ici pour $T > 210 \text{ K}$), donnant accès à de l'émission de luminescence persistante.

Plus le temps d'excitation est long, plus le nombre de charges piégées augmente étant donné que la cinétique de piégeage est plus rapide que la cinétique de dépiégeage.⁴⁴ L'intensité de luminescence persistante va donc augmenter au cours de l'excitation, conduisant à cette montée de l'intensité totale observée. A contrario, aux températures plus basses ($T < 210$ K), l'énergie thermique apportée peut ne plus suffire à la recombinaison des charges du piège principal (centré à 336 K). L'absence de dépiégeage pour des températures inférieures à 210 K est également observable sur les déclin de la luminescence persistante (cf. figure 3.10 (b)). Avec la présence des pièges superficiels, on peut se demander pourquoi le dépiégeage de ces pièges n'est pas observable. La figure 3.9 (b) montre des pics de thermoluminescence négligeables des pièges superficiels comparés au piège principal, ce qui explique que nous ne pouvons pas observer ces dépiégeages sur les mesures de déclin.

En comparant les déclin obtenus à 275 K, 295 K et 336 K, l'étude de la position optimale d'un pic de thermoluminescence par rapport à la température utilisée pour les applications peut être réalisée. On remarque que c'est à la température du maximum du pic de thermoluminescence, à 336 K, que l'intensité initiale de luminescence persistante est la plus importante. Cependant, dans ce cas le déclin est assez rapide. Les déclin de luminescence persistante pris à des températures qui correspondent au début du pic de thermoluminescence (à 5 et 25 % d'intensité pour 275 et 295 K respectivement) sont moins intenses mais leur pente est moins abrupte (de même pour l'étape de charge), traduisant un meilleur piégeage. Utiliser ces températures permet d'avoir des propriétés supérieures à celles du maximum du pic dès 4 min 30 s pour 295 K et 11 min pour 275 K. Cette analyse nous montre que pour obtenir un déclin de luminescence persistante optimum, il est préférable que le pic de thermoluminescence se trouve à des températures légèrement supérieures à la température de travail. Ce paramètre pourra être pris en compte lors de l'élaboration de matériaux à luminescence persistante par « bandgap engineering ».

Ces analyses nous ont montré que l'utilisation des monocristaux, grâce à une faible distribution de défauts et simplicité des profils de thermoluminescence, est un atout important pour l'étude des mécanismes et des cinétiques de la luminescence persistante.

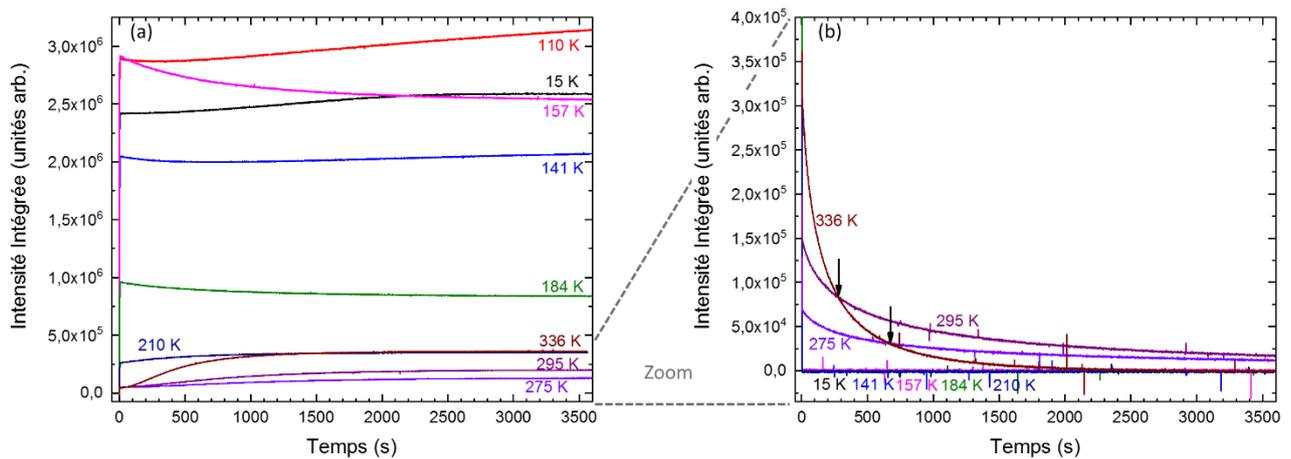


Figure 3.10 : Intensité de luminescence (a) sous excitation et (b) après arrêt de l'excitation (b) de l'aluminate de calcium enregistré à différentes températures. Pour se repérer, les températures utilisées ici sont également indiquées par des flèches sur le profil de thermoluminescence (figure 3.0 (a)).

IV. Etude des composés $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

IV.1) Photoluminescence

La figure 3.11 présente les spectres de photoluminescence à basse température des échantillons obtenus par la méthode décrivant l'élaboration des céramiques transparentes (cf. paragraphe II.2) de ce chapitre). Tout d'abord, le spectre de l'échantillon monoclinique $x = 0$ est composé de deux bandes, correspondant à une composante bleue et une verte (à *ca.* 450 nm et 530 nm). C'est le spectre de luminescence attendu pour cette composition,^{31,32} résultant de l'émission de l'ion Eu^{2+} . Comparés à ce composé déjà bien étudié, les spectres d'émission des matériaux dans lesquels Si^{4+} substitue partiellement Al^{3+} sont bien plus larges, s'étendant environ de 420 à 700 nm soit de 23810 cm^{-1} à 14290 cm^{-1} . Cette émission est composée d'une bande large ainsi que de raies plus fines situées à 488 et 573 nm. La bande principale, au regard de sa largeur et de sa position spectrale peut être associée à l'émission de l' Eu^{2+} . Cette émission de l'euporium semble se décaler vers les plus hautes énergies lorsque le taux de silice augmente. Pour plus de détails sur l'évolution de l'émission de l'euporium avec la composition, des résultats de photoluminescence des échantillons mono-dopés seront discutés ultérieurement. Contrairement à cette large bande, les raies fines ont une position spectrale constante avec la composition de l'échantillon. Au vue de leur position spectrale, ces pics peuvent être attribués aux transitions 4f-4f du Dy^{3+} : ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ et ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (à 488 et 573 nm respectivement). L'émission de l'ion Dy^{3+} n'est pas observée dans les aluminates de strontium de référence et elle n'a été reportée qu'en radioluminescence.¹¹ Afin de vérifier que ces raies proviennent bien des niveaux du Dy^{3+} , l'échantillon h-SASO 0,5 a été élaboré avec différentes concentrations en Dy^{3+} (de 0 à 5 %, voir annexe A.3.2). Si le spectre de photoluminescence de l'échantillon sans Dy^{3+} est uniquement composé de la large bande de l'euporium, en ajoutant l'ion Dy^{3+} , les raies à 488 et 573 nm apparaissent puis augmentent avec la teneur en Dy^{3+} , confirmant l'origine de ces pics d'émission. La stabilité de leur position spectrale avec la variation de la composition est cohérente avec la nature 4f-4f des transitions impliquées.

Par ailleurs sur la figure 3.11 nous observons que l'intensité relative de ces raies fines augmente avec l'augmentation du taux de silice. L'augmentation de la contribution des raies fines du Dy^{3+} dans le cyan et le jaune, combiné au décalage vers le bleu de l'émission large de l'ion Eu^{2+} ont pour conséquence un changement de couleur d'émission avec la composition de la matrice pour les composés h-SASO.

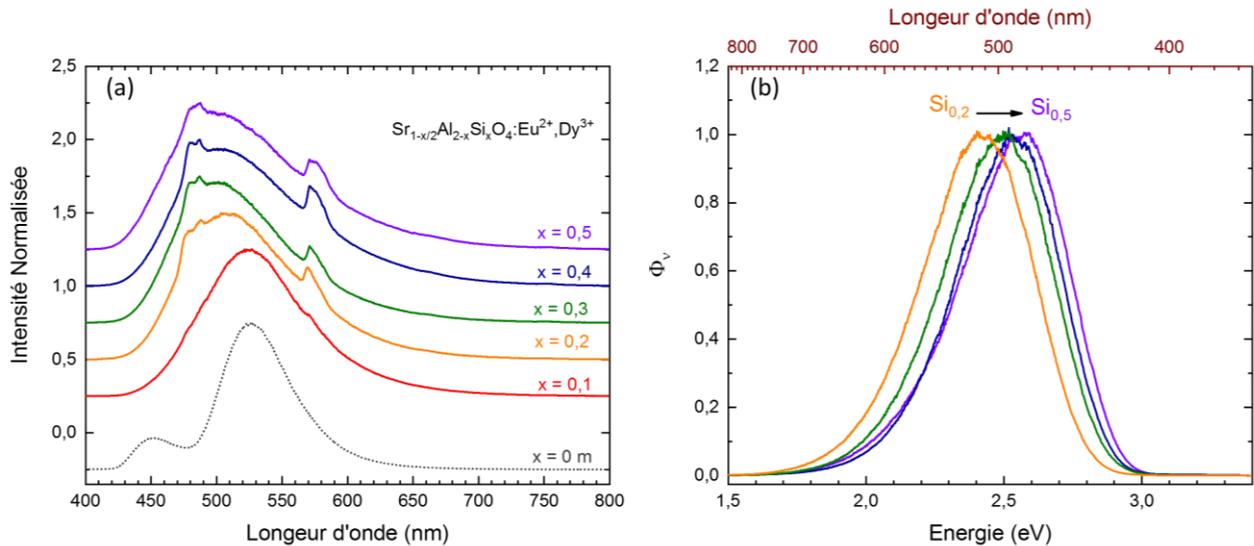


Figure 3.11 : (a) Spectres de photoluminescence des composés h-SASO ($\lambda_{exc} = 353 \text{ nm}$, 10 K). Le spectre de photoluminescence du composé $x = 0$ monoclinique est également présenté pour comparaison. (b) Spectres de photoluminescence des composés h-SASO mono-dopés par l'ion Eu^{2+} , ces spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions d'excitation.

Pour aller plus loin dans la compréhension et le positionnement de l'émission de Eu^{2+} , l'émission en fonction de la teneur en Si a été étudiée dans les échantillons mono-dopés (Figure 3.11 (b)). Le composé h-SASO 0,1 dopé seulement Eu^{2+} n'a pas pu être étudié ici puisque la vitrification n'est pas réalisée avec la vitesse de refroidissement imposée par l'appareillage. Les spectres d'émission à basse température des échantillons dopés europium se présentent sous la forme d'une large bande asymétrique. Le caractère asymétrique peut provenir de la superposition de l'émission de l'ion Eu^{2+} occupant plusieurs sites distincts. En effet, les études structurales précédemment réalisées ont pu montrer qu'il existait 5 sites Sr^{2+} différents dans le polymorphe hexagonal, comparé à 2 pour le polymorphe monoclinique. Pour ce dernier, il est possible à basse température d'observer l'émission des ions Eu^{2+} dans les deux sites cristallographiques différents (figure 3.11 (a)).³¹ Dans le cas des composés de structure hexagonale, l'émission de l'europium dans les 5 sites différents est attendue. En cas de recouvrement entre les émissions des différents sites une bande large et asymétrique est attendue. Nous observons sur la figure 3.11 (b) un décalage vers le bleu avec l'augmentation du taux de silice pour les échantillons mono-dopés. Sachant que lorsque x augmente le contre cation le plus proche de Sr^{2+} varie, passant de Al^{3+} à Si^{4+} , des effets d'éclatement de champ cristallin ou de « centroid shift » sont attendus sur les niveaux énergétiques de Eu^{2+} .⁴⁷⁻⁵⁰ A cela s'ajoute l'apparition de lacunes de Sr^{2+} , V_{Sr}'' , par compensation de charge. Ces lacunes se forment préférentiellement sur 2 des 5 sites Sr disponibles.³⁷ Comme leur quantité augmente avec la substitution en silicium, les proportions d'ions Eu^{2+} dans les différents sites vont également varier d'un composé à l'autre. Ces deux effets peuvent expliquer le décalage vers le bleu de l'émission de l' Eu^{2+} .

Les spectres d'excitation (figure 3.12 (a)) se composent d'une bande large centrée autour de 350 nm avec des épaulements, notamment à 250 nm. Un décalage vers les hautes énergies (similaire à l'émission) peut être observé avec l'augmentation de la teneur en Si. De plus, l'épaulement semble de

plus en plus important lorsque la teneur en Si augmente. Les spectres d'excitation du composé h-SASO 0,5, enregistrés pour deux longueurs d'onde 440 nm et 600 nm sont reportés sur la partie (b) de la figure. Nous remarquons que les spectres d'excitation sont très différents, ce qui est caractéristique d'émission de différents sites.

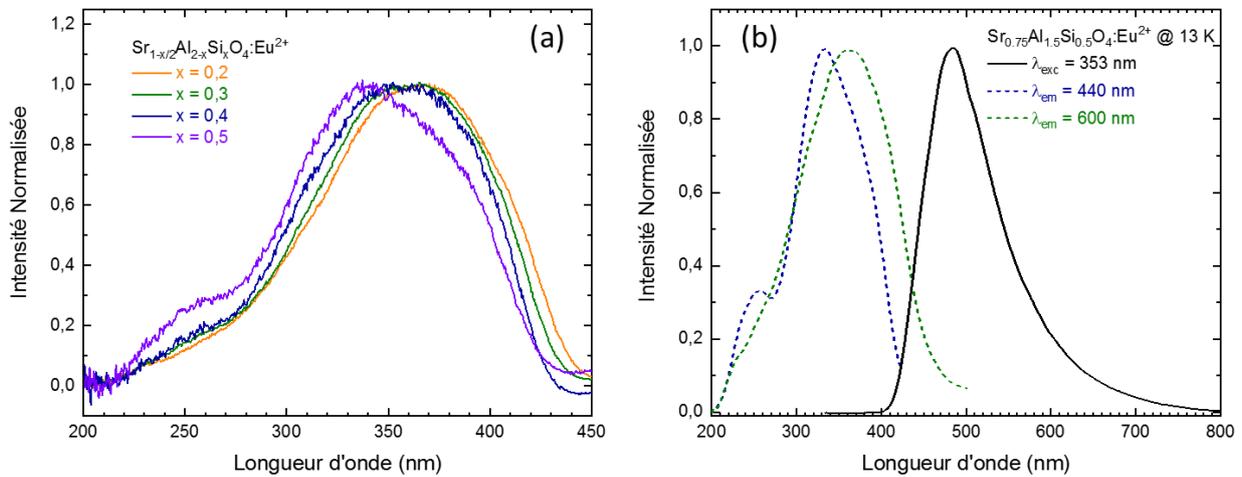


Figure 3.12 : (a) Spectres d'excitation des h-SASO avec $\lambda_{em} = 500$ nm. (b) Spectres d'excitation de h-SASO 0,5 centrées sur différentes longueurs d'onde d'émission.

L'émission du Dy^{3+} étant absente de l'aluminate de strontium monoclinique (figure 3.11), le spectre d'excitation de cet ion a également été étudié (cf. annexe A.3.3). Afin d'éliminer toute contribution de l'ion Eu^{2+} , le spectre d'excitation de la raie $Dy^{3+} : {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4F_{11/2}$ (en mesurant l'émission à 744 nm) a été mesuré. Il est possible de remarquer que ce spectre d'excitation est superposable au spectre d'excitation de l'euporium. Seule une contribution très faible à 453 nm provenant de la transition $Dy^{3+} : {}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ s'ajoute à la large bande de l'euporium. Cela traduit la présence d'un transfert d'énergie $Eu^{2+} \rightarrow Dy^{3+}$. Par ailleurs, la bande d'excitation à 453 nm n'est pas observable sur les spectres d'excitation de l'euporium, ce qui nous apprend que le transfert d'énergie inverse n'est pas possible.

IV.2) Luminescence persistante

Les propriétés de luminescence persistante de $Sr_{1-x/2}Al_{2-x}Si_xO_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ sont présentées en fonction de la teneur en Si (figure 3.13). Des spectres d'émission de luminescence persistante ont tout d'abord été enregistrés dans le but de savoir si les évolutions spectrales observées en photoluminescence se retrouvent en luminescence persistante. Les résultats sont exposés sur la figure 3.13. A titre de comparaison, le spectre de luminescence persistante du composé $x = 0$ monoclinique est également représenté. L'ajout de silice conduit à un élargissement du spectre comme observé en photoluminescence, dû à l'émission des ions euporium occupant les différents sites du strontium. De même, cette large bande liée à l'émission persistante de l'euporium se décale vers le bleu avec le taux de silicium croissant. Enfin, la contribution du dysprosium est également observable en luminescence persistante pour une teneur de 2 % en Dy^{3+} , traduisant un transfert d'énergie persistant. Nous remarquons que la contribution du dysprosium augmente avec la teneur en silicium. Cette augmentation de signal du dysprosium combinée au décalage vers le bleu de l'émission de l'euporium conduit à une couleur de luminescence persistante se rapprochant du blanc. La figure représentant les coordonnées CIE des échantillons l'illustre parfaitement. On remarque en effet un déplacement du

vert vers le blanc bleuté. Les photographies des céramiques transparentes après excitation le confirment également. On remarque cependant, une luminescence persistante qui semble plus éclatante pour les petites céramiques transparentes, dû à l'effet guide des bords permettant une meilleure extraction de la lumière.

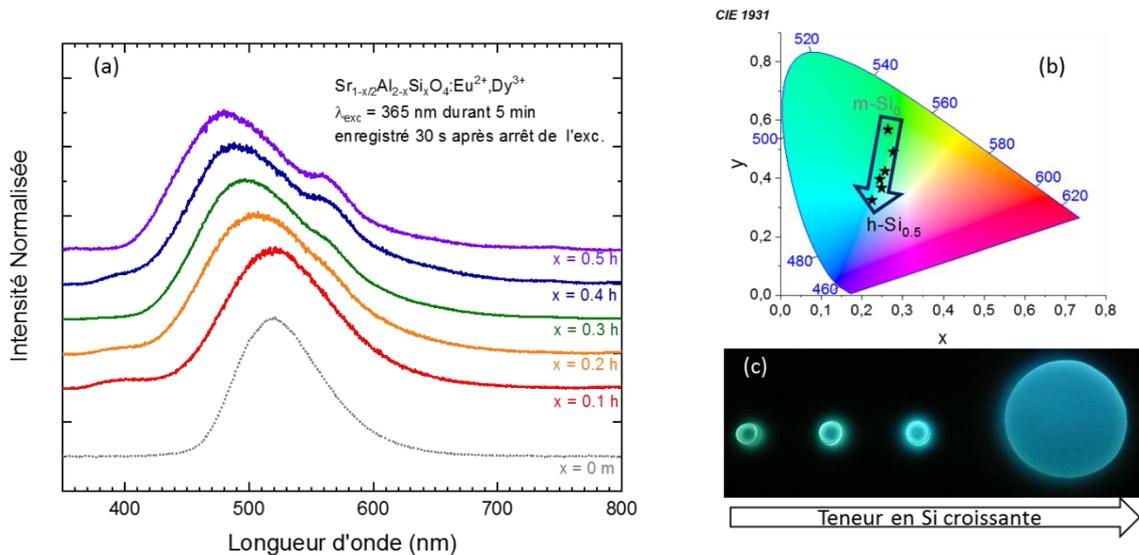


Figure 3.13 : (a) Spectres d'émission de luminescence persistante 30 s après 5 minutes d'excitation à 365 nm. (b) Coordonnées CIE des différents échantillons. (c) Photographies des échantillons prises 5 s après 30 s d'excitation à 365 nm.

La luminescence persistante que nous venons d'étudier a été obtenue après excitation dans l'UV. Afin de pouvoir être plus largement utilisés, les matériaux à luminescence persistante nécessitent de pouvoir être chargés par de la lumière visible. Les spectres d'excitation de la luminescence persistante sont présentés sur la figure 3.14 (a). Les spectres obtenus s'étendent de 200 nm à 500 nm et sont composés d'une bande large principale (centrée autour de 370 nm avec un maximum vers 400 nm) et d'une bande moins prononcée autour de 250 nm. Ils sont comparables aux spectres d'excitation de luminescence bien que la composante vers 400 nm soit plus intense. L'augmentation du taux de silice conduit à une augmentation de la bande à 250 nm et à un léger décalage du signal vers les hautes énergies, comme dans le cas de l'excitation de photoluminescence. On peut remarquer qu'une composante non négligeable du signal se situe dans le visible, ce qui est d'une importance capitale pour la mise en application des matériaux à luminescence persistante. Nous pouvons tout de même remarquer que le spectre d'excitation de la luminescence persistante de l'aluminat de strontium monoclinique est décalé vers les plus grandes longueurs d'onde. Afin de vérifier la possible charge de la luminescence persistante avec de la lumière visible, une LED blanche, composée d'une contribution bleue à 450 nm et d'une contribution jaune, de faible intensité (2740 Lux) de téléphone portable a été utilisée comme source d'excitation de l'échantillon le plus volumineux de $Sr_{0.75}Al_{1.5}Si_{0.5}O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$. La figure 3.14 (b) montre bien qu'un déclin de luminescence persistante, de couleur bleutée s'approchant du blanc, est observable plusieurs minutes après excitation avec une LED blanche de faible intensité.

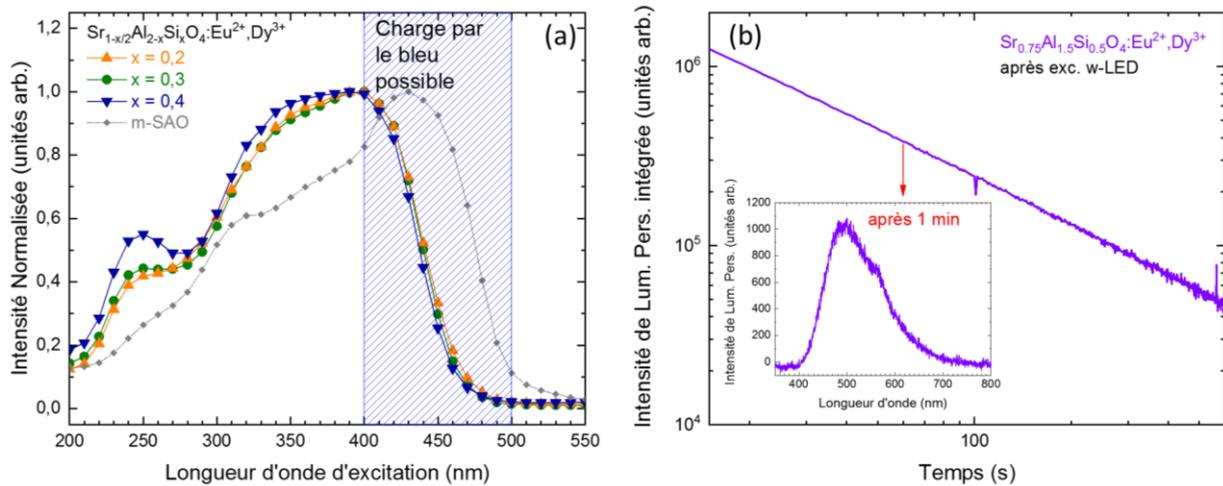


Figure 3.14 : (a) Spectres d'excitation de la luminescence persistante des échantillons étudiés. (b) Déclin de luminescence persistante de h-SASO 0,5 après 30 s d'excitation par une LED blanche commerciale de puissance 2740 Lux (type torche de téléphone) avec en insert le large spectre de luminescence persistante associé 1 minute après arrêt de l'excitation.

La luminescence persistante, s'approchant du blanc, provient en partie de l'apparition de l'émission persistante du Dy^{3+} . Dans l'aluminate de strontium de référence (SAO :Eu,Dy), l'ion Dy^{3+} n'émet pas pour des teneurs comparables et est souvent associé au piégeage. Il est alors possible de se questionner sur l'intensité et la durée de la persistance à mesure que le taux de silice augmente ainsi que sur le rôle de Dy^{3+} dans le piégeage dans nos matériaux. Les déclin de luminescence persistante des différents échantillons sont présentés sur la figure 3.15 (a). A titre de comparaison, l'échantillon $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ monoclinique obtenu par la même méthode d'élaboration est également présenté. Tous les échantillons possèdent une intensité de luminescence persistante du même ordre de grandeur. Cependant cette intensité est faible comparée au matériau de référence LumiNova de Nemoto qui est environ 2 ordres de grandeur supérieur. Il est possible que la faible intensité de luminescence persistante des échantillons élaborés, et du composé $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, provienne de l'absence de bore lors de l'élaboration des matériaux. Il a en effet été montré dans la littérature que l'utilisation de bore lors de l'élaboration permettait d'augmenter grandement les propriétés de luminescence persistante, bien que son effet reste mal compris.⁵¹⁻⁵³ Par ailleurs, notons que pour nos échantillons le déclin de la luminescence persistante du composé monoclinique est le plus intense. Ensuite, lors du passage au polymorphe hexagonal, on peut remarquer une amélioration des propriétés de luminescence persistante des matériaux de composition $x = 0,1$ à $x = 0,5$. Ce dernier semble le plus intéressant car c'est celui possédant l'émission persistante la plus proche du blanc et également la plus intense. L'émission croissante du Dy^{3+} ne semble alors pas avoir de conséquence sur l'intensité de la luminescence persistante. Pour vérifier l'hypothèse du transfert d'énergie persistant, le déclin de luminescence persistante de Dy^{3+} a été tracé et comparé à celui de l'ion Eu^{2+} pour l'échantillon $\text{Sr}_{0.75}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ avec la plus intense contribution de Dy^{3+} . Les deux décroissances (voir figure 3.15 (b)) sont bien parallèles, indiquant une même cinétique.

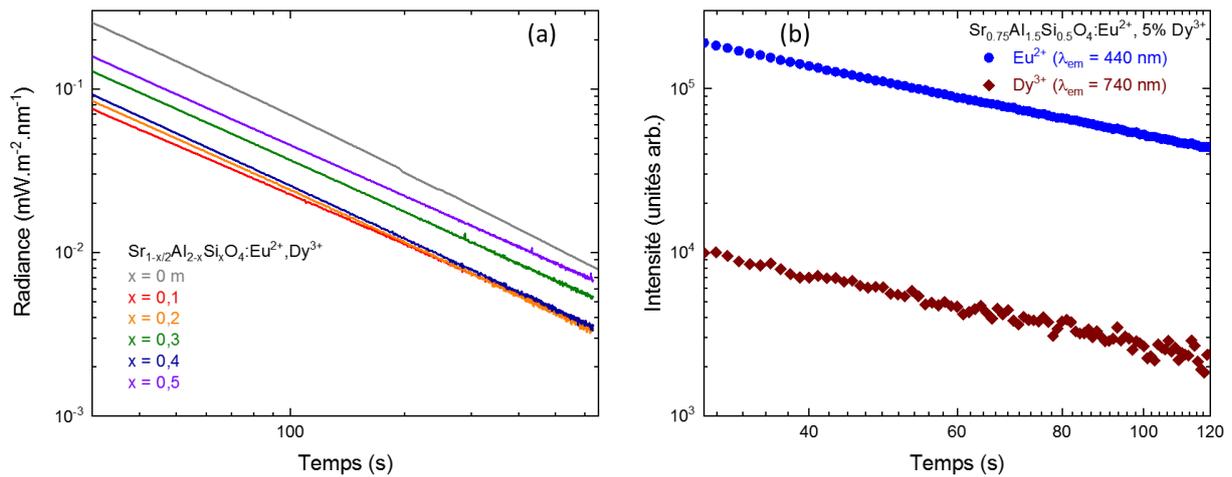


Figure 3.15 : (a) Déclins de luminescence persistante des aluminates après 5 minutes d'excitation par une LED à 365 nm. (b) comparaison des déclins de luminescence persistante de l' Eu^{2+} et du Dy^{3+} .

IV.3) Evolution du mécanisme avec la composition

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et de dresser un schéma des niveaux d'énergie, l'extinction thermique de l'émission de l'euporium dans nos matériaux a été étudiée. La différence d'énergie entre les niveaux 5d de l'euporium et le bas de la bande de conduction, comme visualisée sur la figure 3.16 (b), contrôle l'évolution de l'intensité d'émission de l'ion Eu^{2+} avec la température. Les teneurs en Si variant de $x = 0,2$ à $x = 0,5$. Nous pouvons remarquer que l'extinction thermique diminue lorsque la substitution de l'aluminium par le silicium augmente. En effet, $T_{1/2}$ varie de 210 K à 295 K (pour $x = 0,2$ et $0,3$ à $x = 0,5$ respectivement). En supposant, comme déjà rapporté,⁵⁴ que la relaxation par la bande de conduction soit responsable de l'extinction thermique, cela signifie que la différence en énergie entre l'état excité 5d de l' Eu^{2+} et la bande de conduction croît avec le taux de Si, comme schématisé sur la partie (b) de la figure 3.16. Par ailleurs on peut remarquer que l'émission de l'euporium se décale vers les hautes énergies lorsque la température de l'échantillon augmente.

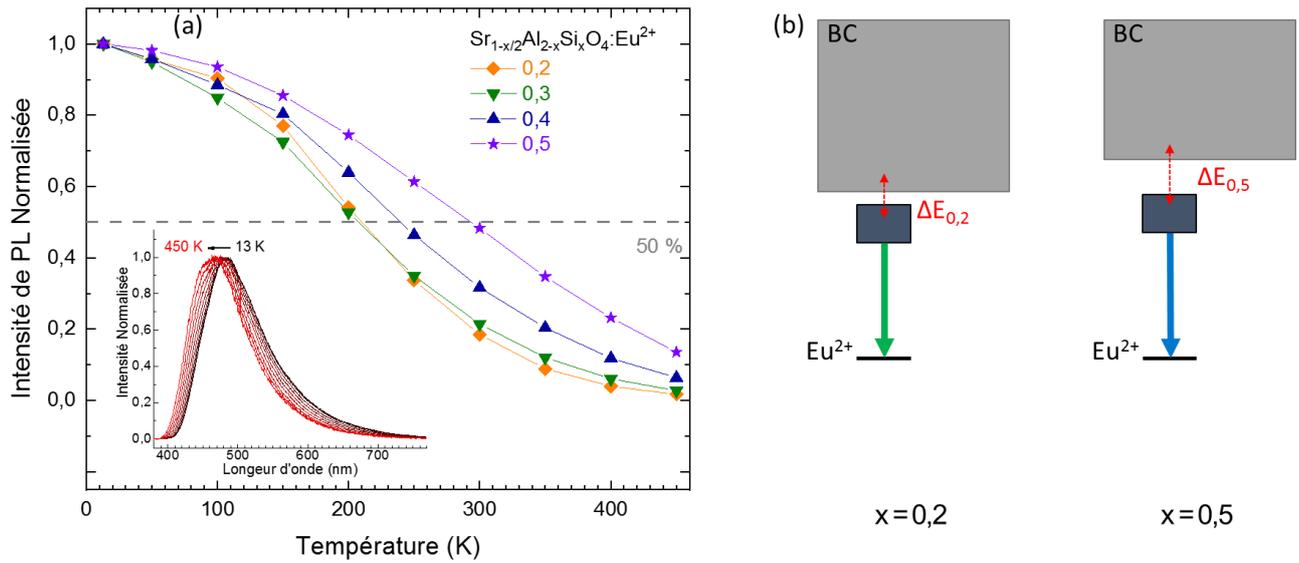


Figure 3.16 : Extinction thermique de l'émission de l'euporium dans les échantillons mono-dopés Eu^{2+} . En insert est représenté l'évolution des spectres d'émission normalisés de l'échantillon h-SASO 0,5 en fonction de la température de mesure. A droite est représenté un schéma de l'évolution de la position des niveaux d'énergie en tenant compte de l'évolution du « quenching » thermique.

Nos précédents résultats d'excitation de photoluminescence ne permettaient pas d'observer les transitions bande à bande dans l'UV et donc d'en déduire leur évolution avec la composition. Dans le cadre de l'étude des matériaux à luminescence persistante et de l'évolution des propriétés avec la composition, les informations sur l'évolution de la largeur de la bande interdite avec la composition et sur la nature du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction sont d'une grande importance. Des calculs DFT (Density Functional Theory) peuvent être un bon moyen pour avoir des indications sur la bande interdite des matériaux et sur leur évolution avec la composition. Bien qu'il soit difficile d'obtenir des valeurs précises sur l'énergie de la bande interdite, une tendance sur son évolution le long d'une solution solide peut être envisagée. De tels calculs ont été réalisés sur les échantillons h-SASO 0,2, 0,3 et 0,5 et montrent une diminution de l'énergie bande à bande avec l'augmentation de la substitution de Al^{3+} par Si^{4+} (figure 3.17).

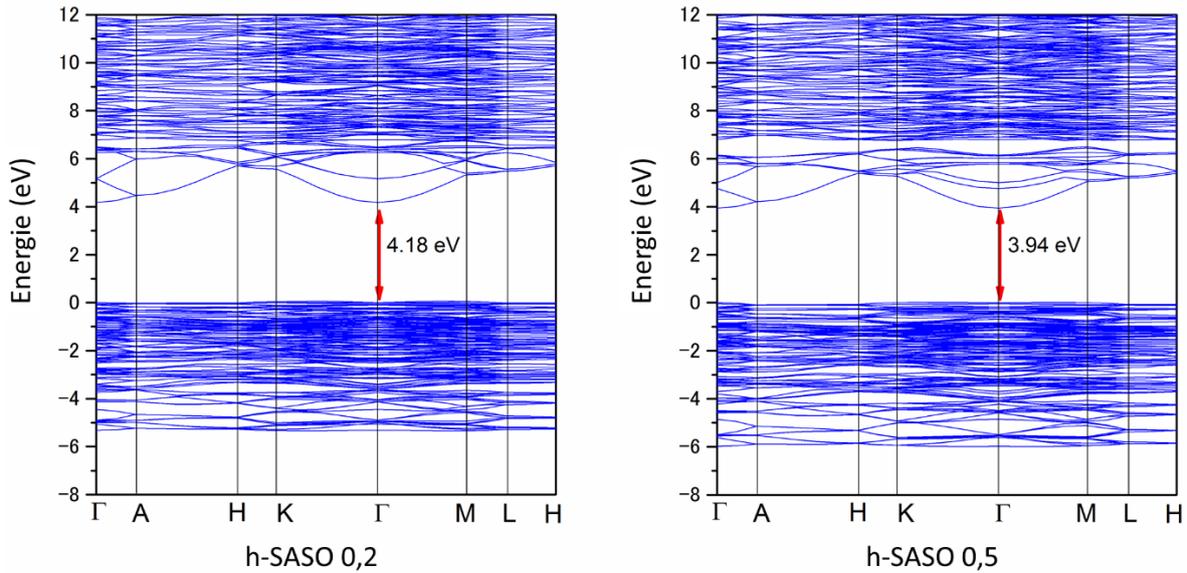


Figure 3.17 : Structure de bandes des échantillons h-SASO 0,2 et h-SASO 0,5 obtenues par simulations. Les détails sur les calculs de DFT, effectués par K. Asami et M. Brik à l'Université de Kyoto sont donnés en annexe A.3.4.

La détermination de l'évolution des profondeurs de pièges se fait par thermoluminescence. Les profils de thermoluminescence des échantillons étudiés sont présentés sur la figure 3.18 (a). On peut tout d'abord remarquer sur la partie encadrée que les intensités relatives des profils de thermoluminescence autour de la température ambiante sont en accord avec les déclinés de luminescence persistante. La forme des profils de thermoluminescence sur une grande gamme de température (entre 80 et 400 K) suggère la présence d'une grande distribution de pièges. En effet, il est possible de distinguer au moins deux contributions importantes différentes pour chacun des échantillons étudiés. Les bandes se situent en dessous de la température ambiante, limitant les propriétés de luminescence persistante. Un décalage des bandes vers les plus hautes températures avec la teneur en Si est observable. Par ailleurs, ce décalage vers les plus hautes températures rapproche le pic de thermoluminescence de la température ambiante conduisant à une amélioration des propriétés de luminescence persistante. Ce décalage, vers les hautes températures avec l'augmentation du taux de silicium, suggère une profondeur de piège croissante. La différence en énergie entre le piège et le centre de recombinaison est donc croissante lorsque la substitution d' Al^{3+} par Si^{4+} augmente. Dans le cas de pièges électroniques, proches de la bande de conduction, la différence en énergie entre la bande de conduction et le piège augmente. Ceci est en accord avec l'évolution du « quenching » thermique le long de la solution solide et apporte des informations importantes pour la compréhension de l'évolution des propriétés le long de la solution solide.

Etant donné que l'ion Dy^{3+} possède dans ces matériaux des propriétés d'émission de luminescence persistante, nous pouvons nous interroger sur son rôle dans le piégeage de charges et plus généralement dans le mécanisme de luminescence persistante. L'échantillon h-SASO 0,5 avec différents taux de dopage en Dy^{3+} (de 0 % à 5 %) et Eu^{2+} constant (1 %) a été étudié par thermoluminescence (cf. figure 3.18 (b)). Premièrement, les deux bandes principales de thermoluminescence sont affectées par le taux de dopage au dysprosium. Il est intéressant de noter

que les deux pics de thermoluminescence sont présents pour toutes les concentrations en dysprosium, même nulle. Comme aucune bande de thermoluminescence n'apparaît avec l'addition de dysprosium comme co-dopant, on peut en déduire que le dysprosium ne joue pas directement le rôle de piège. Cependant, le piège situé à basse température croît drastiquement avec l'augmentation du taux de dopage. Le Dy^{3+} pourrait alors stabiliser le piège. De plus, la bande due à ce piège se décale vers les plus hautes températures avec l'ajout de dysprosium. Cela signifie que la profondeur de piège associée augmente avec l'ajout de Dy^{3+} révélant une stabilité énergétique du défaut plus importante. À l'inverse, l'intensité de la bande de thermoluminescence située à plus haute température décroît avec l'ajout de Dy^{3+} . Cela justifie la baisse d'intensité de luminescence persistante observée avec la concentration croissante en Dy^{3+} (cf figure A.3.5). L'ion dysprosium, permet alors dans nos matériaux de stabiliser un piège peu profond mais surtout d'obtenir une luminescence persistante dans le domaine spectral proche du blanc. Par contre l'ajout de Dy^{3+} déstabilisant le piège principal pour les fortes teneurs, il faudrait proposer un autre ion dopant pouvant augmenter le temps et l'intensité de la luminescence persistante.

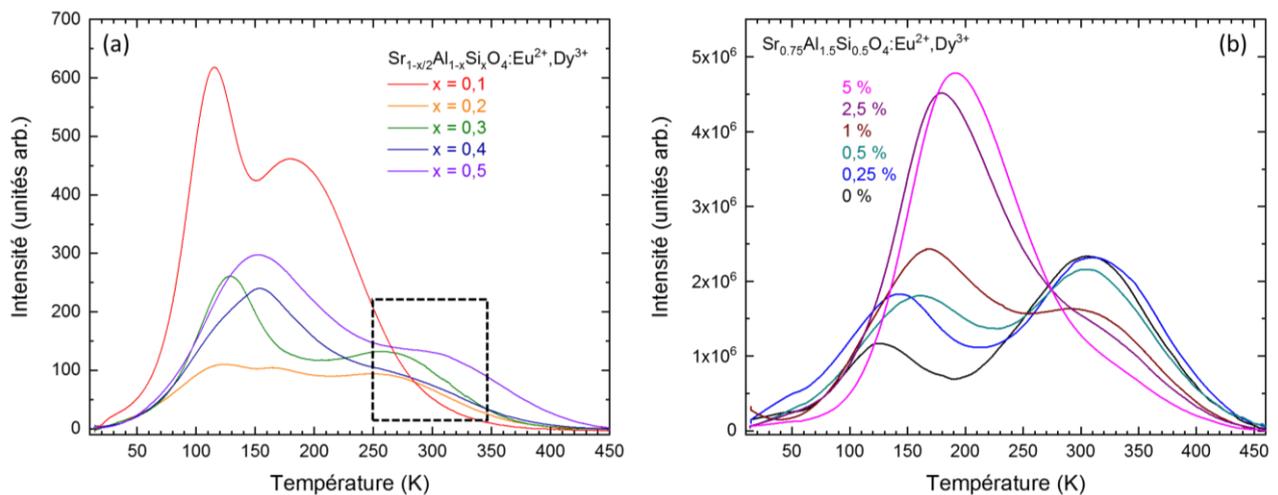


Figure 3.18 : (a) Profils de thermoluminescence des échantillons h-SASO x (avec $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$). (b) Profil de thermoluminescence des échantillons h-SASO $0,5$ avec des taux de dopage au dysprosium différents ($0, 0,25, 0,5, 1, 2,5$ et 5%). Les conditions d'excitation choisies pour ces mesures sont à 5 minutes d'excitation par une longueur d'onde de 365 nm à 12 K .

Dans une approche similaire, l'échantillon h-SASO $0,5$ dopé seulement dysprosium a été étudié. Le spectre de photoluminescence de la figure 3.19 (a) montre comme attendu les raies d'émission ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ et ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ du dysprosium, situées respectivement à $480, 573$ et 662 nm . Après avoir excité le composé dans l'UV ($\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$) pendant 5 minutes, aucun signal de luminescence persistante n'est détectable comme le montre le déclin de luminescence persistante présenté sur la partie (b) de la figure 3.19 (le très faible déclin observable jusqu'à deux minutes après arrêt de l'excitation est lié à de l'émission rémanente parasite de la LED). Il est alors possible que sans Eu^{2+} il n'existe plus de pièges capables de stocker efficacement des charges pour la luminescence persistante. Une autre explication plus probable est la difficulté de charger le matériau sans l'ion Eu^{2+} . En effet dans les échantillons co-dopés, sous excitation UV, la charge se fait majoritairement par les bandes de transfert de charge de l'euporium (cf spectres d'excitation de la luminescence persistante,

figure 3.14 (a)). Sans ion Eu^{2+} , il faudrait alors considérer une longueur d'onde décalée dans l'UV (nous avons ici utilisé la longueur d'onde 365 nm). L'énergie apportée par l'excitation à 365 nm ne serait alors pas suffisante pour permettre la charge des pièges.

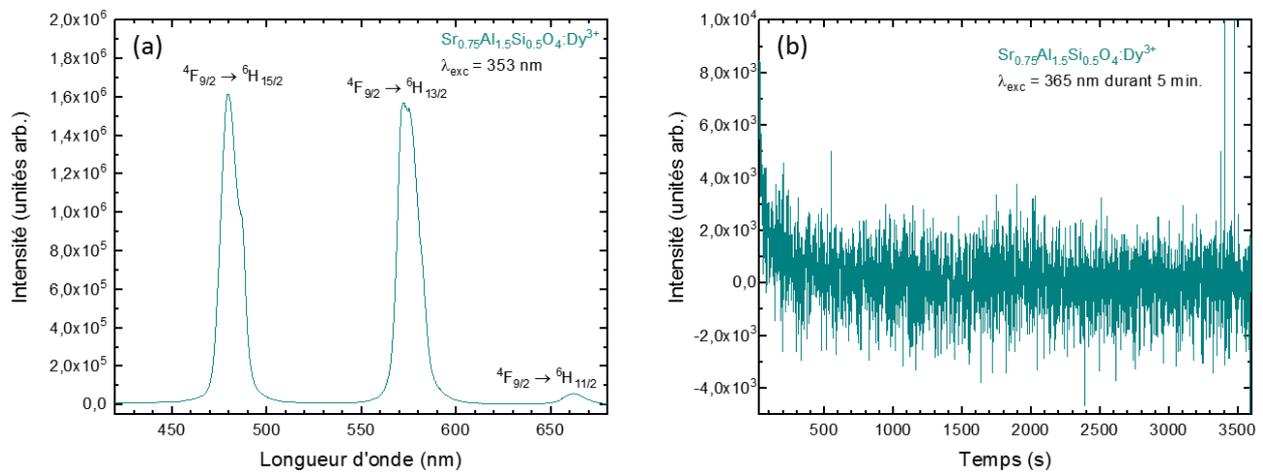


Figure 3.19 : (a) Spectre de photoluminescence de h-SASO 0,5 dopé uniquement Dy^{3+} sous excitation à 353 nm à basse température. (b) Déclin de luminescence persistante de cet échantillon après excitation à 365 nm pendant 5 minutes.

En combinant tous les résultats expérimentaux et les simulations réalisées, une représentation schématique de l'évolution de la position des niveaux énergétiques et donc des propriétés de luminescence persistante peut être réalisée (cf. figure 3.20). Nous avons présenté les niveaux 4f pour Dy^{3+} , 4f et 5d pour Eu^{2+} et les bandes de valence et de conduction. Les positions des pièges sous forme de deux distributions en énergie sont obtenues d'après les résultats précédents. En combinant l'augmentation de la différence en énergie entre le niveau fondamental et excité de l'euporium et l'augmentation de l'énergie thermique requise pour le « quenching » thermique, on peut en déduire un décalage vers les hautes énergies de la position de la bande de conduction par rapport à l'état fondamental de l'euporium. Par ailleurs, les simulations nous montrent une diminution énergétique de la bande interdite de h-SASO 0,2 à h-SASO 0,5, et donc un décalage encore plus marqué vers les plus hautes énergies de la bande valence. En supposant un piégeage électronique (pièges situés sous la bande de conduction), les pièges sont alors plus profonds pour le composé $x = 0,5$, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus en thermoluminescence.

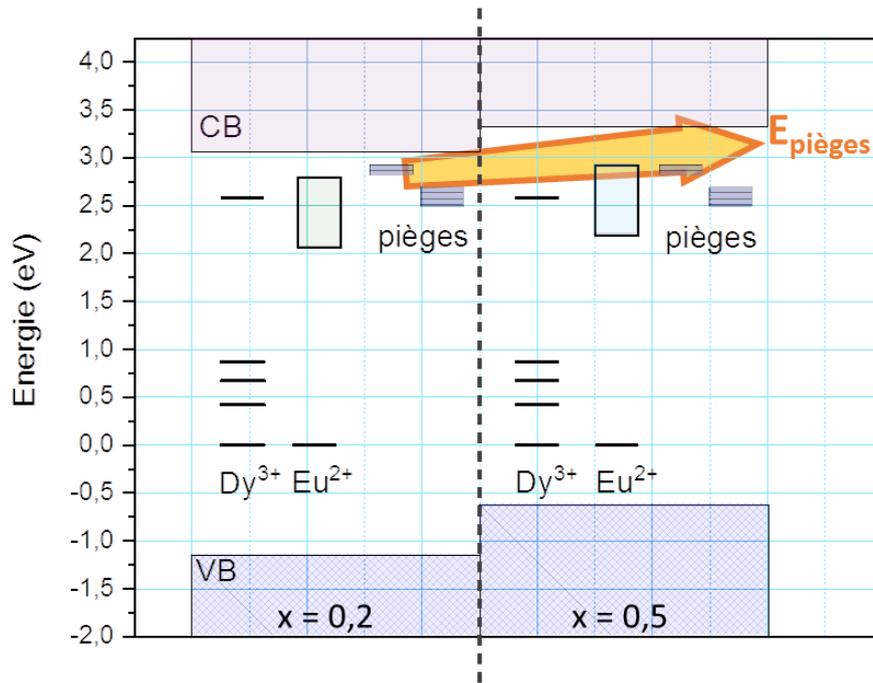


Figure 3.20: Représentation schématique de l'évolution des niveaux énergétiques entre les échantillons h-SASO $x = 0,2$ et $x = 0,5$.

IV.4) Changement de co-dopant, vers une amélioration des propriétés ?

Le co-dopage Eu^{2+} , Dy^{3+} dans les aluminosilicates de strontium permet une émission de luminescence persistante décalée vers le blanc mais de durée et d'intensité plus faible par rapport au composé sans Si. Afin d'améliorer les propriétés et de mieux comprendre quels pièges sont efficaces dans ce nouveau type de matériau, l'échantillon h-SASO 0,5 co-dopé Eu^{2+} , Sm^{3+} a été étudié. L'ion Sm^{3+} a été choisi car sa position sur les diagrammes de niveaux d'énergie pourrait être favorable.⁵⁵ Le spectre de photoluminescence excité à 403 nm (Figure 3.21) est composé d'une bande large due à l'émission de l'europlum divalent. La longueur d'onde 403 nm a ici été choisie car elle est située dans la bande d'excitation de l'ion Eu^{2+} dans cette matrice et également dans une bande d'excitation de l'ion Sm^{3+} . Elle pourra alors nous permettre plus aisément de savoir si l'ion Sm^{3+} émet également. Nous remarquons de très faibles contributions autour de 600 nm et 650 nm. Il est pour l'instant difficile de savoir si ces bandes sont dues à l'émission de l'ion Sm^{3+} ou de l'ion Eu^{3+} parasite tant les intensités et la résolution spectrale sont faibles. Un moyen de définitivement savoir si cette émission est due au samarium ou à l'europlum serait de faire varier le taux de dopage en samarium et voir l'effet sur le spectre de photoluminescence. Il en résulte que l'émission du samarium, si existante, est dans le cas de la matrice $\text{Sr}_{0,75}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_4$ relativement faible et on pourrait alors espérer un piégeage plus favorable. Le passage de l'ion Dy^{3+} à l'ion Sm^{3+} comme co-dopant fait en revanche perdre la couleur blanche de l'émission qui apparaît bleue.

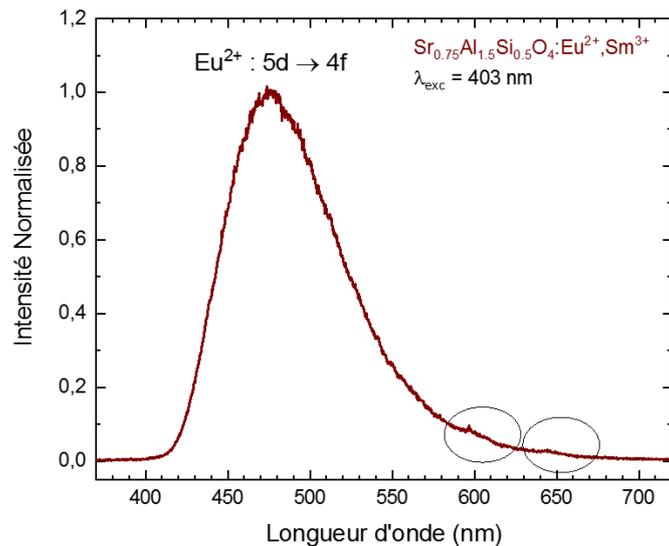


Figure 3.21 : Spectre d'émission de h-Sr_{0.75}Al_{1.5}Si_{0.5}O₄:Eu²⁺ (1 %),Sm³⁺ (2 %) avec $\lambda_{exc} = 403$ nm.

Le but espéré du co-dopage au samarium étant d'améliorer les propriétés de luminescence persistante, les déclinés de luminescence persistante ont alors été tracés (Figure 3.22). Pendant la totalité du déclin (enregistré sur 1 heure), l'intensité de luminescence persistante de l'échantillon co-dopé au samarium est inférieure à celle de l'échantillon dopé au dysprosium. Le co-dopage au samarium n'apparaît alors pas directement comme une stratégie efficace pour améliorer les propriétés de luminescence persistante. Cependant, la comparaison des déclinés de luminescence persistante normalisés permet de mettre en évidence la pente plus douce de l'échantillon co-dopé samarium. Un effet de la nature de la terre rare utilisée comme co-dopant sur les pièges est alors escompté.

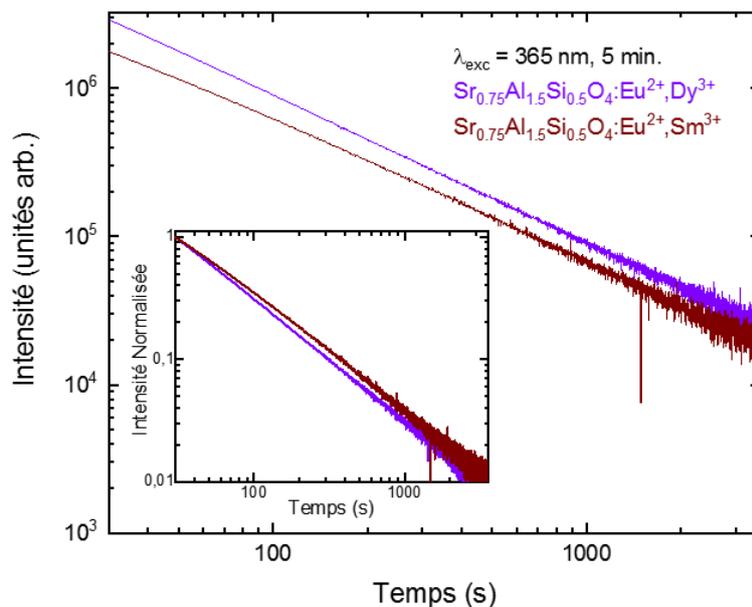


Figure 3.22 : Déclinés de luminescence persistante des échantillons h-SASO 0,5 dopé Eu²⁺ (1 %), Dy³⁺(2 %) en violet et Eu²⁺ (1 %), Sm³⁺ (2 %) en rouge après excitation pendant 5 minutes avec $\lambda_{exc} = 365$ nm. Dans l'insert sont représentés les déclinés normalisés afin de mettre en évidence les différences de pentes.

Pour tenter d'analyser l'effet de la terre rare utilisée comme co-dopant sur le piégeage, des profils de thermoluminescence des échantillons h-SASO 0,5 avec les ions Dy^{3+} et Sm^{3+} comme co-dopants ont été comparés et sont reportés sur la figure 3.23. Le profil de thermoluminescence de l'échantillon co-dopé Eu^{2+}, Sm^{3+} se présente sous la forme d'une bande large centrée autour de 330 K, sans épaulement distinct. Il est clairement différent du profil de thermoluminescence de l'échantillon co-dopé Eu^{2+}, Dy^{3+} qui possède deux contributions distinctes (à *c.a.* 150 K et 310 K). On peut alors se poser la question de l'effet du changement de dopant sur la présence et localisation des pièges dans la bande interdite. Deux hypothèses peuvent être utilisées pour tenter d'expliquer l'évolution du profil de thermoluminescence.

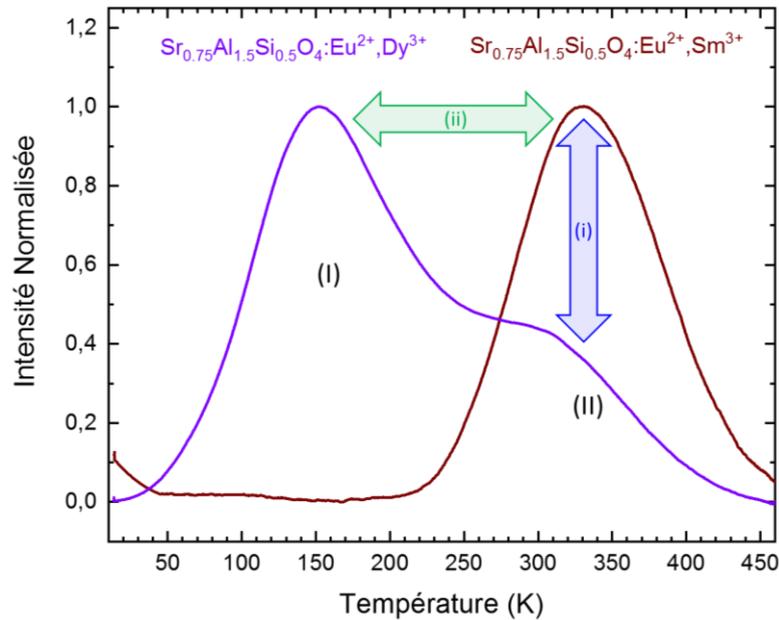


Figure 3.23 : Comparaison des profils de thermoluminescence normalisés des échantillons h-SASO co-dopés Eu^{2+}, Dy^{3+} (violet) et Eu^{2+}, Sm^{3+} (rouge). Le piégeage est effectué sous irradiation UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm) pendant 5 minutes à 12 K avant la montée en température.

(i) La première hypothèse serait que l'unique contribution observée pour l'échantillon dopé samarium est de même nature que les pièges profonds (II) de l'échantillon Dy^{3+} . Nous avons pu préalablement remarquer que pour ce dernier, l'ajout de Dy^{3+} en plus grande quantité stabilisait le piège peu profond et déstabilisait le piège profond. Dans le cas du composé co-dopé Sm^{3+} , le piège peu profond (I) pourrait être déstabilisé ou sa position vis-à-vis du centre de recombinaison pourrait s'être décalée et ne plus être détectable avec notre appareillage. Le piège profond serait alors le seul observable. (ii) la seconde hypothèse est que le changement de co-dopant décalerait la position du piège stabilisé par la terre rare trivalente (I) pour qu'elle contribue au signal observé. Il est pour l'instant difficile de trancher entre les deux hypothèses, une étude de l'effet de la teneur en ion Sm^{3+} , similaire à celle effectuée sur le taux de Dy^{3+} , pourrait nous éclairer sur le rôle de la terre rare trivalente dans le piégeage.

Conclusions

Dans ce chapitre, des nouveaux matériaux, dérivant des composés aluminates déjà bien étudiés $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ ont pu être élaborés et caractérisés pour leurs propriétés de luminescence persistante remarquables dans le domaine du visible. Dans un premier temps, des monocristaux de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ ont été étudiés. Ces matériaux présentent des propriétés de luminescence remarquables et nous ont permis de mettre en avant l'avantage des matériaux transparents pour l'émission de luminescence persistante. Par ailleurs, ces matériaux du fait de leur grande qualité cristalline, sont idéaux pour l'étude du piégeage et de la cinétique de la luminescence persistante. Nous avons pu remarquer que pour une luminescence persistante optimale, il fallait des pièges (d'ordre 1 ici) dont le début du pic de thermoluminescence se trouve autour de la température ambiante.

Dans un second temps, des aluminosilicates de strontium ($\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$), cristallisant dans le polymorphe hexagonal et possédant l'avantage de pouvoir être élaborés sous forme de céramiques transparentes, ont été étudiés. Les compositions à plus faibles taux de silice ($x \leq 0,4$) requièrent une température de vitrification ne permettant pas de les élaborer autrement qu'avec utilisation du chauffage laser couplé au lévitateur aérodynamique. Le composé h-SASO 0,5 quant à lui peut être élaboré dans un four classique, permettant l'accès à de plus grosses pièces transparentes. En plus d'abaisser la température de cristallisation, l'augmentation de la teneur en silice modifie drastiquement les propriétés optiques du matériau. Contrairement au $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ monoclinique émettant dans le vert, la photoluminescence ainsi que l'émission de luminescence persistante de ces nouveaux composés se présentent sous la forme d'une bande large d'émission de l'Europium se décalant dans le bleu à mesure que le taux de silicium augmente. A cette bande se superposent des pics liés aux transitions du Dysprosium. L'intensité relative d'émission des pics du Dysprosium augmente le long de la solution solide pour des teneurs constantes en ions dopants. L'effet notable de l'introduction de Si sur la photoluminescence et la luminescence persistante est le changement de couleur de l'émission, passant du vert au blanc bleuté. La luminescence persistante des échantillons peut être activée par excitation visible (jusqu'à 500 nm dans la forme allotropique hexagonale) et même à l'aide d'une LED blanche de faible puissance, ce qui est intéressant pour d'éventuelles applications de signalisation extérieure. Notons que les déclins de la luminescence persistante s'améliorent avec l'augmentation du taux de Si dû à une profondeur de piège plus favorable. Les résultats expérimentaux nous ont permis d'établir un schéma représentant l'évolution de la positions des niveaux pièges avec la composition.

De plus, une modification de la terre rare est envisagée pour compenser la variation de la bande interdite lors de la substitution avec Si. L'ion Sm^{3+} conduit à des pièges plus profonds dans le composé $\text{Sr}_{0,75}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ qui peuvent être favorables pour la persistance aux temps longs.

Dans le cadre de l'ANR PERSIST, l'ajout de bore au cours de l'élaboration des matériaux et l'étude plus poussée de l'effet de la terre rare trivalente sont envisagés afin d'améliorer les performances des matériaux. De même, l'étude d'aluminosilicates de baryum et de calcium élaborés par la même méthode sont en cours.

Points clefs :

- Les monocristaux d'aluminates (CAO et SAO), grâce à leur transparence et grande qualité cristalline, présentent d'exceptionnelles propriétés de luminescence persistante.
- L'étude des monocristaux a permis de mettre en évidence l'intérêt des matériaux transparents pour « l'effet de volume ». Cette étude nous a également donné des indications sur les positions optimales des pièges pour la luminescence persistante.
- Il est possible d'élaborer le phosphore persistant h-SASO 0,5 à l'aide d'un four commercial donnant accès à de larges céramiques transparentes.
- Les céramiques transparentes h-SASO x ($0,1 \leq x \leq 0,5$) possèdent une émission de luminescence persistante pouvant être chargée par le visible. Plus le taux de silice est grand plus l'émission persistante se rapproche du blanc recherché.
- La profondeur des pièges est de plus en plus importante avec l'augmentation du taux de silice, se rapprochant de la température ambiante et améliorant donc les propriétés de luminescence persistante.
- Le dopage au samarium permet, par une modification de la position des pièges, d'obtenir un déclin de luminescence persistante plus doux que dans le cas du dopage au dysprosium malgré une légère baisse d'intensité. Il conduira donc à une persistance plus importante seulement aux temps les plus longs.

Bibliographie:

1. Matsuzawa, T. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. *Journal of The Electrochemical Society* **143**, 2670 (1996).
2. Nakanishi, T. *et al.* Fabrication of Eu:SrAl₂O₄-based glass ceramics using Frozen sorbet method. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **119**, 609–615 (2011).
3. Peng, T. *et al.* Combustion synthesis and photoluminescence of SrAl₂O₄:Eu,Dy phosphor nanoparticles. *Materials Letters* **58**, 352–356 (2004).
4. Zhang, T. & Su, Q. Rare-earth materials for use in the dark. *Journal of the Society for Information Display* **8**, 27 (2000).
5. Aitasalo, T. *et al.* Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. *Journal of Solid State Chemistry* **171**, 114–122 (2003).
6. Aitasalo, T. *et al.* Annihilation of the persistent luminescence of SrAl₂O₄:Eu²⁺ by Sm³⁺ co-doping. *Radiation Measurements* **38**, 515–518 (2004).
7. Clabau, F. *et al.* Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-Doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺. *Chemistry of Materials* **17**, 3904–3912 (2005).
8. Niittykoski, J. *et al.* Effect of boron substitution on the preparation and luminescence of Eu²⁺-doped strontium aluminates. *Journal of Alloys and Compounds* **374**, 108–111 (2004).
9. Aitasalo, T. *et al.* Low temperature thermoluminescence properties of Eu²⁺ and R³⁺ doped CaAl₂O₄. *Journal of Alloys and Compounds* **380**, 4–8 (2004).
10. Aitasalo, T., Hölsä, J., Jungner, H., Lastusaari, M. & Niittykoski, J. Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu²⁺- and R³⁺-Doped Calcium Aluminates, CaAl₂O₄:Eu²⁺,R³⁺. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 4589–4598 (2006).
11. Korthout, K. *et al.* Luminescence and x-ray absorption measurements of persistent SrAl₂O₄:Eu,Dy powders: Evidence for valence state changes. *Physical Review B* **84**, (2011).
12. Ueda, J., Nakanishi, T., Katayama, Y. & Tanabe, S. Optical and optoelectronic analysis of persistent luminescence in Eu²⁺-Dy³⁺ codoped SrAl₂O₄ ceramic phosphor: Optical and optoelectronic analysis of persistent luminescence in Eu²⁺-Dy³⁺ codoped SrAl₂O₄ ceramic phosphor. *Phys. Status Solidi C* **9**, 2322–2325 (2012).
13. Van den Eeckhout, K., Smet, P. F. & Poelman, D. Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials* **3**, 2536–2566 (2010).
14. Van den Eeckhout, K., Poelman, D. & Smet, P. Persistent Luminescence in Non-Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials* **6**, 2789–2818 (2013).
15. Zhuang, Y., Katayama, Y., Ueda, J. & Tanabe, S. A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors. *Optical Materials* **36**, 1907–1912 (2014).
16. Li, Y., Gecevicius, M. & Qiu, J. Long persistent phosphors—from fundamentals to applications. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 2090–2136 (2016).
17. Ueda, J., Kuroishi, K. & Tanabe, S. Yellow persistent luminescence in Ce³⁺-Cr³⁺-codoped gadolinium aluminum gallium garnet transparent ceramics after blue-light excitation. *Applied Physics Express* **7**, 062201 (2014).
18. Xu, J., Ueda, J., Kuroishi, K. & Tanabe, S. Fabrication of Ce³⁺-Cr³⁺ co-doped yttrium aluminium gallium garnet transparent ceramic phosphors with super long persistent luminescence. *Scripta Materialia* **102**, 47–50 (2015).
19. Boutinaud, P., Sarakha, L. & Mahiou, R. NaNbO₃:Pr³⁺: a new red phosphor showing persistent luminescence. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 025901 (2009).
20. Boutinaud, P. *et al.* About red afterglow in Pr³⁺ doped titanate perovskites. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 045106 (2009).
21. Maldiney, T. *et al.* The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nature Materials* **13**, 418–426 (2014).
22. Allix, M. *et al.* Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted ZnGa₂O₄. *Chemistry of Materials* **25**, 1600–1606 (2013).

23. <https://www.bbc.com/news/technology-27021291>.
24. https://www.huffpost.com/entry/glow-in-dark-bike-path-lane-sun-poland_n_57fd0732e4b068ecb5e1d57b.
25. Zhuang, Y., Ueda, J. & Tanabe, S. Multi-color persistent luminescence in transparent glass ceramics containing spinel nano-crystals with Mn²⁺ ions. *Applied Physics Letters* **105**, 191904 (2014).
26. Blasse, G. & Bril, A. A NEW PHOSPHOR FOR FLYING-SPOT CATHODE-RAY TUBES FOR COLOR TELEVISION: YELLOW-EMITTING Y₃Al₅O₁₂-Ce³⁺. *Applied Physics Letters* **11**, 53–55 (1967).
27. Nakamura, S. & Fasol, G. *The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers*. (1997).
28. Shinozaki, K., Honma, T., Affatigato, M. & Komatsu, T. Long afterglow in hexagonal SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ synthesized by crystallization of glass and solidification of supercooled melts. *Journal of Luminescence* **177**, 286–289 (2016).
29. Ito, S., Banno, S. & Suzuki, K. Phase Transition in SrAl₂O₄. **6**
30. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. 751–767 (1976).
31. Poort, S. H. M., Blokpoel, W. P. & Blasse, G. Luminescence of Eu²⁺ in barium and strontium aluminate and gallate. *Chemistry of Materials* **7**, 1547–1551 (1995).
32. Schulze, A.-R. & Buschbaum, Hk. M. Zur Verbindungsbildung von MeO: M₂O₃. IV. Zur Struktur von monoklinem SrAl₂O₄. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **475**, 205–210 (1981).
33. Lange, H. Luminescent europium activated strontium aluminate, US Patents 3.294.699. (1966).
34. Horkner, W. & Moller-Buschbaum, H. ZUR KRISTALLSTRUKTUR VON CaAl₂O₄. **2**
35. Ueda, J., Shinoda, T. & Tanabe, S. Evidence of three different Eu²⁺ sites and their luminescence quenching processes in CaAl₂O₄:Eu²⁺. *Optical Materials* **41**, 84–89 (2015).
36. Palilla, F. C., Levine, A. K. & Tomkus, M. R. Fluorescent Properties of Alkaline Earth Aluminates of the Type MAI₂O₄ Activated by Divalent Europium. *J. Electrochem. Soc.* **115**, 642 (1968).
37. Fernandez-Carrion, A. J. *et al.* Local Disorder and Tunable Luminescence in Sr_{1-x/2}Al_{2-x}Si_xO₄ (0.2 ≤ x ≤ 0.5) Transparent Ceramics. *Inorganic Chemistry* **56**, 14446–14458 (2017).
38. Tanaka, S., Ozaki, I., Kunimoto, T., Ohmi, K. & Kobayashi, H. Blue emitting CaAl₂O₄:Eu²⁺ phosphors for PDP application. *Journal of Luminescence* **87–89**, 1250–1253 (2000).
39. Ueda, J., Shinoda, T. & Tanabe, S. Photochromism and near-infrared persistent luminescence in Eu²⁺-Nd³⁺-co-doped CaAl₂O₄ ceramics. *Opt. Mater. Express* **3**, 787 (2013).
40. Abbruscato, V. Optical and Electrical Properties of SrAl₂O₄:Eu²⁺. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 930 (1971).
41. Hisako Takasaki, Tanabe, S. & Hanada, T. Long-Lasting Afterglow Characteristics of Eu, Dy Codoped SrO-Al₂O₃ Phosphor. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 322–326 (1996).
42. Katsumata, T., Nabae, T., Sasajima, K. & Matsuzawa, T. Growth and characteristics of long persistent SrAl₂O₄- and CaAl₂O₄-based phosphors crystals by a floating zone technique.
43. Bos, A. J. J., van Duijvenvoorde, R. M., van der Kolk, E., Drozdowski, W. & Dorenbos, P. Thermoluminescence excitation spectroscopy: A versatile technique to study persistent luminescence phosphors. *Journal of Luminescence* **131**, 1465–1471 (2011).
44. Botterman, J., Joos, J. J. & Smet, P. F. Trapping and detrapping in SrAl₂O₄:Eu, Dy persistent phosphors: Influence of excitation wavelength and temperature. *Phys. Rev. B* **90**, 085147 (2014).
45. Blasse, G. & Bril, A. Fluorescence of Eu²⁺ activated alkaline-earth aluminates. 201 (1968).
46. Tyner, C. E. & Drickamer, H. G. Studies of luminescence efficiency of Eu²⁺ activated phosphors as a function of temperature and high pressure. **67**, 9 (1977).
47. Dorenbos, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Luminescence* **91**, 155–176 (2000).

48. Dorenbos, P. Crystal field splitting of lanthanide $4f_{n-1}215d$ -levels in inorganic compounds. *Journal of Alloys and Compounds* **4** (2002).
49. Dorenbos, P. Energy of the first $4f_7 \rightarrow 4f_65d$ transition of Eu^{2+} in inorganic compounds. *Journal of Luminescence* **104**, 239–260 (2003).
50. Dorenbos, P. $f-d$ transition energies of divalent lanthanides in inorganic compounds. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 575–594 (2003).
51. Yu, Y.-T. & Kim, B.-G. Effects of adding B_2O_3 as a flux on phosphorescent properties in synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor. *Korean J. Chem. Eng.* **20**, 973–976 (2003).
52. Nag, A. & Kutty, T. R. N. Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$. *Journal of Alloys and Compounds* **11** (2003).
53. Nag, A. & Kutty, T. R. N. The mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 0.2$) and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14-x}\text{B}_x\text{O}_{25}$ ($0.1 < x < 0.4$) co-doped with Eu^{2+} and Dy^{3+} . *Materials Research Bulletin* **39**, 331–342 (2004).
54. Dorenbos, P. Thermal quenching of $\text{Eu}^{2+} 5d-4f$ luminescence in inorganic compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 8103–8111 (2005).
55. Dorenbos, P. Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 8417–8434 (2003).

CHAPITRE IV

Optimisation des propriétés de luminescence persistante dans le rouge par substitution cationique, cas des niobates dopés praséodyme

Sommaire :

Sommaire :	84
Introduction	85
I. Etat de l'art sur le praséodyme dans les matériaux pérovskites	86
I.1) Luminescence singulière de l'ion praséodyme dans des pérovskites niobates	86
I.2) Emissions vertes ou rouges dans le cas de l'ion Pr^{3+}	86
I.3) Propriétés de luminescence persistante des niobates	88
II. Elaboration et caractérisations structurales de $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	89
II.1) Elaboration par voie solide	89
II.2) Etude structurale par DRX	90
II.3) Elaboration du monocristal	92
III. Du vert au rouge : évolution de la bande de transfert de charge et modifications des propriétés optiques	92
III.1) Détermination expérimentale	92
III.1.1) Dans le système $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_4:\text{Pr}^{3+}$	92
III.1.2) Dans le système $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	94
III.2) Evolution des propriétés d'émission	95
III.2.1) Dans le système $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_4:\text{Pr}^{3+}$	95
III.2.2) Dans le système $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	95
III.2.3) Conclusions sur le matériau optimisé pour l'émission rouge	96
IV. Propriétés de luminescence persistante, détermination du meilleur matériau et explication du mécanisme	96
IV.1) Propriétés de luminescence persistante de $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	96
IV.1.1) Emission et déclin de luminescence persistante	96
IV.1.2) Thermoluminescence	98
IV.2) Propriétés de luminescence persistante de $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	99
IV.2.1) Emission et déclin de luminescence persistante	99
IV.2.2) Thermoluminescence	99
IV.3) Détermination de la nature des pièges	100
IV.4) Mécanisme schématisé de la luminescence persistante	101
Conclusions	104
Points clefs :	106
Bibliographie	107

Introduction

Les matériaux pérovskites ABO_3 ont récemment été très largement étudiés grâce à leurs excellentes performances dans de très divers domaines scientifiques, allant de la catalyse hétérogène à la ferroélectricité. Du fait de leur structure, ils peuvent facilement être dopés par différents cations, comme des cations optiquement actifs, dans leur site A (coordination CN = 12) ou B (coordination CN = 6), donnant l'accès à de nombreuses propriétés optiques et en particulier aux applications de photoluminescence ou encore à la luminescence persistante. En effet, comme a pu le montrer le groupe de Philippe Boutinaud, des matériaux niobates de sodium dopés praséodyme ($NaNbO_3:Pr^{3+}$) possèdent d'intéressantes propriétés de luminescence persistante dans le rouge ($Pr^{3+} : ^1D_2 \rightarrow ^3H_4$). Or, à l'heure actuelle peu de matériaux présentant de bonnes propriétés de luminescence persistante dans le rouge sont disponibles.¹⁻³ La demande de ce type de matériaux pour des applications de signalisation ou de design étant assez importante, le but de départ était d'essayer de développer un matériau transparent à luminescence persistante rouge. Les niobates tels que $NaNbO_3$ ou $KNbO_3$ pouvant être élaborés sous formes de monocristaux, ils se sont alors révélés très intéressants dans l'optique de concevoir des matériaux transparents possédant une luminescence persistante dans le rouge. Cependant, il s'avère que l'élaboration de monocristaux $NaNbO_3:Pr^{3+}$ est compliquée due à la volatilité du sodium. En revanche, comme les monocristaux $KNbO_3:Pr^{3+}$ ou $LiNbO_3:Pr^{3+}$ peuvent être élaborés plus aisément et semblent proposer des propriétés intéressantes, un composé à cation mixte est apparu comme une solution de choix.⁴ Le choix de notre étude s'est donc porté sur l'élaboration et l'analyse de composés $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ afin de déterminer leur potentiel en tant que matériaux à luminescence persistante rouge. L'étude des propriétés optiques de ces composés élaborés par voie solide s'est alors révélée nécessaire avant de songer à élaborer des monocristaux. Dans cette partie, l'évolution de l'intensité de l'émission rouge désirée comparée à l'émission verte également possible pour l'ion Pr^{3+} (émission à partir du niveau 3P_0), dans le système $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ a été étudiée par photoluminescence. Des mesures de thermoluminescence ainsi que des déclin de luminescence persistante ont été enregistrés afin de comparer les propriétés de luminescence persistante dans cette famille de matériaux. Des études similaires ont été réalisées sur le système $Li_{1-y}Na_yNbO_3:Pr^{3+}$ afin de le comparer au système $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ et d'essayer d'approfondir l'effet des changements cationiques sur les propriétés optiques de ces niobates. Pour donner suite à cette étude, des schémas de niveaux d'énergie ont pu être dressés afin d'expliquer qualitativement l'évolution de la photoluminescence ainsi que des propriétés de luminescence persistante avec la substitution cationique.

I. Etat de l'art sur le praséodyme dans les matériaux pérovskites

I.1) Luminescence singulière de l'ion praséodyme dans des pérovskites niobates

Le praséodyme Pr^{3+} est un ion de terre rare trivalent (+III) possédant deux électrons sur sa couche 4f. Cette couche partiellement remplie possède un rayon plus petit que celui des couches 5s et 5p remplies. Elle est donc écrantée par ces dernières et ses niveaux d'énergie 4f sont peu sensibles à l'environnement. Le diagramme de Dieke simplifié des niveaux d'énergie pour l'ion Pr^{3+} est présenté sur la figure 4.1. Dans une matrice oxyde, les niveaux excités 3P_J ($J = 0, 1, 2$ et 3) et 1D_2 peuvent se désexciter de façon radiative vers l'état fondamental (3H_4). Si l'on insère cet ion de terre rare comme dopant dans une matrice oxyde, les niveaux énergétiques de l'ion Pr^{3+} pourront être dans la bande interdite, donnant lieu à une émission de ces niveaux sous excitation. La désexcitation des niveaux 3P_J donne une émission verte contrairement à la luminescence rouge obtenue par désexcitation du niveau 1D_2 vers le niveau fondamental 3H_4 . Dans le cas des composés oxydes, pour des faibles concentrations en ions dopants, une excitation sous rayonnement UV *via* le gap (E_g) devrait alors conduire à une émission majoritaire des niveaux 3P_J , dans le vert. Cependant, il a pu être montré dans de précédents travaux, qu'une luminescence rouge pouvait également être obtenue et que dans certains cas cette luminescence était prépondérante.⁵⁻⁸ C'est ce phénomène qu'ont reporté Ph. Boutinaud *et al.* dans des niobates de sodium dopés praséodyme.⁹ Une dépendance de l'intensité d'émission du niveau 1D_2 comparée à celle de 3P_J a également pu être observée dans des composés titanates $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$.¹⁰ En effet, en fonction de la composition de la matrice hôte, l'intensité de l'émission rouge par rapport à la verte peut varier jusqu'à une quasi extinction de l'émission verte au profit de la rouge. Du fait de la faible dépendance des niveaux d'énergie 4f avec l'environnement, un autre effet permet d'expliquer l'émission du niveau 1D_2 anormalement intense ainsi que la variation du ratio $I(^1D_2)/I(^3P_J)$ avec la composition de la matrice oxyde hôte. Ceci va être détaillé dans la suite.

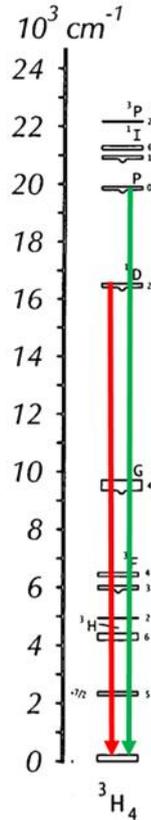


Figure 4.1. Diagramme de Dieke de l'ion Pr^{3+} .

I.2) Emissions vertes ou rouges dans le cas de l'ion Pr^{3+}

Plusieurs facteurs peuvent favoriser l'intensité de l'émission du niveau 1D_2 relativement à celle du niveau 3P_0 niveau qui se trouve naturellement peuplé sous excitation dans le bleu ou le proche UV par la transition bande de valence / bande de conduction. Le premier facteur (i) peut être le phénomène de relaxation croisée, qui dépend fortement de la concentration en ion dopant. Dans ce cas, il est possible de noter un transfert résonant entre deux ions praséodyme par exemple de type: $|^3P_0 + ^3H_4\rangle \rightarrow |^1D_2 + ^3H_6\rangle$.¹¹ Ce phénomène est fortement dépendant de la distance $\text{Pr}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$. Dans les matériaux étudiés, le praséodyme est utilisé comme dopant en très faible concentration (par exemple 0,1 mol% pour nos matériaux). Ces très faibles concentrations ne permettent pas des distances $\text{Pr}^{3+} - \text{Pr}^{3+}$ suffisamment courtes pour que le phénomène de relaxation croisée soit suffisamment important pour expliquer l'augmentation de l'émission du niveau 1D_2 . Il a pu être montré dans les cas de KNOP et NNOP que les taux de relaxations croisés étaient négligeables. (ii) Dans le cas

des faibles concentrations en praséodyme, les relaxations par les phonons du réseau (multiphonons) peuvent être responsables de la variation du ratio d'intensité de ces deux transitions. Cependant, les fréquences des phonons mises en jeu ainsi que la séparation en énergie entre les niveaux 3P_0 et 1D_2 ne permettent pas d'expliquer les fortes relaxations $^3P_J \rightarrow ^1D_2$.¹²⁻¹⁵ (iii) Enfin, il est possible que l'augmentation de la luminescence du niveau 1D_2 au dépend des niveaux 3P_J soit due à l'existence d'une bande de transfert de charge.¹⁶⁻¹⁹ Ceci a été largement reporté dans la littérature. La nature de cette bande de transfert de charge reste sujet à débats. Tout d'abord nommée bande de transfert de charge d'intervalence (ou IVCT), mais ceci en désaccord avec la définition IUPAC (car IVCT doit être utilisée pour définir un transfert de charge entre deux mêmes éléments de valences différentes), elle fût renommée transfert de charge métal-métal (MMCT).²⁰ Récemment, Barandiarán *et al.*, s'appuyant sur des calculs des niveaux énergétiques, ont opté pour un transfert de charge ligand-métal (LMCT).²¹ Notre étude s'intéressant principalement à l'effet de la composition du matériau sur la position de cette bande de transfert de charge et son influence sur les propriétés optiques des matériaux en question, nous parlerons simplement de bande de transfert de charge (ou CT). Cependant, il est important de noter que dans le cas d'une MMCT l'état excité par lequel se fait le transfert est le $[Pr^{3+} - O - Nb^{5+}] / [Pr^{4+} - O - Nb^{4+}]$. Dans le cas d'une LMCT, l'état excité du transfert est $[Pr^{3+} (^3H_4) - Nb^{4+} - O]$.²² La figure 4.2.a. représente les niveaux d'énergie du praséodyme avec une bande de transfert de charge (indiquée par CT) dont la position énergétique varie. Sa position énergétique augmente vers les schémas situés les plus à droite (de (1) à (5)) de la figure 4.2. On a ici choisi arbitrairement de représenter une augmentation du niveau d'énergie en bas de la parabole de configuration mais il est important de noter qu'un décalage vers la droite de la parabole aurait le même effet. Pour rappel, le décalage de la parabole sera d'autant plus important que l'on déstabilise la liaison chimique. Ainsi pour les transitions $4f^2-4f^2$ ($^3H_4 \rightarrow ^3P_J$ ou $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$) il n'y a pas de décalage (cf figure 4.2.). Sur cette figure, une excitation UV est capable d'exciter dans la bande de transfert de charge. Sur le schéma le plus à gauche (1), la bande de CT est très basse, et conduit majoritairement à une extinction de la luminescence par désexcitation non radiative. Lorsque la position énergétique de la bande CT augmente (2), un transfert efficace vers le niveau 1D_2 apparaît, conduisant à une augmentation de la luminescence rouge. En continuant d'augmenter la position de la bande CT (3), des transferts efficaces vers les niveaux 3P_J et 1D_2 sont possibles, donnant l'accès aux deux émissions. Si l'énergie de la bande CT continue d'augmenter (4), le transfert vers 1D_2 ne devient plus favorable, la barrière énergétique entre le bas de la parabole CT et son intersection avec la 1D_2 étant trop élevée. Dans ce cas, il est observé une émission majoritaire dans le vert. Enfin, dans le cas extrême d'une augmentation de la position de la bande CT (5), les barrières thermiques vers les niveaux 3P_J et 1D_2 sont trop élevées, limitant fortement l'émission sous excitation dans la bande CT.

Optimisation des propriétés de luminescence persistante dans le rouge par substitution cationique, cas des niobates dopés praséodyme

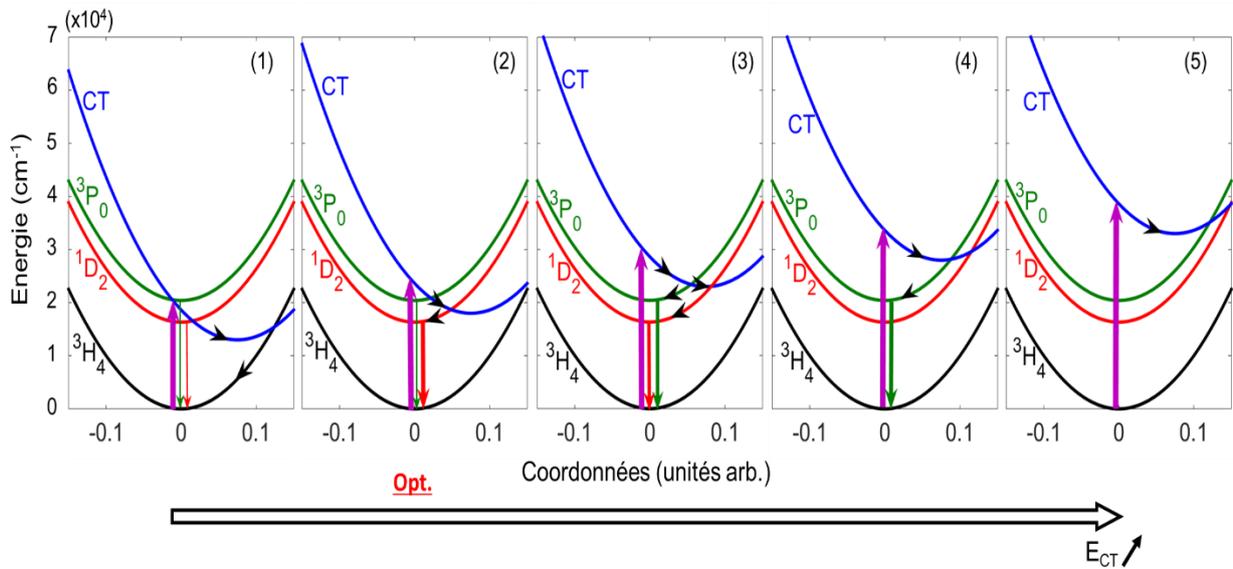


Figure 4.2.a. Représentation schématique de l'évolution de la position de la bande de transfert de charge et conséquences sur l'évolution de la luminescence du praséodyme sous excitation dans l'UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

Comme représenté sur les schémas de la figure 4.2.b., des transferts de charge similaires peuvent avoir lieu en excitant dans les niveaux de l'ion Pr^{3+} (3P_J) dans la gamme spectrale du bleu.

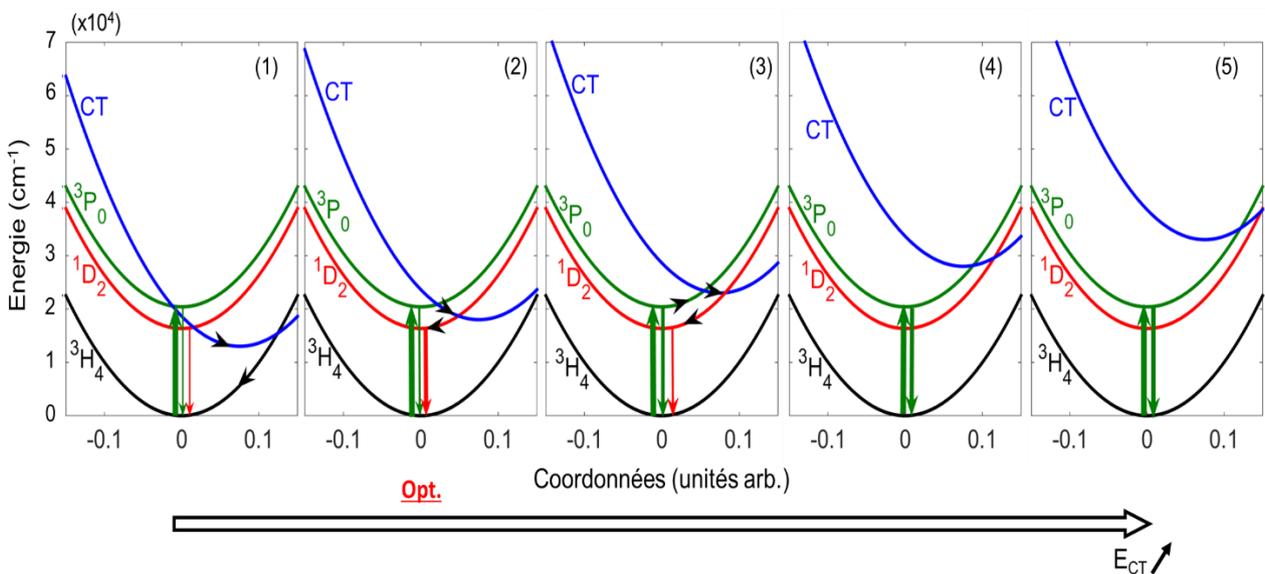
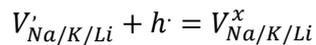


Figure 4.2.b. Représentation schématique de l'évolution de la position de la bande de transfert de charge et conséquences sur l'évolution de la luminescence du praséodyme sous excitation dans $^3H_4 \rightarrow ^3P_J$ ($\lambda_{exc} = 480 \text{ nm}$).

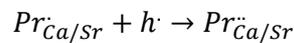
1.3) Propriétés de luminescence persistante des niobates

Les niobates présentant des propriétés de luminescence persistante, plusieurs études se sont précédemment attachées à déterminer le mécanisme de la luminescence persistante ainsi que la

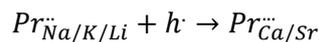
possible nature des pièges impliqués. En effet, lors de son étude initiale sur les niobates de sodium dopés praséodyme,⁹ Boutinaud *et al.* suggéraient un mécanisme passant par le piégeage d'électron par l'intermédiaire de lacunes d'oxygène. Cependant, comme l'a montré par les calculs Shigemi *et al.*, sous air (atmosphère oxydante) les lacunes d'oxygènes ne sont pas favorisées.²³ En revanche, les lacunes de sodium (cation en site A) sont favorisées lors de l'élaboration sous air. Les lacunes de sodium correspondraient alors à de potentiels pièges à trous. En utilisant les notations de Kröger Vink,²⁴ le piégeage de trous par une lacune cationique s'écrirait selon l'équation suivante : $V'_{Na} + h\cdot = V^x_{Na}$. Dans le cas des échantillons étudiés au cours de cette étude, il pourrait alors y avoir formation des défauts pièges suivants :



Katayama *et al.*, lors de l'étude des titanates de calcium et strontium, postulent un mécanisme par piégeage de trous.⁵ En plus des lacunes cationiques, le possible rôle du praséodyme comme piège à trou est mis en évidence :



Ce qui en extrapolant, donne dans le cas de des matériaux niobates de cette étude :



En parallèle des travaux effectués sur les niobates à luminescence persistante dans mes travaux de thèse, plusieurs équipes effectuaient également des travaux de recherche sur ce type de matériaux, soulignant leur intérêt. L'intérêt des monocristaux peut être mis en avant par les travaux de S. Lin *et al.* qui étudient les propriétés de la luminescence dans des monocristaux de $LiNbO_3$ dopés à l'ion Pr^{3+} et comparent avec un co-dopage avec de l'ion Mg^{2+} .⁴ Concernant l'élaboration de nouveaux matériaux type pérovskite dopés au praséodyme pour l'émission de luminescence persistante rouge, on peut noter les travaux de B. Wang *et al.* qui étudient les propriétés de $Ca_4Ti_3O_{10}:Pr^{3+}$ et proposent un co-dopage à l'ion Y^{3+} pour améliorer les propriétés.²⁵ Enfin, nous pouvons remarquer que des études visant à tenter de mieux expliquer le mécanisme de la luminescence persistante sont toujours en cours.²⁶

II. Elaboration et caractérisations structurales de $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ et $Li_{1-y}Na_yNbO_3:Pr^{3+}$

II.1) Elaboration par voie solide

Avant de tenter d'élaborer les monocristaux, dont le procédé de fabrication est relativement lourd et couteux, une étude des propriétés optiques des niobates dopés praséodymes en fonction de leur contre cation est dressée. Cette étude est réalisée sur des composés élaborés par voie solide classique. Ce type d'élaboration possède les avantages d'être assez rapide, reproductible et simple à mettre en œuvre (température requises accessibles avec des fours classique).

Optimisation des propriétés de luminescence persistante dans le rouge par substitution cationique, cas des niobates dopés praséodyme

Tableau 4.1 : Composition des matériaux élaborés et étudiés le long de ce chapitre.

Alcalins		Composition	Abréviation
3	Li +1 6,94 Lithium 1,0	$\text{LiNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	LNOP
2		$\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($0.8 \leq y \leq 0.99$)	LNNOP y
11	Na +1 22,99 Sodium 0,9	$\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	NNOP
3		$\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($0.4 \leq x \leq 0.9$)	KNNOP x
19	K +1 39,10 Potassium 0,7	$\text{KNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$	KNOP
4			

Les échantillons considérés sont, $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0, 0,4, 0,5, 0,7, 0,9$ et 1 nommés respectivement KNOP, KNNOP 0,4, KNNOP 0,5, KNNOP 0,7, KNNOP 0,9 et NNOP), les matériaux références non dopés KNbO_3 et NaNbO_3 (respectivement KNO et NNO) ainsi que $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($y = 0,8, 0,9, 0,94, 0,95, 0,97, 0,98, 0,99$ et 1, respectivement LNOP 0,8, LNOP 0,9, LNOP 0,94, LNOP 0,95, LNOP 0,97, LNOP 0,98, LNOP 0,99 et NNOP) furent élaborés à partir des précurseurs K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 et $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$. Après pesée en quantités stœchiométriques, les précurseurs ont été finement broyés dans un mortier en agate avant de passer au four pendant deux heures entre 1050 et 1200 °C. Dans certains cas particuliers, une atmosphère inerte (Ar) et réductrice (NOXAL 4, 10 % H_2 / 90 % Ar) à 1200 °C a été utilisée pour l'élaboration et les recuits de $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$. Pour assurer la reproductibilité de l'élaboration, les vitesses de montée et descente en température ont été fixées à 100 K.h⁻¹.

Les échantillons ainsi élaborés se présentent sous forme de poudre blanche et leur caractérisation structurale sera étudiée dans la section suivante.

II.2) Etude structurale par DRX

La diffraction des rayons X sur poudre de nos échantillons a été réalisée afin d'identifier leur structure. Les résultats, présentés sur la figure 4.3, montrent que chaque échantillon est monophasé avec une structure type pérovskite orthorhombique et que les diagrammes de diffraction des rayons X sont en accord avec les pics de diffraction présents dans les bases de données ICDD. Ceci nous montre dans un premier temps que l'ajout du dopant Pr^{3+} n'induit pas de changement de structure. En zoomant sur un groupe de pics (figure 4.3 b), on peut se rendre compte que l'augmentation de x (taux de Na^+) conduit à un décalage des pics de diffraction vers les plus larges angles. Sachant que les ions K^+ (1,38 Å) ont un rayon ionique plus important que les ions Na^+ (1,02 Å),²⁷ le volume de la maille décroît lorsque le taux de Na^+ est augmenté, conduisant au décalage observé des pics de diffraction vers les grands angles. Cependant, cette tendance n'apparaît pas vérifiée pour KNNOP 0,7. L'apparition d'une transition de phase entre les compositions $x = 0,5$ et 0,7, qui a été démontrée dans des précédents travaux pourrait être à l'origine de cet effet.²⁸

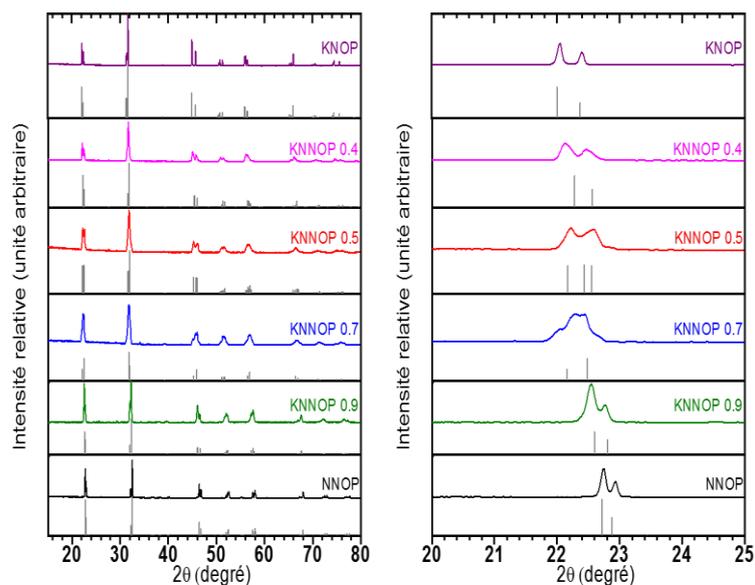


Figure 4.3. Diagrammes de DRX des échantillons $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ ($x = 0, 0,4, 0,5, 0,7, 0,9, 1$). Les lignes grises dessous représentent les pics de diffraction correspondant aux références ICDD. La figure de droite est un agrandissement dans la gamme $20^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$.

Pour les échantillons LNNOP, on identifie aussi une structure type pérovskite orthorhombique en accord avec les données ICDD (Figure 4.4). On remarque que pour le matériau LNNOP 0,2 l'apparition d'un pic vers 24° , en accord avec la fiche ICDD de $LiNbO_3$. De plus, on peut également remarquer que quand y , quantité de Na, diminue, les pics se décalent vers de plus grands angles, en accord avec le plus petit rayon ionique de Li^+ ($0,74 \text{ \AA}$) comparé à Na^+ ($1,02 \text{ \AA}$).²⁷

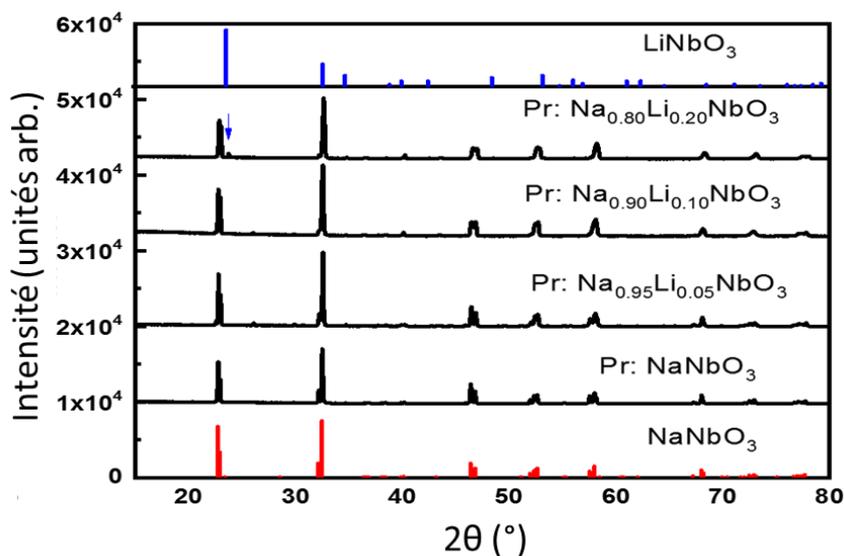


Figure 4.4 : Diagrammes de DRX des échantillons $Li_{1-y}Na_yNbO_3:Pr^{3+}$.

II.3) Elaboration du monocristal

Etant donné que le but ultime de cette étude est si possible l'obtention d'un monocristal émettant de la luminescence persistante dans le rouge, nous avons collaboré avec un partenaire industriel dans cette étude, la société FEE et en particulier avec D. Rytz responsable du service recherche et développement. Ainsi en parallèle à des études sur les propriétés optiques des matériaux élaborés par voie solide, des tentatives d'élaboration de monocristaux de $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ont été réalisées à la FEE (Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe – Edelsteine/Edelmetalle – GmbH) à Idar Oberstein en Allemagne. L'échantillon monocristallin que l'on a pu étudier a été obtenu par technique de top-seeded solution growth (TSSG). Pour se faire, le diagramme de phase de $\text{Na}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ de M. W. Shafer et R. Roy²⁹ a été utilisé pour déterminer les conditions thermiques de croissance des cristaux. Le bain, avant tirage, contenait un excès de 28 mol% en Na_2O (proche de $0,36 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + 0,64 \text{ Na}_2\text{O}$), car selon le diagramme de phase, la croissance de NaNbO_3 devait être possible à la température du liquidus (proche de 1100 °C). Le cristal obtenu de quelques mm^2 nous a permis de réaliser des mesures optiques.

III. Du vert au rouge : évolution de la bande de transfert de charge et modifications des propriétés optiques

III.1) Détermination expérimentale

III.1.1) Dans le système $K_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_4:\text{Pr}^{3+}$

Une façon d'estimer expérimentalement la position énergétique de la bande de transfert de charge est d'analyser le spectre d'excitation de la luminescence. En analysant l'émission dans la bande spectrale du rouge centrée à 612 nm, les spectres d'excitation (Figure 4.5) ont été enregistrés. Ces spectres d'excitation, pour tous les échantillons sont composés d'une large bande située entre 25000 et 40000 cm^{-1} dans le proche UV et de trois pics plus fins et moins intenses situés entre 20000 et 25000 cm^{-1} (dans l'UV/bleu entre 400 et 500 nm). Les trois bandes aux plus basses énergies entre 20000 et 25000 cm^{-1} proviennent des transitions $4f^2-4f^2$ de l'ion Pr^{3+} $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_J$ ($J = 0, 1, 2$) suivies du transfert vers le niveau $^1\text{D}_2$. La bande large est constituée de deux contributions. La première, autour de 34000 cm^{-1} , peut être attribuée à l'absorption de la matrice, transition bande de valence / bande de conduction où les électrons du haut de la bande de valence (constituée des bandes O – 2p) sont excités dans la bande de conduction (bandes Nb – 4d), soit la transition $\text{Nb}^{5+} - \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Nb}^{4+} - \text{O}^-$.²² Pour corroborer cette attribution, les transitions bande de valence / bande de conduction sont aussi présentes sur les spectres de réflexion diffuse des poudres non dopées (cf. annexe 4). Enfin, la seconde contribution de la bande large, dont la position est sensible à la quantité de sodium, est attribuée à la bande de transfert de charge. Lorsque le taux de sodium augmente, la position de la bande se décale vers les plus basses énergies, traduisant une baisse de la position de la bande de transfert de charge. Ceci est en accord avec les estimations de l'évolution de sa position obtenue utilisant le modèle de Boutinaud présenté dans la suite de ce chapitre.

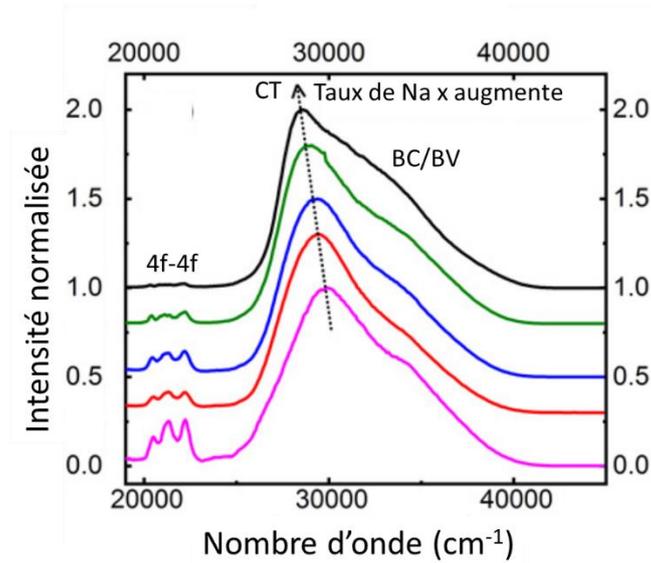


Figure 4.5. Spectres d'excitation de $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ ($x = 0,4, 0,5, 0,7, 0,9$ et 1 de bas en haut).

Les composés niobates dopés praséodyme étudiés présentent une luminescence rouge liée à la position d'une bande de transfert de charge permettant de dépeupler efficacement le niveau excité 3P_J pour favoriser l'émission à partir du niveau excité 1D_2 . En changeant par des substitutions cationiques la composition du matériau, on s'attend à des modifications des propriétés optiques résultant d'une évolution de la position en énergie de la bande de transfert de charge. Dans les travaux pionniers de Ph. Boutinaud, une formule empirique avait été établie pour prévoir l'évolution de la position de la bande de transfert de charge :^{18,19}

$$CT(Pr, cm^{-1}) = k_{CN'} \left[\chi_{CN}(Pr^{3+}) - \alpha_{CN'}^{CN} \frac{\chi_{CN'}(Nb^{5+})}{d_{corr}} \right] \quad (1)$$

Dans cette formule, CN et CN' représentent les nombres de coordination des ions Pr^{3+} et Nb^{5+} dans leur site cristallographique respectif. $\chi_{CN}(Pr^{3+})$ et $\chi_{CN'}(Nb^{5+})$ sont les valeurs de l'électronégativité de l'ion Pr^{3+} en coordinance 12 et de l'ion Nb^{5+} en coordinance 6, valeurs égales à 1,258 et 1,862 respectivement.³⁰ Enfin, d_{corr} correspond à la plus courte distance $Pr^{3+} - Nb^{5+}$ dans le composé. Les paramètres k_{CN} et $\alpha_{CN'}^{CN}$ peuvent être obtenus en traçant la régression linéaire de la position de la bande CT (expérimentale) en fonction de $\left[\frac{\chi_{CN'}(Pr^{3+})}{d_{corr}} \right]$ (cf annexe A.4.1). Les valeurs de ces paramètres, combinées aux valeurs constantes pour les composés $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ de $\chi_{CN}(Pr^{3+})$ et $\chi_{CN'}(Nb^{5+})$, vont permettre de simplifier l'équation (1) pour obtenir une position de la bande CT en fonction de seulement la plus courte distance (d_{corr}) :

$$CT(Pr, cm^{-1}) = 78876 - \frac{164613}{d_{corr}} \quad (2)$$

Grâce à cette équation, on peut en déduire que selon le modèle de Ph. Boutinaud, la position en énergie de la bande de transfert de charge devrait diminuer lorsque d_{corr} diminue, soit lorsqu'une plus forte quantité de Na^+ substitue K^+ (cf tableau A.4.2 en annexe).

Optimisation des propriétés de luminescence persistante dans le rouge par substitution cationique, cas des niobates dopés praséodyme

III.1.2) Dans le système $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$

Dans le cas des composés $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, on remarque également sur les spectres d'excitation la présence d'une bande large due aux contributions de la transition bande à bande à laquelle s'ajoute une bande de transfert de charge ainsi que les 3 pics caractéristiques de l'ion Pr^{3+} [transitions $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_j$]. Dans ce cas, lorsque la teneur en ion Na^+ dans le matériau augmente, la bande de transfert de charge se décale vers les plus hautes énergies. Ceci est à l'opposé de ce qui se passait lors de la substitution de l'ion K^+ par Na^+ et cela apparaît logique compte tenu de la position de ces cations dans la classification périodique des éléments. En effet, la substitution des ions Li^+ par des ions Na^+ , conduit à une augmentation du volume de la maille (comme observé en DRX) et donc à un d_{corr} plus important. Or, comme montré dans l'équation (2), plus d_{corr} augmente, plus l'énergie de la bande de transfert de charge est grande. Au contraire, dans le cas de Na^+ substituant K^+ , on a une diminution du volume de la maille, une diminution de d_{corr} et donc une diminution de l'énergie de la bande de transfert de charge. Par ailleurs, il semblerait que l'intensité relative de la bande de transfert de charge augmente de $y = 0$ à $y = 0,97$ ou $0,96$ puis re-diminue. Puisque l'on considère l'excitation à 612 nm (soit dans la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$), une augmentation de l'intensité de la bande de transfert de charge (de $y = 1$ à $y = 0,97$) signifie que le transfert vers le niveau $^1\text{D}_2$ est de plus en plus efficace, soit que la barrière énergétique [CT $\rightarrow ^1\text{D}_2$] est de plus en plus faible. Comme simultanément la position énergétique de la bande de transfert de charge diminue, la bande de transfert de charge doit être trop haute en énergie pour la matrice NNOP. En voyant sa position énergétique baisser, la bande de transfert de charge passe par une position optimale. Dans cette position optimale, la barrière énergétique CT $\rightarrow ^1\text{D}_2$ est faible mais la barrière énergétique de la transition CT $\rightarrow ^3\text{H}_4$ est encore suffisante pour prévenir de la désexcitation non radiative. De même, l'intensité des trois bandes dues aux transitions $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_j$ semble augmenter également jusqu'à $y=0,97$. Cela signifie que le transfert $^3\text{P}_j \rightarrow ^1\text{D}_2$ passe par un maximum d'efficacité pour cette valeur de y .

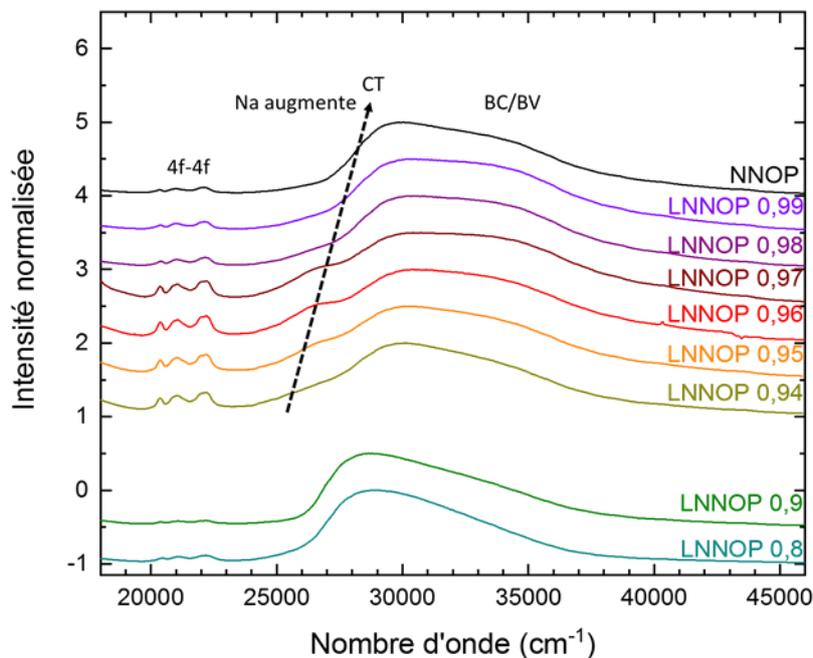


Figure 4.6. Spectres d'excitation de $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($y = 0,8, 0,9, 0,94, 0,95, 0,96, 0,97, 0,98, 0,99$ et 1 de haut en bas).

III.2) Evolution des propriétés d'émission

III.2.1) Dans le système $K_{1-x}Na_xNbO_4:Pr^{3+}$

Dans la figure 4.7 (a), des images des échantillons sous excitation UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm), *i. e.* dans la bande de transfert de charge, est présentée. On peut visualiser que la luminescence devient de plus en plus intense dans le rouge. Les spectres de photoluminescence reportés sur la figure 4.7 (b) sous la même excitation présentent donc une contribution dans le rouge qui augmente quand le taux de Na augmente en bon accord avec les photos. Dans le cas d'une excitation à 480 nm (dans les niveaux 3P_1 du Pr^{3+}), la même tendance est constatée (cf. annexe A.4.3). La diminution de la position de la bande de transfert de charge observée sur les spectres d'excitation est une explication plausible à cette observation.

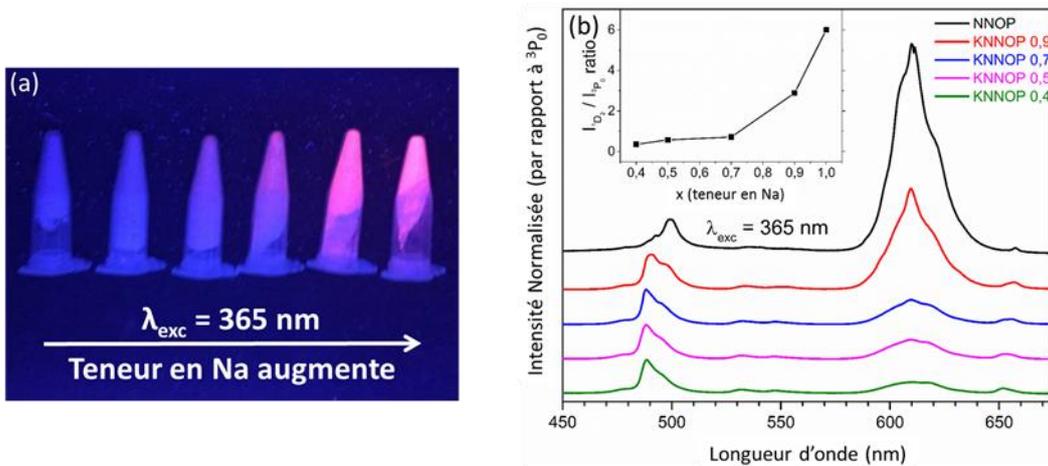


Figure 4.7. (a) Photographie des échantillons $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ sous excitation UV. Spectres d'émission de ces échantillons avec $\lambda_{exc} = 365$ nm. En insert est représentée l'évolution de l'intensité de l'émission $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ comparée à la transition $^3P_1 \rightarrow ^3H_4$ en fonction du taux de Na^+ .

III.2.2) Dans le système $Li_{1-y}Na_yNbO_3:Pr^{3+}$

Dans les cas des $Li_{1-y}Na_yNbO_3:Pr^{3+}$, exposé figure 4.8, on peut tout d'abord supposer en regardant les photos que les composés intermédiaires proches de $NaNbO_3$ (autour de $y = 0,97$) ont une émission rouge maximale. La comparaison des spectres d'émission normalisés confirme que le ratio émission rouge / émission verte est bien maximal pour la composition $y = 0,97$. Or, la position énergétique de la bande de transfert de charge diminue avec l'ajout de Li^+ . Pour $NaNbO_3:Pr^{3+}$, la bande CT est un peu trop haute en énergie, puis par ajout de Li^+ la position devient optimale pour $y = 0,97$ puis continue à s'abaisser en énergie conduisant à une diminution de l'émission à partir du niveau 1D_2 . Ceci est en bon accord avec les spectres d'excitation indiquant que l'intensité de la bande de transfert de charge augmentait de $y = 1$ à $y = 0,97$ puis diminuait. Sous excitation à 480 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3P_1$), une tendance similaire peut être observée (cf. annexe A.4.3). Cependant les écarts entre les différents échantillons apparaissent beaucoup moins marqués. Encore une fois, ces résultats sont en bon accord avec les spectres d'excitation dans lesquels l'intensité des bandes $^3H_4 \rightarrow ^3P_1$ était maximale pour LNNOP 0,97.

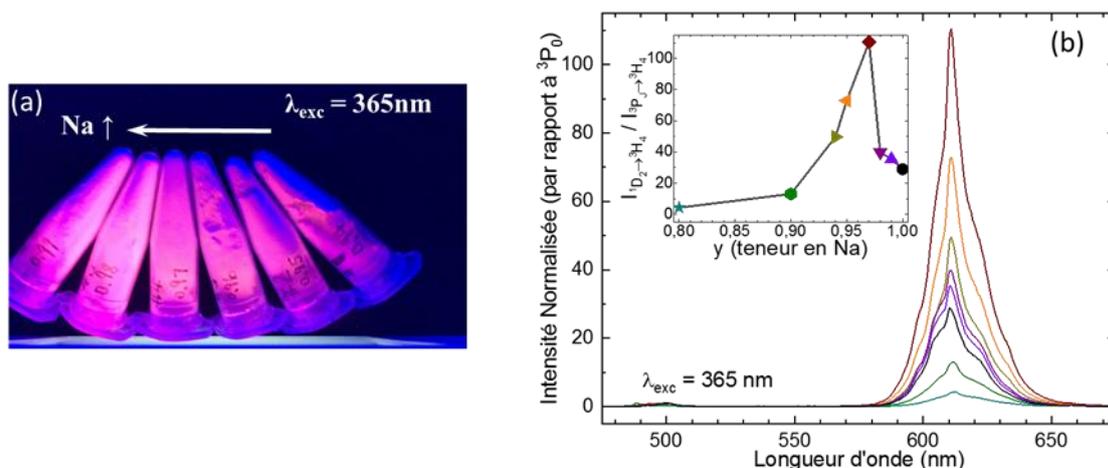


Figure 4.8. (a) Photographie des échantillons $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365\text{ nm}$). (b) Spectres d'émission de ces échantillons avec $\lambda_{\text{exc}} = 365\text{ nm}$. En insert est représentée l'évolution de l'intensité de l'émission ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ comparée à ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ en fonction du taux de Na^+ .

III.2.3) Conclusions sur le matériau optimisé pour l'émission rouge

Conjointement avec l'évolution de la bande de transfert de charge observée expérimentalement, les caractéristiques de photoluminescence sous excitation dans l'UV et dans le bleu sont expliquées par les schémas de principe des figures 4.2 (a) et 4.2 (b) respectivement. Tout d'abord, dans le système $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, le long de la solution solide en se déplaçant vers le composé pur sodium, la position énergétique de la bande de transfert de charge diminue et le ratio émission rouge / émission verte augmente. Schématiquement, les configurations énergétiques de nos matériaux se situent entre la configuration du milieu (3) et la configuration optimale (2) des figures 4.2 (a). Dans le cas des $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, plus il y a de sodium, plus la bande de transfert de charge se décale vers les hautes énergie. Le ratio émission rouge / émission vert va augmenter jusqu'à un maximum (en $y = 0,97$) puis redescendre. Le matériau $\text{Li}_{0,03}\text{Na}_{0,97}\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ serait alors dans la configuration optimale (2) et les matériaux possédant plus de Li^+ seraient plus à gauche (1) contrairement à ceux plus riches en Na^+ plus vers la droite (3).

IV. Propriétés de luminescence persistante, détermination du meilleur matériau et explication du mécanisme

IV.1) Propriétés de luminescence persistante de $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$

IV.1.1) Emission et déclin de luminescence persistante

Les déclins de luminescence persistante, après excitation dans l'UV à 365 nm, des matériaux $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sont présentés sur la figure 4.9 (a). Sur cette figure, les déclins enregistrés sont centrés à la longueur d'onde nous intéressant, 612 nm *i.e.* l'émission persistante rouge du niveau ${}^1\text{D}_2$ vers le niveau ${}^3\text{H}_4$. Dans ce chapitre l'émission persistante dans le rouge est recherchée, la longue durée d'observation par caméra n'est donc plus suffisante, l'œil humain doit également être capable de voir la longue émission. C'est pourquoi sur cette figure, l'axe des ordonnées est donné en $\text{Lux}\cdot\text{m}^{-2}$. Une calibration en intensité a donc ici été réalisée avec de l'aluminate de strontium dopé europium/dysprosium. Une augmentation d'intensité de luminescence persistante est observée pour une augmentation du taux de sodium. Le déclin de la luminescence persistante de l'échantillon KNNOP

0,4 n'est ici pas représenté à cause de sa trop faible intensité. Il en va de même pour le composé sans sodium qui ne présente quasiment pas de luminescence persistante.

Sur ce graphique est également représenté le déclin de luminescence persistante du monocristal NNOP obtenu. Afin d'être comparable avec les mesures réalisées sur les échantillons élaborés sur poudre, les excitations et mesures ont été effectuées avec un masque afin d'avoir de la luminescence persistante provenant d'une même surface. Nous avons également finement broyé une partie du monocristal et réalisé les mêmes mesures sur la poudre ainsi obtenue. Comparant NNOP élaboré par voie solide et monocristalline on peut observer un net gain d'intensité de luminescence persistante (d'un facteur 8 pour le monocristal broyé et 11 pour le monocristal par rapport au matériau élaboré par voie solide) et également un temps de luminescence persistante enregistrable plus longtemps. Dans le cas des monocristaux, moins de défauts sont présents dans le matériau, pouvant expliquer une diminution des phénomènes parasites tels que des désexcitations non radiatives ou quenching de la luminescence. La comparaison entre le monocristal avant et après broyage met en évidence un effet de volume dans le cas du monocristal transparent déjà reporté par ailleurs (cf. chapitre III, section 2.4) et qui mène à ce gain en intensité.

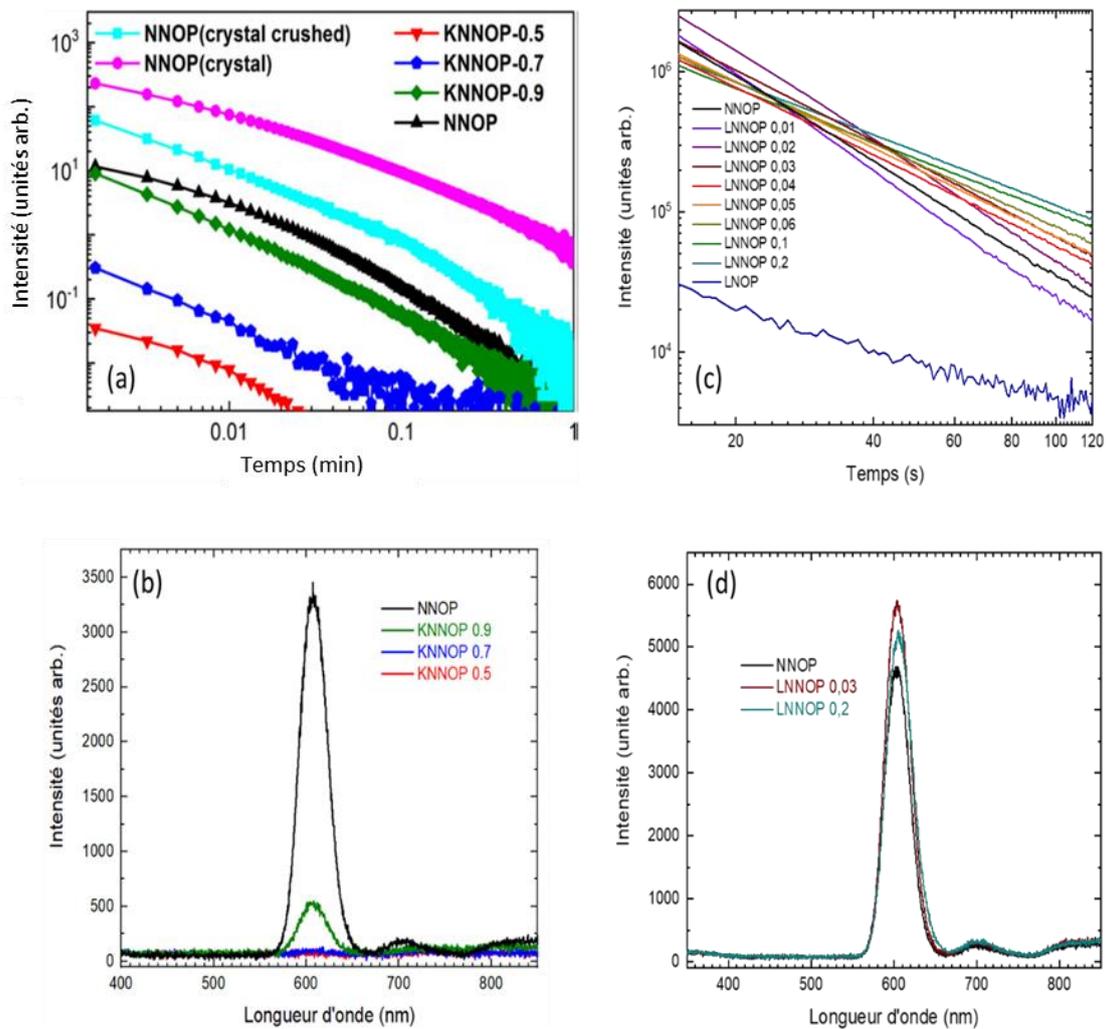


Figure 4.9. (a) Déclins de luminescence persistante des matériaux $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ et (c) $Li_{1-y}Na_yNbO_3:Pr^{3+}$. (b) et (d) Spectres d'émission de la luminescence persistante de quelques échantillons correspondant. Ces données ont été enregistrées après 5 minutes d'excitation à 365 nm.

Optimisation des propriétés de luminescence persistante dans le rouge par substitution cationique, cas des niobates dopés praséodyme

Dans les déclins précédemment étudiés, seule l'émission persistante de la transition $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ était reportée. Les spectres de luminescence persistante, tracés également sur la figure, indiquent l'absence d'émission dans le vert de la luminescence persistante due aux transitions $^3P_J \rightarrow ^3H_4$. Par ailleurs, il est possible d'observer des émissions persistantes à plus basse énergie (700 nm et 820 nm). Ces bandes d'émission persistante peuvent être attribuées à des transitions $^1D_2 \rightarrow ^3H_J$. L'absence d'émission persistante des niveaux 3P_J montre bien l'importance de la bande de transfert de charge pour le mécanisme de luminescence persistante.

IV.1.2) Thermoluminescence

Afin de déterminer l'efficacité des pièges des matériaux étudiés à fournir de la luminescence persistante, des spectres de thermoluminescence ont été enregistrés (cf. figure 4.10). Premièrement, toutes les courbes de thermoluminescence obtenues présentent des formes peu résolues, où plusieurs pics se superposent. Cela traduit l'existence de plusieurs types de pièges. Dans le cas de la substitution Na^+/K^+ , plus le taux de sodium est important, plus la courbe de thermoluminescence se décale vers les hautes températures. Puisque pour avoir des propriétés de luminescence persistante optimales il faut des réponses en température centrées autour de la température ambiante, l'ajout de sodium apparaît comme améliorant la position des pièges dans la bande interdite. Cependant, il faut également prendre en compte l'intensité du signal de thermoluminescence autour de la température de travail. C'est pourquoi, en insert, est présenté un diagramme en bâtonnets représentant l'aire intégrée des courbes de thermoluminescence des échantillons ici étudiés. Il en résulte que les compositions les plus riches en sodium peuvent piéger plus de charges en plus d'avoir des pièges plus efficaces pour la luminescence persistante. C'est en adéquation avec les résultats précédents, montrant une amélioration des déclins de luminescence persistante lorsque x augmente.

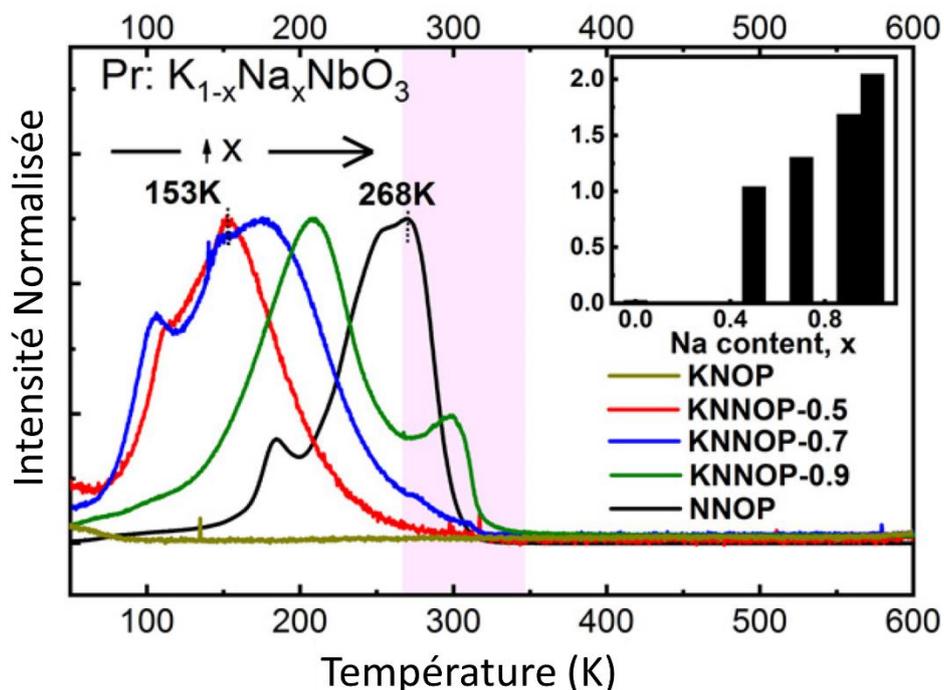


Figure 4.10. Courbes de thermoluminescence de $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ ($x = 0, 0,5, 0,7, 0,9$ et 1) enregistrées après 5 minutes sous excitation UV (365 nm) à 10 K.

IV.2) Propriétés de luminescence persistante de $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$

IV.2.1) Emission et déclin de luminescence persistante

Dans les cas des $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, on peut remarquer que l'intensité initiale (dans notre cas 15 secondes après arrêt de l'excitation) augmente du composé niobate de sodium jusqu'au composé LNNOP 0,02 puis diminue jusqu'au composé niobate de lithium, LNOP (figure 4.9 (c)). Ce dernier présente une intensité de luminescence persistante très faible comparée aux autres échantillons étudiés. Par ailleurs, la pente du déclin semble augmenter de NNOP à LNNOP 0,02 puis diminuer jusqu'à LNNOP 0,2. Il apparaît difficile de comparer avec le composé KNOP tant son déclin est faible et bruyé. La comparaison des pentes met en évidence que les plus longs déclin de la luminescence persistante sont pour les matériaux à plus hauts taux de lithium. Comme pour les KNNOP, les spectres d'émission de luminescence persistante des matériaux LNNOP ne présentent pas de signal relatif à l'émission d'un niveau $^3\text{P}_j$ dans le vert (figure 4.9 (d)).

IV.2.2) Thermoluminescence

Les courbes de thermoluminescence des échantillons LNNOP (figure 4.11) montrent que lorsque l'on augmente le taux de Li^+ , le pic situé vers 280 K perd fortement en intensité au profit de la composante à 220 K mais s'élargit et se décale ainsi vers les plus hautes températures. Ce pic étant déterminant pour la luminescence persistante à température ambiante, il traduit bien la baisse du signal initial du déclin de luminescence persistante (pic moins intense) et la pente plus douce, plus favorable (décalage vers des températures plus hautes, plus proches de RT). Par ailleurs on remarque que le pic vers 210 K a une intensité augmentée. Etant donné sa position, ceci influence peu les propriétés de luminescence persistante. Enfin, si l'on compare les courbes précédentes à celles-ci, on peut remarquer une différence sur les signaux des échantillons NNOP. Ceci est lié à un changement d'appareil chauffant modifiant la vitesse de chauffe entre les séries de mesures.

Optimisation des propriétés de luminescence persistante dans le rouge par substitution cationique, cas des niobates dopés praséodyme

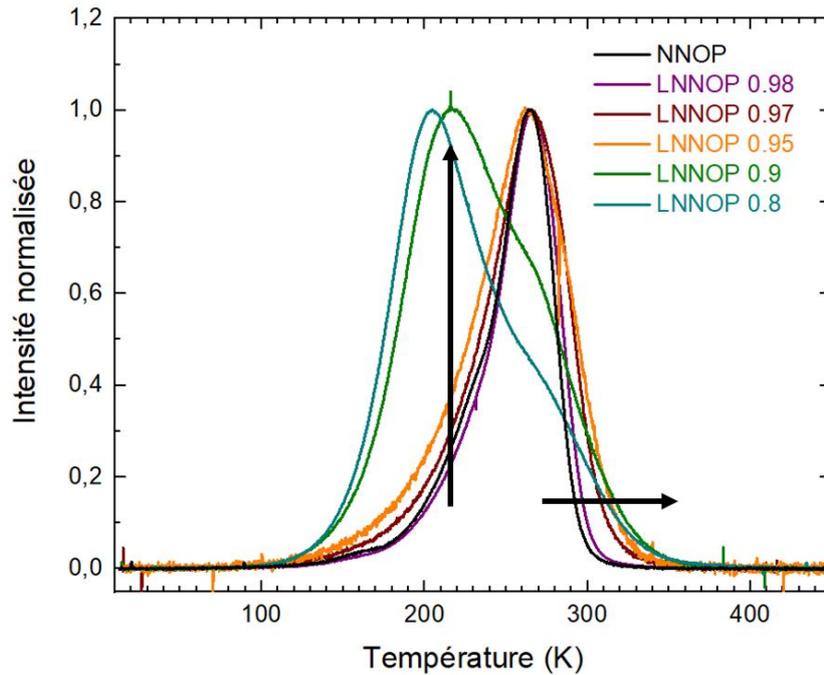


Figure 4.11. Courbes de thermoluminescence de $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ($y = 0, 0,8, 0,9, 0,95, 0,97, 0,98$ et 1) enregistrées après 5 minutes sous excitation UV (365 nm) à 10 K.

IV.3) Détermination de la nature des pièges

Maintenant que l'évolution de la profondeur des pièges avec le taux de Na a été élucidée, nous pouvons nous interroger sur la nature des pièges en question. Pour cela des élaborations de NNOP sous différentes atmosphères ont été réalisées. La comparaison des propriétés de luminescence persistante de ces matériaux est exposée sur la figure 4.12 (a). L'échantillon élaboré sous condition oxydante (air) présente le déclin de luminescence persistante le plus long et intense. L'échantillon élaboré sous conditions neutres est celui avec les moins bonnes propriétés. Les courbes de thermoluminescence sont en accord avec les déclin. En effet, autour de la température ambiante, l'intensité de thermoluminescence est la plus grande pour les conditions oxydantes puis réductrice puis neutre. En regardant en détail les courbes de thermoluminescence (figure 4.10), on peut remarquer l'existence de plusieurs pics, une bosse autour de 150 K, un pic fin à 180 K ainsi qu'une dernière contribution un peu en dessous de la température ambiante. L'intensité de chacun des pics varie drastiquement avec l'atmosphère d'élaboration. En effet, le pic proche de la température ambiante est le plus intense pour les conditions d'élaboration oxydantes puis réductrice et enfin neutre. Ceci est en accord avec les déclin de luminescence persistante précédemment mesurés.

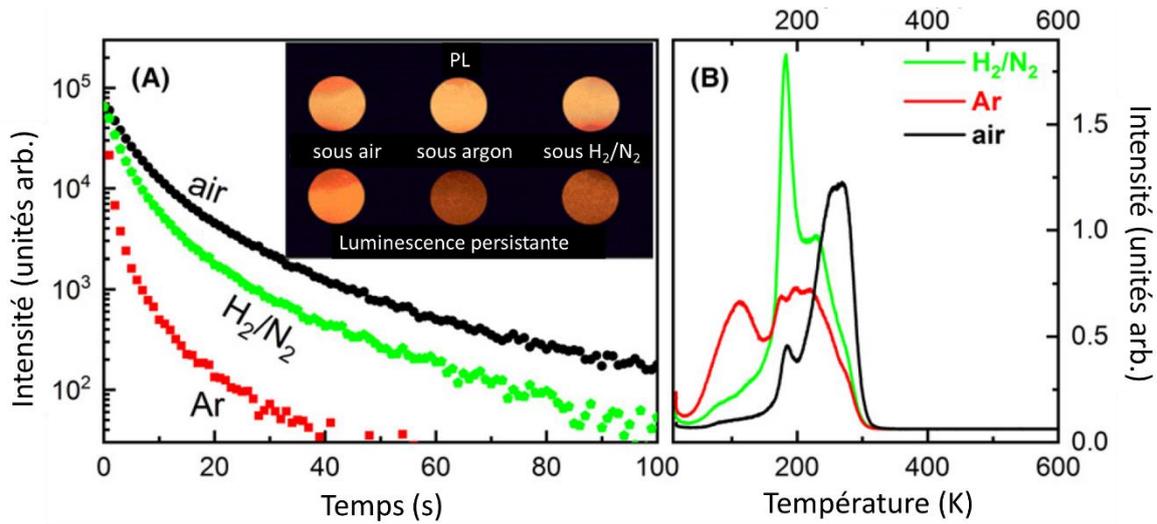
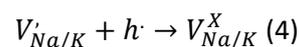
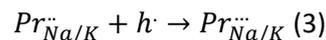


Figure 4.12. (a) Photographie et déclin de luminescence persistante de $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ élaborés sous différentes atmosphères. Une excitation sous UV (365 nm) pendant 5 minutes a été soumise aux échantillons avant l'acquisition. (b) Courbes de thermoluminescence de $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ élaborés sous différentes atmosphères enregistrées après 5 minutes sous excitation UV (365 nm) à 10 K.

L'évolution des profils de thermoluminescence avec les différentes atmosphères utilisées pour préparer les échantillons (figure 4.12 (b)) peut nous permettre de nous renseigner sur le type de pièges (à électrons ou à trous). Connaissant le type de pièges impliqués et les défauts probables dans ces composés, nous pourrions alors proposer les défauts utiles à la luminescence persistante. Le pic fin situé à 180 K quant à lui est très important pour le matériau élaboré sous atmosphère réductrice et est minimal pour celui élaboré sous air. Ce pic est si intense pour le matériau élaboré sous H_2/N_2 que la contribution qu'il apporte à température ambiante peut expliquer la plus haute intensité de la courbe de TL par rapport à celle du matériau élaboré sous argon. Dans tous ces matériaux, on effectue un dopage à l'ion praséodyme, des ions praséodyme interstitiels peuvent alors se former. Du fait des rayons ioniques similaires, les ions praséodyme vont préférentiellement s'insérer dans les sites Na^+/K^+ , et les défauts $\text{Pr}_{\text{Na/K}}^{\bullet\bullet}$ peuvent alors se former. Comme compensation de charge, des lacunes cationiques peuvent se former de type $V_{\text{Na/K}}^{\bullet}$. Ces deux types de pièges peuvent donc se former assez facilement dans des conditions d'élaboration oxydante et sont des pièges à trous.^{5,23} Etant donné qu'à température ambiante, la luminescence persistante est régie par les pièges majoritaires dans les conditions oxydantes, nos matériaux devraient tirer leurs propriétés à température ambiante des pièges à trous :



IV.4) Mécanisme schématique de la luminescence persistante

Suite aux résultats sur les propriétés de luminescence persistante observée ainsi que l'étude des pièges impliqués, un mécanisme schématique de luminescence persistante peut être dressé,

Optimisation des propriétés de luminescence persistante dans le rouge par substitution cationique, cas des niobates dopés praséodyme

expliquant également les variations des propriétés avec la composition des matériaux. Dans le cas du composé $\text{NNO}:\text{Pr}^{3+}$, le spectre d'excitation nous indique que l'énergie de la bande interdite (bandgap) est égale à $E_g = 3,69$ eV. La formule empirique $E_{\text{vc}} = E_g \times 1,08$ peut alors être utilisée pour déterminer la différence en énergie entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. Nous appellerons cette énergie E_{CT} , dont la valeur dans le cas de NNOP vaut $E_{\text{CT}} = 3,54$ eV. A partir des courbes de thermoluminescence, la profondeur des pièges peut être estimée grossièrement à l'aide de la formule:³¹

$$E_T = \frac{T_m}{500}$$

Le schéma exposé figure 4.12 peut être établi à la suite de ces travaux. Lorsque le matériau est irradié à l'aide d'un rayonnement UV, une paire électron trou peut être formée (processus ①). Le processus menant à sa génération diffère si l'on considère que la bande de transfert de charge est une MMCT ou une LMCT. En effet dans le cas d'une MMCT, l'excitation conduit à la formation du niveau $\text{Pr}^{4+} - \text{O} - \text{Nb}^{4+}$, qui par photo-ionisation va générer $\text{Pr}^{3+} - \text{O} - \text{Nb}^{4+} + e^-$. De plus, comme un niveau Pr^{4+} est formé lors de l'excitation CT, un transfert de charge de la bande de valence vers cet état excité peut avoir lieu $\text{Pr}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Pr}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Nb}^{5+} + h^\circ$.³² Il conduit alors à un retour à l'état fondamental et à la génération d'un trou dans la bande de valence. Dans le cas d'une LMCT, l'excitation UV conduira à la formation du niveau $\text{Pr}^{3+} - \text{O}^- - \text{Nb}^{4+}$. Une génération d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence conduit au retour à l'état initial. Le trou ainsi généré peut alors se piéger dans un piège à trou (processus ②). Il en est de même pour l'électron (processus ②'). Ensuite, si l'énergie apportée par le milieu extérieur (RT par exemple) est suffisante, les charges pourront se dé-piéger (processus ③ et ③') et conduire à l'émission de la luminescence persistante ④. Il est important de noter que le processus ③' se fera plus rapidement que le ③ dû à la plus faible profondeur des pièges à électron comparée aux pièges à trou.

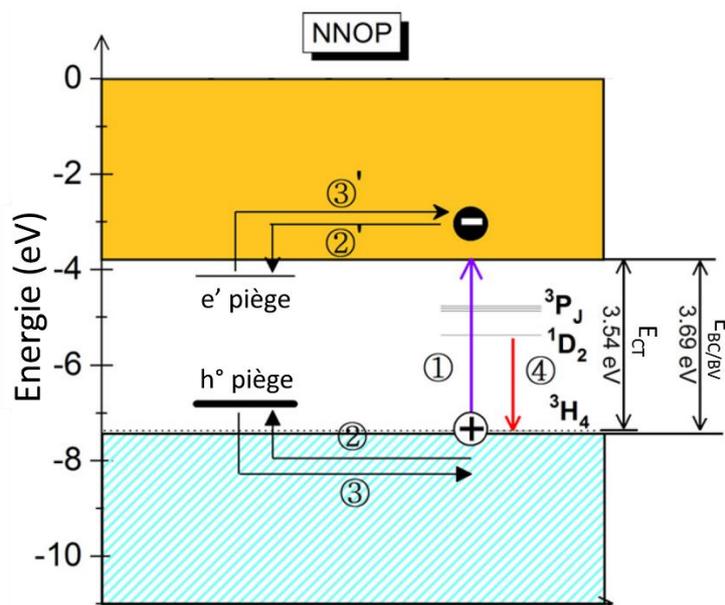


Figure 4.12 : Représentation schématique du mécanisme de luminescence persistante du matériau $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$.

Notre schéma, s'appuyant sur nos résultats expérimentaux et notamment l'étude de l'effet des conditions redox de l'élaboration, montre une cinétique de luminescence persistante limitée par la cinétique de dé-piégeage des trous. Ce modèle est en accord avec les précédents résultats de Katayama *et al.* et de Shigemi *et al.*^{5,23} Bien que non représentée sur le schéma, du fait de la forme du profil de thermoluminescence ainsi que de sa largeur, nous pouvons postuler l'existence d'une distribution de pièges, comme proposé par Yang *et al.*,²⁶ bien que dans notre cas nous optons pour un contrôle par les pièges à trous limitant.

Conclusions

L'étude des propriétés de photoluminescence des composés $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{Na}_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ a permis de montrer l'importance de la bande de transfert de charge sur les propriétés optiques des matériaux. En effet, la variation de la position énergétique de la bande de transfert de charge, qui varie en fonction du cation A, peut permettre de vider efficacement les niveaux $^3\text{P}_1$ pour peupler le niveau émetteur $^1\text{D}_2$. Il apparaît que plus le taux de substitution K^+ / Na^+ sera important, plus la bande de transfert de charge (CT) est élevée en énergie alors que la substitution par Li^+ conduit à l'effet inverse. Sachant qu'une élévation en énergie de la position de la bande de transfert de charge peut défavoriser le passage des niveaux $^3\text{P}_1$ vers le niveau $^1\text{D}_2$ et qu'une diminution peut augmenter les phénomènes de désexcitations non radiatives, il existe une position énergétique optimale de la bande de transfert de charge pour une émission maximale du niveau $^1\text{D}_2$. Expérimentalement, $\text{Na}_{0.97}\text{Li}_{0.03}\text{NbO}_3$ apparaît comme possédant une bande de transfert de charge dont la position est optimale pour l'émission dans le rouge souhaitée.

Les déclin de luminescence persistante, en accord avec les courbes de thermoluminescence, ont pu montrer l'influence du cation sur la position des pièges et leur efficacité à engendrer de la luminescence persistante. Il apparaît que la substitution de Na^+ par K^+ est néfaste à la luminescence persistante, à cause de la diminution de la profondeur de piège. Par ailleurs, la substitution par l'ion Li^+ peut permettre le décalage des pièges vers de plus hautes températures, et donc améliorer la durée d'émission persistante. Par contre, elle conduit également à une chute de l'intensité initiale du déclin (cf. représentation schématique sur la figure 4.13)).

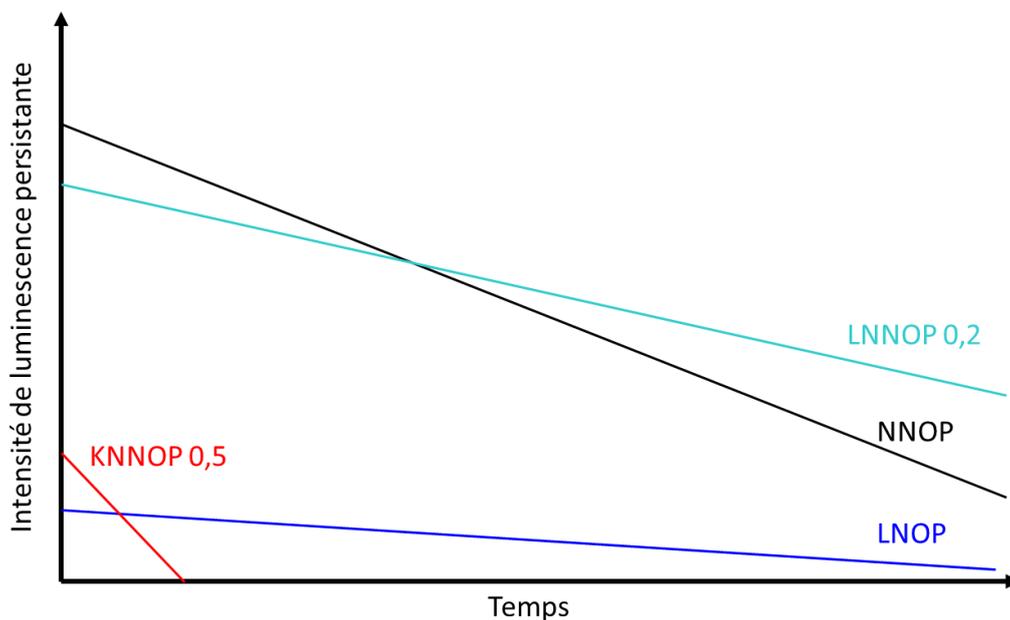


Figure 4.13 : Schéma synthétique représentant l'évolution des profils de luminescence persistante avec la substitution cationique.

La nature des pièges (pièges à trous ou électrons) a pu être discutée par le biais de matériaux élaborés sous différentes atmosphères. En effet, sous atmosphère réductrice ou oxydante, les défauts de différents types sont plus ou moins susceptibles d'être créés. Le recuit sous atmosphère oxydante (air), conduisant à la création de défauts de type piège à trous, est celui conduisant aux meilleures propriétés de luminescence persistante. Les pièges impliqués dans la luminescence persistante sont donc des pièges à trous. Cependant, le recuit sous atmosphère réductrice met en évidence la création de pièges trop peu profonds. Dans le mécanisme, les deux types de pièges semblent donc impliqués, bien que ceux déterminants pour les applications envisagées (à température ambiante) sont les pièges à trous.

Pour le cas du $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, des comparaisons des propriétés avec le matériau monocristallin ont pu être réalisées. Celles-ci ont permis de montrer le potentiel des matériaux monocristallins par rapport aux poudres élaborées par voie solide classique. Ils tirent notamment leurs avantages de leur transparence, et donc de la possible charge puis émission persistante dans tout leur volume. Les comparaisons entre le monocristal broyé et les poudres obtenues par voie solide mettent en évidence un possible effet bénéfique de la meilleure qualité cristalline du monocristal et des raies fines et intenses sont obtenues. Dans le but d'obtenir des matériaux transparents avec de bonnes propriétés de luminescence persistante dans le rouge, des monocristaux de LNNOP avec de faibles teneurs en lithium (jusqu'à $\gamma = 0,2$) pourraient être envisagés.

Optimisation des propriétés de luminescence persistante dans le rouge par substitution cationique, cas des niobates dopés praséodyme

Points clefs :

- Les matériaux $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ et $Li_{1-y}Na_yNbO_3:Pr^{3+}$ ont été élaborés par voie solide.
- La substitution cationique de Na^+ par Li^+ ou K^+ conduit à une évolution de la position de la bande de transfert de charge. La position optimale pour l'émission de rouge est obtenue pour le matériau $Li_{0,03}Na_{0,97}NbO_3:Pr^{3+}$.
- La substitution de Na^+ par K^+ conduit à la création de pièges moins profonds, limitant drastiquement les intensités et déclin de luminescence persistante. La substitution par l'ion Li^+ , sur la gamme de composition étudiée, va légèrement augmenter la profondeur de piège, conduisant à des déclin de luminescence persistante plus longs.
- Un piégeage de trou est majoritairement responsable des propriétés de luminescence persistante.

Bibliographie

1. Van den Eeckhout, K., Smet, P. F. & Poelman, D. Persistent Luminescence in Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials* **3**, 2536–2566 (2010).
2. Van den Eeckhout, K., Poelman, D. & Smet, P. Persistent Luminescence in Non-Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials* **6**, 2789–2818 (2013).
3. Zhuang, Y., Katayama, Y., Ueda, J. & Tanabe, S. A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors. *Optical Materials* **36**, 1907–1912 (2014).
4. Lin, S. *et al.* Persistent luminescence found in Mg²⁺ and Pr³⁺ co-doped LiNbO₃ single crystal. *J. Mater. Chem. C* **6**, 10067–10072 (2018).
5. Katayama, Y., Ueda, J. & Tanabe, S. Photo-electronic properties and persistent luminescence in Pr³⁺ doped (Ca,Sr)TiO₃ ceramics. *Journal of Luminescence* **148**, 290–295 (2014).
6. Noto, L. L. *et al.* Afterglow enhancement with In³⁺ codoping in CaTiO₃:Pr³⁺ red phosphor. *Powder Technology* **237**, 141–146 (2013).
7. Noto, L. L. *et al.* Luminescent dynamics of Pr³⁺ in MTaO₄ hosts (M=Y, La or Gd). *Journal of Luminescence* **145**, 907–913 (2014).
8. Jin, Y., Hu, Y., Chen, L., Wang, X. & Ju, G. Luminescent properties of a red afterglow phosphor Ca₂SnO₄:Pr³⁺. *Optical Materials* **35**, 1378–1384 (2013).
9. Boutinaud, P., Sarakha, L. & Mahiou, R. NaNbO₃:Pr³⁺: a new red phosphor showing persistent luminescence. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 025901 (2009).
10. Boutinaud, P. *et al.* About red afterglow in Pr³⁺ doped titanate perovskites. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 045106 (2009).
11. Hegarty, J., Huber, D. L. & Yen, W. M. Fluorescence quenching by cross relaxation in La F₃:Pr³⁺. *Phys. Rev. B* **25**, 5638–5645 (1982).
12. Li, P., Ouyang, S., Zhang, Y., Kako, T. & Ye, J. Surface-coordination-induced selective synthesis of cubic and orthorhombic NaNbO₃ and their photocatalytic properties. *J. Mater. Chem. A* **1**, 1185–1191 (2013).
13. Liu, J.-F., Li, X.-L. & Li, Y.-D. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates. *Journal of Crystal Growth* **247**, 419–424 (2003).
14. Liu, C. *et al.* Excitation Wavelength Dependent Luminescence of LuNbO₄:Pr³⁺ —Influences of Intervalence Charge Transfer and Host Sensitization. *J. Phys. Chem. C* **120**, 26044–26053 (2016).
15. De Mello Donegá, C., Meijerink, A. & Blasse, G. Non-radiative relaxation processes of the Pr³⁺ ion in solids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **56**, 673–685 (1995).
16. Pinel, E., Boutinaud, P. & Mahiou, R. What makes the luminescence of Pr³⁺ different in CaTiO₃ and CaZrO₃? *Journal of Alloys and Compounds* **380**, 225–229 (2004).
17. Boutinaud, P., Mahiou, R., Cavalli, E. & Bettinelli, M. Luminescence properties of Pr³⁺ in titanates and vanadates: Towards a criterion to predict 3P₀ emission quenching. *Chemical Physics Letters* **418**, 185–188 (2006).
18. Boutinaud, P., Mahiou, R., Cavalli, E. & Bettinelli, M. Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr³⁺-doped compounds. *Journal of Luminescence* **122–123**, 430–433 (2007).
19. Boutinaud, P., Cavalli, E. & Bettinelli, M. Emission quenching induced by intervalence charge transfer in Pr³⁺- or Tb³⁺-doped YNbO₄ and CaNb₂O₆. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 386230 (2007).
20. Barandiarán, Z., Meijerink, A. & Seijo, L. Configuration coordinate energy level diagrams of intervalence and metal-to-metal charge transfer states of dopant pairs in solids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**.
21. Barandiarán, Z., Bettinelli, M. & Seijo, L. Color Control of Pr³⁺ Luminescence by Electron–Hole Recombination Energy Transfer in CaTiO₃ and CaZrO₃. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 3095–3100 (2017).
22. Dorenbos, P. Charge transfer bands in optical materials and related defect level location. *Optical Materials* **69**, 8–22 (2017).

23. Shigemi, A. & Wada, T. Enthalpy of Formation of Various Phases and Formation Energy of Point Defects in Perovskite-Type NaNbO_3 by First-Principles Calculation. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6793–6798 (2004).
24. Kröger, F. A. & Vink, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. in *Solid State Physics* **3**, 307–435 (Elsevier, 1956).
25. Wang, B. *et al.* Long persistent and photo-stimulated luminescence in Pr^{3+} -doped layered perovskite phosphor for optical data storage. *J Am Ceram Soc* **101**, 4598–4607 (2018).
26. Yang, X. *et al.* Low-temperature red long-persistent luminescence of Pr^{3+} doped NaNbO_3 with a perovskite structure. *Journal of Luminescence* **208**, 290–295 (2019).
27. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. 751–767 (1976).
28. Tennery, V. J. & Hang, K. W. Thermal and X-Ray Diffraction Studies of the NaNbO_3 – KNbO_3 System. *Journal of Applied Physics* **39**, 4749–4753 (1968).
29. Shafer, M. W. & Roy, R. Phase Equilibria in the System Na_2O - Nb_2O_5 . *J American Ceramic Society* **42**, 482–486 (1959).
30. Li, K. & Xue, D. Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States. *J. Phys. Chem. A* **110**, 11332–11337 (2006).
31. Urbach, F. Zur lumineszenz der Alkalihalogenide. *Wiener Ber. Ila* 363 (1930).
32. Clabau, F. *et al.* Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} . *Chemistry of Materials* **17**, 3904–3912 (2005).

CHAPITRE V

Nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ élaborés par voie vitrocéramique et évaluation de leurs propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond

Sommaire :

Sommaire :	110
Introduction	111
I. Utilisation des $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ pour des applications d'imagerie <i>in vivo</i>	112
I.1) Voies d'élaboration précédemment utilisées et faisabilité	112
I.2) Elaboration par voie vitrocéramique, principe et avantages	112
I.2.1) Présentation de la voie vitrocéramique	112
I.2.2) Avantages de la voie vitrocéramique	112
I.2.3) Conditions expérimentales choisies pour notre étude	113
II. Etude de vitrocéramiques élaborées à différentes températures	114
II.1) Caractérisations structurales par DRX et microscopie	114
II.2) Etude de l'ordre local par RPE	115
II.2.1) Evolution des spectres avec la température	115
II.2.2) Simulation des spectres	116
II.3) Evolution des propriétés de luminescence	117
II.3.1) Photoluminescence	117
II.3.2) Luminescence persistante	118
II.3.3) Thermoluminescence	120
III. Analyses optiques pour approfondir le mécanisme de luminescence persistante	121
III.1) Effet de la longueur d'onde d'excitation sur les propriétés de luminescence persistante	121
III.2) Variation de puissance d'excitation et évolution des propriétés de persistance	123
III.3) Discussion sur le mécanisme de la luminescence persistante avec de faibles énergies d'excitation	123
IV. Dissolution de la matrice vitreuse, vers des matériaux utilisables <i>in vivo</i> ?	125
IV.1) Protocole de dissolution	125
IV.2) Caractérisations structurales des nano-cristaux obtenus	125
IV.3) Propriétés optiques des nanoparticules ainsi élaborées	127
IV.3.1) Photoluminescence	127
IV.3.2) Luminescence persistante des nanoparticules	128
V. Effets de la composition du verre	129
V.1) Evolution de la morphologie des matériaux avec la composition du verre	129
V.2) Effets de la composition du verre sur les propriétés optiques	131
Conclusions	133
Points clefs :	134
Bibliographie	135

Introduction

Récemment, des matériaux nanométriques à luminescence persistante dans le proche infrarouge ont été proposés pour des applications d'imagerie optique *in vivo*.¹⁻³ L'intérêt de ces matériaux provient d'une possible absence d'excitation, qui provoque un signal parasite d'auto-fluorescence des tissus, lors du suivi *in vivo* de ces matériaux.^{4,5} Cependant, pour qu'ils soient efficaces, ces matériaux doivent posséder une luminescence persistante dans une des fenêtres de transparence partielle des tissus biologiques.⁵ La première de ces fenêtres se trouve dans le rouge profond et proche infrarouge (de 650 à 950 nm). De par sa luminescence persistante intense et centrée à 696 nm, le $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ a suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté. Ces matériaux de structure spinelle, présentent des Zn^{2+} et des Ga^{3+} en environnement tétraédrique et octaédriques respectivement avec un taux d'inversion de l'ordre de 3 % pour les matériaux élaborés par voie solide.^{6,7} Les propriétés d'émission proviennent de la transition ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ de l'ion Cr^{3+} dans un environnement octaédrique. L'ion Chrome se substituant au gallium du fait d'un rayon ionique similaire et de la même charge. La luminescence persistante présente une émission de la raie N2 plus marquée, révélant l'importance de certains défauts dans le voisinage des ions Cr^{3+} en symétrie octaédrique. En effet de nombreuses études se sont attachées à percer le mécanisme de luminescence persistante de ce matériau, à modifier sa composition (élaboration de gallogermanates, ajout d'oxyde de bismuth...) pour atteindre de meilleures propriétés optiques ou à développer de nouvelles méthodes d'élaboration afin d'obtenir de matériaux de tailles plus petites tout en essayant de conserver les meilleures propriétés possibles.^{7,8} Actuellement les élaborations par voie de chimie douce, telle la voie hydrothermale, permettent d'obtenir des nanoparticules de tailles inférieures à 20 nm tout en présentant d'intéressantes propriétés de luminescence persistante. Par ailleurs, une élaboration par voie vitrocéramique a été précédemment développée.⁹ Cette élaboration permet d'obtenir des nano-cristaux de gallate de zinc dopés au chrome emprisonnés dans une matrice vitreuse. Dans ce chapitre, les propriétés optiques des $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ainsi élaborés ont été analysées. Les effets de la température d'élaboration, de la composition du verre précurseur sur la structure des nano-cristaux élaborés ont pu être étudiés et corrélés à l'évolution des propriétés optiques.¹⁰ Ces analyses permettent de donner un bon aperçu des effets de taille et de qualité cristalline sur les propriétés de luminescence persistante, ce qui est moins évident à réaliser en travaillant sur des poudres nanométriques dispersées. Enfin, des tentatives d'extraction des nano-cristaux persistants de la matrice de verre ont été réalisées et les propriétés optiques de ces nanoparticules ont pu être étudiées.

I. Utilisation des $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ pour des applications d'imagerie *in vivo*

I.1) Voies d'élaboration précédemment utilisées et faisabilité

Les propriétés de luminescence persistante du gallate de zinc dopé au chrome ont été observées pour la première fois, par Bessière *et al.*, sur le matériau élaboré par voie solide et ont directement été reliées à de potentielles applications à l'imagerie optique *in vivo*.¹¹ Le matériau élaboré possédait alors une luminescence persistante dans le rouge profond très intense et pouvant être mesurée sur des temps très long. De nombreux travaux se sont ensuite attachés à réduire la taille des particules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ afin qu'ils puissent être potentiellement utilisés *in vivo*. En 2014, les premiers essais *in vivo* sont concluants et montrent qu'il est même possible de réactiver la luminescence persistante à travers les tissus biologiques, en excitant dans le rouge.³ Cependant, les nanoparticules restent de tailles conséquentes (entre 80 et 150 nm), c'est à dire pas suffisamment petites pour franchir toutes les barrières biologiques. Dans ce cas, les particules étaient élaborées par voie hydrothermale. Des travaux pour diminuer la taille ont été effectués, avec notamment des synthèses hydrothermales assistées par micro-ondes (collaboration avec Corinne Chanéac de Sorbonne Université). Dans ce cas, des tailles voisines de 10 nm peuvent être atteintes. Cependant, il est difficile d'obtenir une bonne qualité cristalline et des phénomènes non radiatifs dus au grand rapport surface sur volume ne permettent pas de retrouver les excellentes propriétés de luminescence persistante du matériau massif. Ce chapitre a donc pour but d'étudier les propriétés de nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ de tailles voisines de 10 – 20 nm élaborés par la voie vitrocéramique afin d'essayer de comprendre les effets de tailles et de structure sur les propriétés optiques et de déterminer le potentiel de ces matériaux.

I.2) Elaboration par voie vitrocéramique, principe et avantages

I.2.1) Présentation de la voie vitrocéramique

Une méthode originale d'élaboration de nanomatériaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ a récemment été développée par Chenu *et al.* Cette voie, en deux étapes, se base sur une ségrégation de phase à l'échelle nanométrique dans des verres de silice et d'oxydes de zinc et gallium.^{9,12} En effet, pour des verres de composition $55 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ Na}_2\text{O} - 17 \text{ ZnO} - 23 \text{ Ga}_2\text{O}_3 - 0,125 \text{ Cr}_2\text{O}_3$, une séparation de phase à l'échelle nanométrique a pu être observée par microscopie. Lors de l'étape de vitrification, une phase riche en silice et une phase riche en oxyde de zinc et en oxyde de gallium se forment. L'oxyde de sodium, ajouté comme fondant du verre, permet de faciliter la vitrification. Dans la seconde étape, les zones riches en oxydes de zinc et de gallium cristallisent pour former des nano-cristaux de ZnGa_2O_4 dopés au chrome. La phase riche en silice reste vitreuse au cours de cette étape de cristallisation.

I.2.2) Avantages de la voie vitrocéramique

La voie vitrocéramique conduit à la formation de nano-cristaux de gallate de zinc emprisonnés dans une matrice vitreuse silicatée. On parle alors de nano-vitrocéramique (nGC). Elle peut permettre d'obtenir des nanoparticules de tailles inférieures à 20 nm tout en ayant une excellente qualité cristalline ainsi qu'une protection de la surface dû à l'enrobage de silice. Cette méthode possède également les avantages d'être facile à mettre en œuvre et est hautement reproductible. De plus, changer de simples paramètres tels que la température de cristallisation ou la composition du verre précurseur devrait permettre d'obtenir des tailles et qualités cristallines différentes. La voie vitrocéramique constitue donc une méthode de choix pour obtenir des nanomatériaux à luminescence

persistante puis d'effectuer leur analyse et tester d'une part leur potentiel quant aux applications visées mais aussi des effets de taille ou de qualité cristalline.

1.2.3) Conditions expérimentales choisies pour notre étude

Le but premier de cette étude était d'étudier les propriétés optiques des nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ piégés dans la matrice vitreuse et d'essayer d'estimer les effets de taille et de qualité cristalline sur leurs propriétés optiques. Pour faire varier la taille ainsi que la qualité cristalline, des variations de températures de cristallisation ont été réalisées dans un premier temps. Le verre initial, de composition $65 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ Na}_2\text{O} - 17 \text{ ZnO} - 23 \text{ Ga}_2\text{O}_3 - 0,125 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ a été élaboré en plaçant les précurseurs dans un four à $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes puis instantanément trempé dans de l'eau à température ambiante afin de garantir une vitrification complète de l'échantillon. Comme observé sur la figure 5.1, les matériaux obtenus se présentent sous forme de solides transparents de couleur verte. Après l'étape de relaxation du stress thermique ($550 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure), les verres ont été cristallisés à différentes températures ($800, 850, 900, 950, 1000$ et $1050 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant 10 minutes puis refroidis lentement (vitesse de montée et descente du four : $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à la température ambiante. Afin de modifier la taille, tout en essayant de ne pas influencer la qualité cristalline, différentes compositions de verres ont ensuite été étudiées. En effet, l'augmentation du taux de silice, conduit à une augmentation de la phase silicatée et une diminution des zones riches en oxyde de gallium, oxyde de zinc et oxyde de chrome. En gardant une même température de cristallisation de ces échantillons, des tailles de nano-cristaux différentes avec une qualité cristalline équivalente étaient attendues. Pour cette étude les compositions $X \text{ SiO}_2 - 5 \text{ Na}_2\text{O} - 17 \text{ ZnO} - 23 \text{ Ga}_2\text{O}_3 - 0,125 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ avec $X = 65, 70, 75, 80$ et 85 ont été élaborées. Les verres obtenus ont été cristallisés à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes puis refroidis lentement.

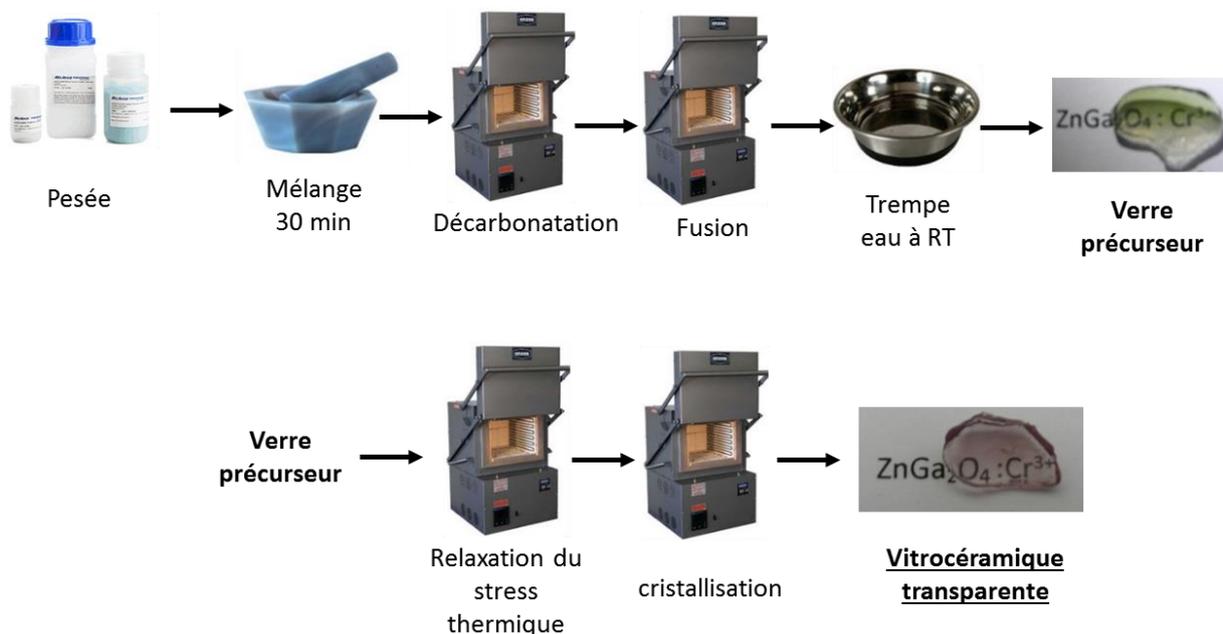


Figure 5.1 : Illustration des étapes utilisées lors de l'élaboration des vitrocéramiques de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

II. Etude de vitrocéramiques élaborées à différentes températures

II.1) Caractérisations structurales par DRX et microscopie

Les analyses de diffraction des rayons X, illustrées figure 5.2. (a), présentent un fond continu aux petits angles, lié à la présence de la matrice silicate et un spectre de raies correspondant au composé $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ de type spinelle (JCPDS 71-0843). Ceci est en accord avec le paragraphe précédent introduisant cette voie d'élaboration. Par souci de clarté, seuls les échantillons élaborés à 900 °C et 1000 °C sont représentés, mais avec des températures de cristallisation allant de 800 °C à 1050 °C, la phase spinelle est bien la seule phase obtenue. Les clichés MET (Figure 5.2 (b) et (c)) mettent en évidence la présence de la phase vitreuse (zones claires) enrobant les nano-cristaux (zones sombres). De plus, ils permettent de montrer l'augmentation de la taille des nano-cristaux avec la température et leur meilleure qualité cristalline. En effet on remarque que la forme cubique des nano-cristaux est bien plus marquée pour l'échantillon élaboré à 1000 °C par rapport à celui élaboré à 900 °C. La mesure des tailles des nanoparticules sur les clichés MET montre bien l'augmentation de la taille des nano-cristaux avec la température de cristallisation et souligne également une augmentation de la distribution en taille (Figure 5.2 (d)). Ceci peut être expliqué par la formation des nanoparticules en deux étapes, une première étape de cristallisation qui a lieu jusqu'à 850 °C suivie d'une étape de croissance à des températures supérieures. Cette étape de croissance pouvant conduire à une augmentation de la distribution en taille. Par ailleurs, des affinements Rietveld ont permis d'estimer la taille des cristallites ainsi que le pourcentage de phases cristalline et vitreuse. Les résultats sur la taille des cristallites sont ainsi cohérents avec les résultats obtenus par microscopie et on remarque que les échantillons présentent autour de 40 % de phase cristalline. Les résultats des mesures de tailles des nano-cristaux par les deux méthodes et le pourcentage estimé de phase cristalline par méthode Rietveld^{13,14} sont reportés dans le tableau 5.1.

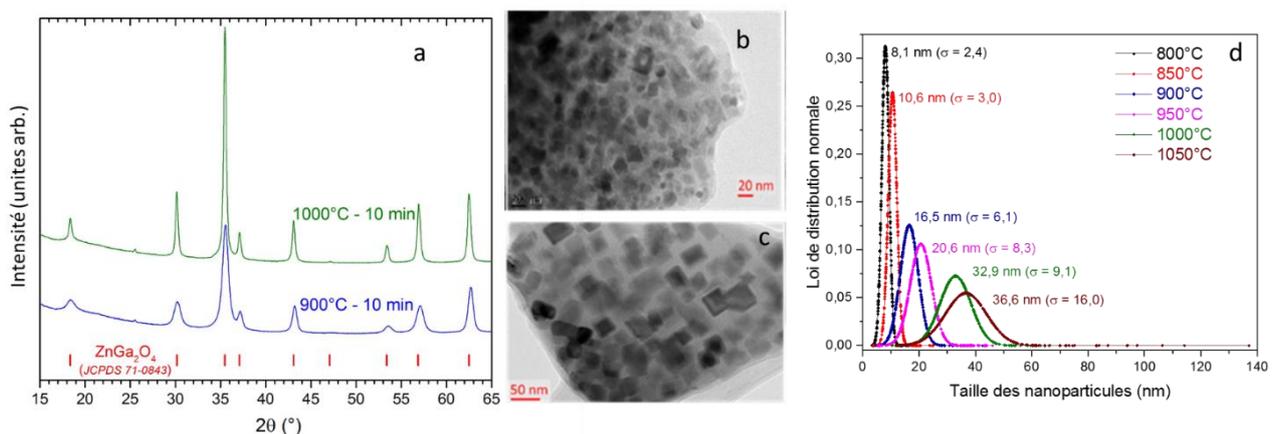


Figure 5.2. (a) Diagramme de diffraction des rayons X des vitrocéramiques $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ élaborées à 900 °C et 1000 °C. En dessous, la fiche JCPDS du ZnGa_2O_4 est représentée. (b) Image MET de l'échantillon élaboré à 900 °C et (c) à 1000 °C. (d) Distribution de taille des nanoparticules élaborées à toutes les températures.

Tableau 5.1: Mesures des tailles moyennes des NPs par MET et DRX et pourcentage de phase cristalline déterminé par DRX. Les mesures non effectuées sont représentées par le sigle \emptyset .

T_{crist}	800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C
Taille des NPs, MET (nm)	8,1±2,4	10,6±3,0	16,5±6,1	20,6±8,3	32,9±9,1	36,6±16,0
Taille des NPs, DRX (nm)	9,3	\emptyset	23,0	\emptyset	38,7	44,4
Pourcentage de phase cristalline, DRX (%)	39	\emptyset	41	\emptyset	44	39

II.2) Etude de l'ordre local par RPE

II.2.1) Evolution des spectres avec la température

L'évolution des spectres RPE en bande Q des échantillons élaborés à différentes températures est présentée sur la figure 5.3. Les spectres RPE en bande Q des échantillons vitrocéramiques sont semblables à ceux des luminophores élaborés par voie solide précédemment étudiés. Ils sont en effet constitués de plusieurs raies ainsi que d'une zone complexe (comprise entre les pointillés). Il a pu être précédemment établi que les raies hors zone entre pointillés étaient majoritairement dues à des ions chromes dans des environnements parfaits voire peu distordus, respectivement nommés Cr- α et Cr- β .^{6,15} A contrario, la zone « complexe » entre pointillés est la signature d'ions chromes dans un environnement distordu par la proximité avec des défauts d'antisites. Dans cette zone complexe on peut également retrouver des signaux parasites dont une raie fine à $g = 1,97$ (indiquée par l'astérisque) probablement reliée à des défauts de l'oxyde de zinc ainsi qu'une bande plus large à $g = 1,98$ pouvant provenir de couplages antiferromagnétiques de clusters de chrome.⁶ L'augmentation de la température de cristallisation conduit à un affinement des raies RPE, en accord avec les évolutions structurales observées par DRX et MET sachant que l'élargissement des raies RPE est induit par une distribution de champ cristallin. Il est par ailleurs possible d'observer une augmentation des raies fines relativement à la zone complexe. Ceci met également en avant une diminution du désordre local avec l'augmentation de la température. La ressemblance des spectres mesurés avec les spectres du matériau massif précédemment étudiés indique que les ions chrome occupent des environnements similaires dans les deux matériaux.

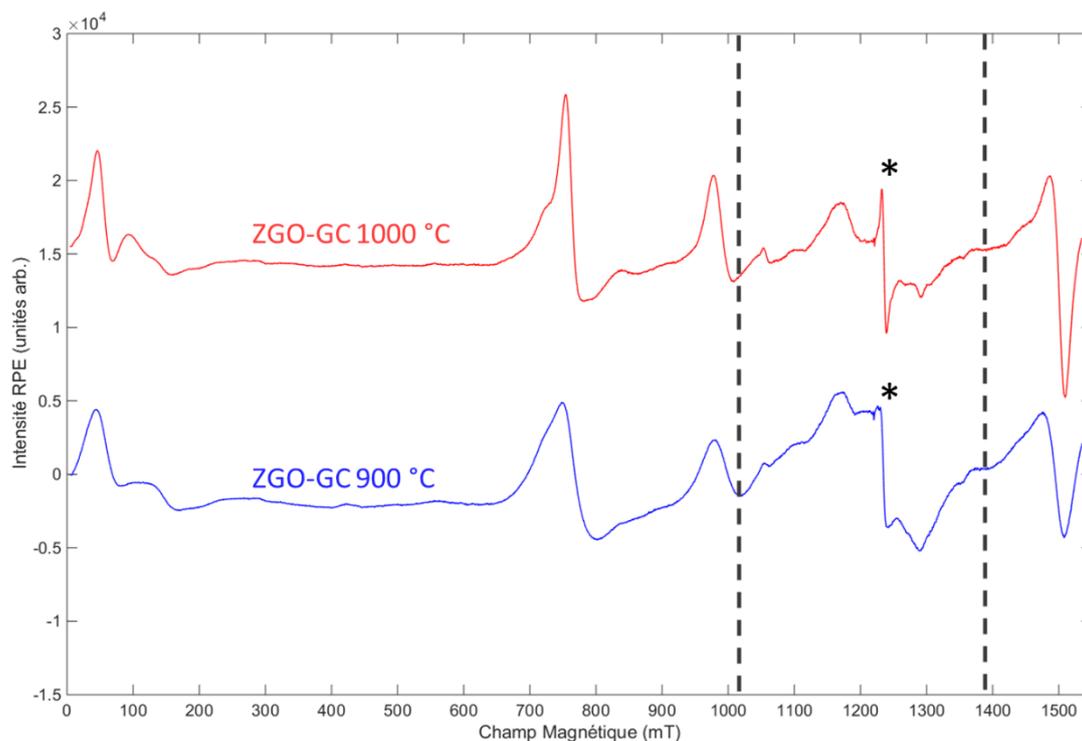


Figure 5.3 : Spectres RPE bande Q des vitrocéramiques de gallates de zinc élaborées à différentes températures.

II.2.2) Simulation des spectres

Des simulations de spectres RPE peuvent alors être réalisées afin de nous éclairer quant à l'évolution des défauts au voisinage du chrome avec la température de cristallisation. De plus, elles pourront permettre de comparer les résultats avec ceux des environnements des ions chrome dans le matériau massif. En conséquence, les paramètres d'Hamiltonien de spin du matériau massif ont été utilisés pour réaliser ces simulations. Les spectres expérimentaux, les spectres calculés ainsi que les composantes utilisées pour le calcul sont représentés sur la figure 5.4. Dans ces simulations, les paramètres D et E, qui représentent la levée de dégénérescence du niveau fondamental 4A_2 à champ nul, sont fortement reliés aux faibles variations autour du chrome. En effet, l'éclatement à champ nul est dû à la combinaison du champ cristallin trigonal et du couplage spin-orbite. L'évolution de ces paramètres avec la température de cristallisation des échantillons est résumée dans le tableau 5.2. On remarque, en utilisant les cinq types d'environnements chrome Cr-x ($x = \alpha, \beta, \gamma, \delta$ et ϵ), l'excellente adéquation spectre expérimental – spectre calculé. Les mêmes types d'environnement chrome sont alors obtenus pour la synthèse vitrocéramique et la voie solide. Cependant, deux signaux supplémentaires autour de $g = 2$ ont été ajoutés à la simulation des spectres RPE des échantillons vitrocéramiques. Un premier large ($\lambda g = 1,98$) pouvant être relié à des couplages antiferromagnétiques dans des clusters de chrome et un second plus fin ($\lambda g = 1,97$) pouvant correspondre à des défauts dans de l'oxyde de zinc en impureté. Les simulations nous montrent une diminution des composantes Cr- β et Cr- γ, δ, ϵ au profit de Cr- α avec l'augmentation de la température de cristallisation. Or, Cr- α correspond aux ions Cr³⁺ dans un environnement non distordu, les autres correspondant à des ions Cr³⁺ proches de défauts cationiques. La RPE permet alors efficacement de montrer l'amélioration de l'ordre local avec la température de cristallisation.

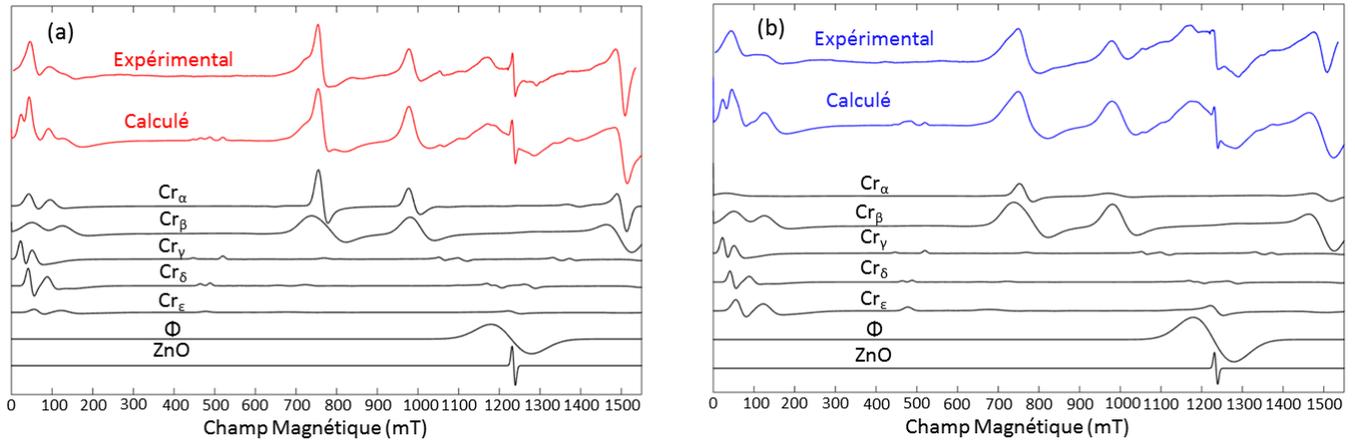


Figure 5.4 : Spectres RPE de l'échantillon vitrocéramique $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ élaboré à (a) 1000 °C et (b) 900 °C. Sur ces graphes, de haut en bas sont présentés les spectres expérimentaux, calculés ainsi que toutes les composantes utilisées pour les spectres calculés. Les codes Matlab utilisés sont donnés en annexe A.4.1.

Tableau 5.2: Paramètres à champ nul des différents types d'environnement Cr-x dans les vitrocéramiques ZGO (les centres Φ non considérés). Les paramètres D et E avaient été précédemment déterminés sur des échantillons élaborés par voie solide. Les codes Matlab utilisés sont donnés en annexe A.4.2.

Type de Cr^{3+}	D (cm^{-1})	E/D	Corrélation avec PL	% dans ZGO-GC	
				900 °C	1000 °C
Cr- α	0,525	0	R1 R2	6 ± 1	20 ± 4
Cr- β	0,512	0,025	N1	67 ± 13	56 ± 11
Cr- γ	0,55	0,23	N2	7 ± 1	9 ± 2
Cr- δ	0,54	0,30	N2	5 ± 1	10 ± 2
Cr- ϵ	0,54	0,33	N2	15 ± 3	5 ± 1

II.3) Evolution des propriétés de luminescence

II.3.1) Photoluminescence

Sur la figure 5.5 sont exposés les spectres d'excitation et d'émission des échantillons élaborés à 900 °C et 1000 °C. Sur les spectres d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$), les trois bandes caractéristiques du chrome en environnement octaédrique ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{P})$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{F})$ et ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ sont présentes (à ca. 320, 420 et 580 nm respectivement) et confirment la bonne insertion du chrome dans les nanocristaux. Les spectres d'émission à basse température ($T = 10 \text{ K}$, $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$), sont composés d'une

Nano-cristaux de ZnGa₂O₄ :Cr³⁺ élaborés par voie vitrocéramique et évaluation de leurs propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond

multitude de raies fines. Il est en effet possible d'observer les raies R2, R1, N1, N2 et n7 (685, 687, 690, 693 et 698 nm respectivement). Il est également possible de remarquer la contribution d'une bande large vers les grandes longueurs d'onde. Cette bande a pu être reliée à l'émission de la transition du chrome ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ permise de spin. Ainsi toutes les raies sont caractéristiques du chrome dans l'environnement gallium du ZnGa₂O₄ et ont pu être précédemment reliées avec les défauts voisins du chrome par le biais de la RPE.⁶ La comparaison des intensités relatives des pics entre les échantillons élaborés à différentes températures montre une diminution des raies N comparées aux raies R avec la température de cristallisation. Un affinement des pics peut également être remarqué. Ces évolutions avec la température de cristallisation sont en accord avec les évolutions structurales précédemment observées. En effet, en RPE les simulations ont montré qu'une augmentation de la température de cristallisation conduisait à la diminution des Cr- β , Cr- γ , Cr- δ et Cr- ϵ , reliés aux raies N1 et N2 et une augmentation des Cr- α non distordus, reliés à la raie R1. De plus, l'affinement des raies peut être dû à une diminution de la distribution de sites, en accord avec la meilleure qualité cristalline obtenue par traitements thermiques à plus haute température. Par contre, des études ultérieures^{6,16} ont corrélé les propriétés de luminescence persistante aux ions chromes N2. On pourrait alors s'attendre à de meilleures propriétés de luminescence persistante avec les matériaux élaborés aux plus basses températures.

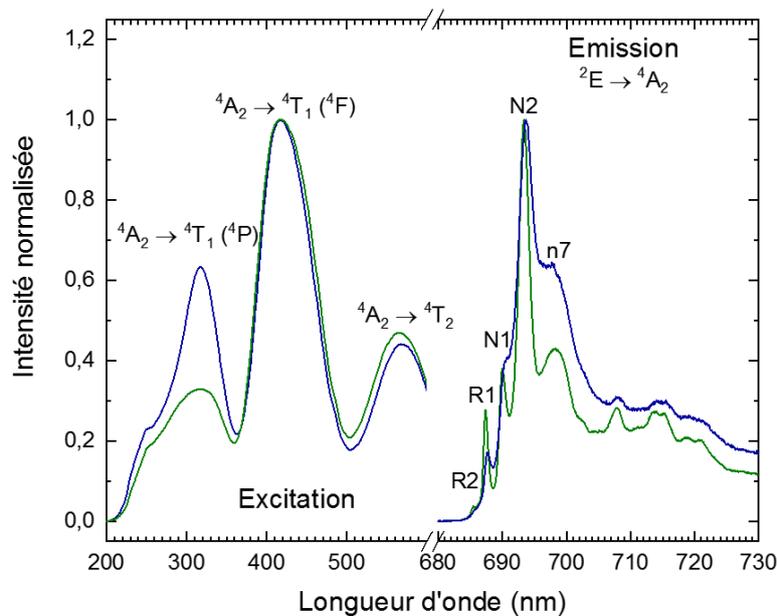


Figure 5.5 : Spectres de photoluminescence des vitrocéramiques élaborés à différentes températures (900 °C et 1000 °C en bleu et vert respectivement). Les spectres d'émission ont été mesurés à 10 K avec $\lambda_{exc} = 290$ nm. Les spectres d'excitation ont été mesurés à température ambiante avec $\lambda_{em} = 700$ nm.

II.3.2) Luminescence persistante

La figure 5.6 (a) présente la comparaison des spectres d'émission de luminescence persistante des nano-vitrocéramiques élaborées à 900 et 1000 °C. Premièrement, il est possible de remarquer que ces spectres d'émission de luminescence persistante sont différents des spectres de photoluminescence. En effet, la raie N2 est beaucoup plus prononcée que les autres. Cette caractéristique avait déjà été reportée pour le matériau céramique et avait été corrélée à la proximité

des ions chrome persistants à des défauts d'antisites (Zn'_{Ga} et Ga°_{Zn}).¹⁷ De plus, notons que la dépendance des spectres de luminescence persistante avec la température d'élaboration est relativement faible.

Le spectre d'excitation de luminescence persistante de la figure 5.6 (b) permet de déterminer l'efficacité à charger la luminescence persistante du matériau en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Comme dans le cas du matériau massif, on remarque une composante majoritaire dans le bleu/proche UV. Cette contribution est due à la charge des pièges par les bandes de la matrice ① ainsi qu'une légère contribution probablement due à l'excitation par la bande $Cr^{3+} 4A_2 \rightarrow 4T_1 (4P)$ ②. On peut également remarquer une bande de plus faible intensité dans le visible ③. Cette dernière peut être reliée à la charge par les bandes du chrome aidée par un champ électrique local.⁶ L'activation de la luminescence persistante par cette bande et de grande importance pour les possibles applications en bio-imagerie des gallates de zinc dopés chrome.

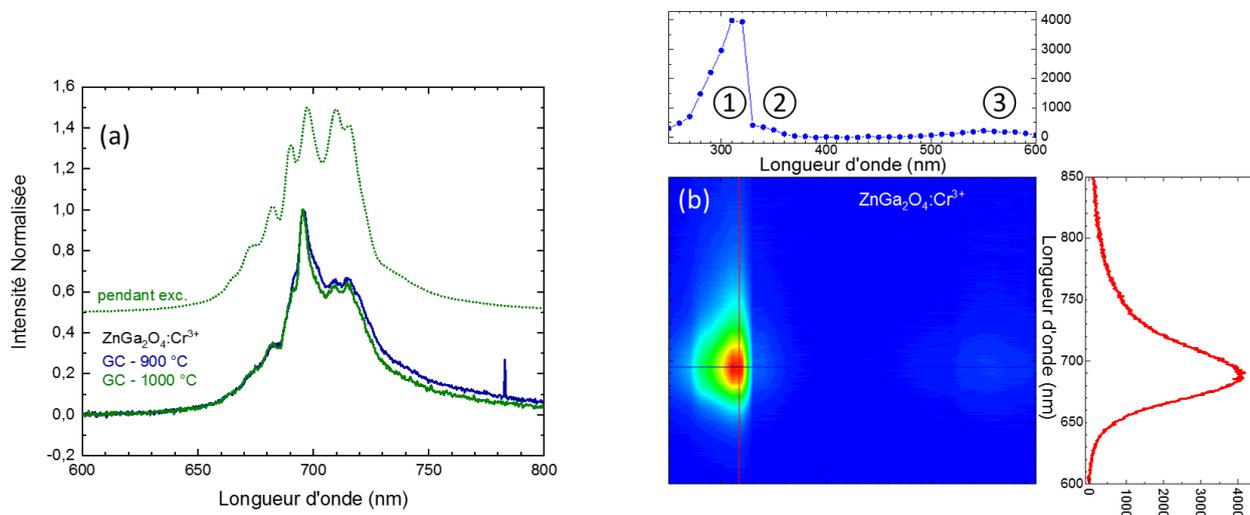


Figure 5.6 : (a) Spectres d'émission de luminescence persistante d'échantillons vitrocéramiques élaborés à différentes températures ($\lambda_{exc} = 365$ nm). (b) Spectre 2D émission / excitation de luminescence persistante de l'échantillon ZGO-GC 1000 °C.

Dans le but de déterminer quelle température de cristallisation est optimale pour les propriétés optiques recherchées, les déclin de luminescence persistante ont été tracés et sont exposés figure 5.7. Pour pouvoir les comparer au matériau massif élaboré par voie solide, ces déclin ont été mesurés en radiance. De plus les vitrocéramiques ont été broyées et pressées sous forme de pastille, de mêmes masse et dimension que celles de la céramique élaborée par voie solide. On remarque alors que l'intensité de luminescence persistante est plus faible pour les nano-vitrocéramiques que pour le matériau massif. Cependant, il est important de noter que sous forme de vitrocéramique transparente, l'intensité en radiance peut être multipliée par un facteur avoisinant 3,5 du fait de l'excitation et émission en volume de l'échantillon (cf. chapitre III, III.2.4). L'intensité de luminescence persistante des vitrocéramiques sera alors du même ordre de grandeur que celle du matériau massif 1 minute après arrêt de l'excitation, ce qui met en évidence les excellentes propriétés de luminescence persistante des nano-vitrocéramiques. Comparé au matériau massif, la pente du

Nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ élaborés par voie vitrocéramique et évaluation de leurs propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond

déclin de luminescence persistante est légèrement plus accentuée pour les nano-vitrocéramiques, ce qui laisse présager des pièges légèrement plus profonds. L'augmentation de la température de cristallisation conduit à une augmentation de l'intensité de luminescence persistante. Il est cependant difficile de discuter de la variation des pentes tant elles sont similaires pour les deux températures de recuit.

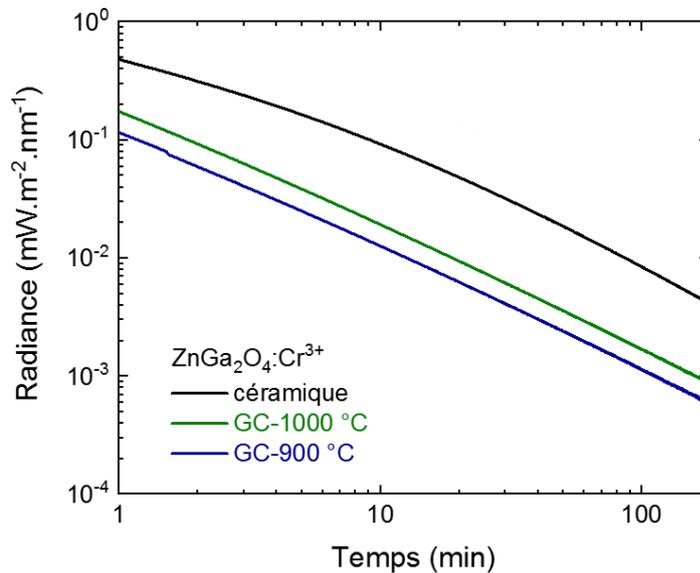


Figure 5.7 : Déclins de luminescence persistante des $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ élaborés par voie solide (noir) et par voie vitrocéramique à différentes températures, 900 °C (bleu) et 1000 °C (vert) enregistrés après excitation par une lampe Xe ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) pendant 5 minutes.

II.3.3) Thermoluminescence

Les profils de l'intensité de la luminescence en fonction de la stimulation thermique, ou thermoluminescence (TL) sont tracés sur la figure 5.8 (a). Tout d'abord, il est possible de remarquer que les profils sont centrés autour de 300 K, ce qui est favorable pour les applications visées. De plus, on peut remarquer que plusieurs pièges sont responsables des signaux de thermoluminescence. En effet, ils sont constitués d'un pic intense et responsable des propriétés de luminescence persistante, appelé pic principal ainsi que deux contributions à plus faibles températures. De par leurs faibles profondeurs, ces pièges sont nommés pièges superficiels et ne sont pas responsables de la luminescence persistante à température ambiante. Par ailleurs, l'augmentation de la température de cristallisation conduit à un affinement et à un léger décalage vers les plus hautes températures ainsi qu'une augmentation du pic principal. L'affinement traduit une plus faible distribution de pièges et est en bon accord avec la diminution du désordre pour des températures de cristallisation plus importantes. Le léger décalage observé vers les plus hautes températures est la conséquence de l'affinement du pic principal ainsi que de l'augmentation de ratio pic principal / pièges superficiels. En accord avec les déclins de luminescence persistante, l'intensité de thermoluminescence (pas visible sur les spectres normalisés) pour l'échantillon élaboré à 1000 °C est plus importante que celle des échantillons élaborés à plus basses températures.

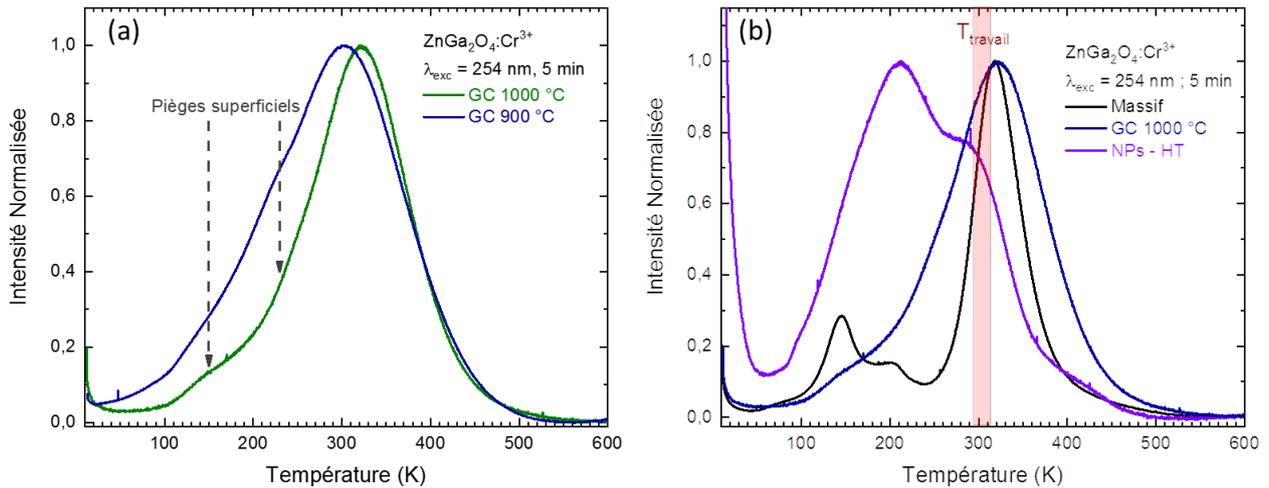


Figure 5.8 : (a) Profils de thermoluminescence des nano-vitrocéramiques élaborées à différentes températures. (b) Comparaison des profils de thermoluminescence de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ élaborés par différentes méthodes. Les profils de thermoluminescence ont été enregistrés après excitation dans l'UV ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$) pendant 5 minutes à 10 K.

La partie (b) de la figure 5.8 montre la comparaison des profils de thermoluminescence normalisés des échantillons élaborés par voie solide, des nanoparticules obtenues par voie hydrothermale assistée par micro-onde (diamètre moyen d'environ 20 nm) ainsi que nos échantillons nano-vitrocéramiques cristallisés à 1000 °C. Tout d'abord, il est possible de remarquer que le profil de thermoluminescence des vitrocéramiques est plus proche de celui du matériau massif que des nanoparticules dispersées, bien que leurs tailles soient très proches. En effet, le maximum du pic principal est centré à une température similaire ($T_{\text{max-GC}} = 321 \text{ K}$ et $T_{\text{max-massif}} = 318 \text{ K}$) et on retrouve pour les deux échantillons la présence de deux pièges superficiels à plus basse température. Le profil des vitrocéramiques est cependant plus large, du fait de sa moins bonne qualité cristalline comparée au luminophore préparé par voie solide. Par ailleurs, la réponse de TL des nanoparticules élaborées par voie hydrothermale est relativement faible comparée aux autres, on le remarque ici par l'importance du signal initial parasite. En conclusion, la voie vitrocéramique apparaît ici comme une méthode efficace pour la préparation de nano-cristaux à excellentes propriétés de luminescence persistante, proches de celles du matériau massif.

III. Analyses optiques pour approfondir le mécanisme de luminescence persistante

III.1) Effet de la longueur d'onde d'excitation sur les propriétés de luminescence persistante

Il a été montré dans des études précédentes que la charge de la luminescence persistante était possible dans le rouge sur des $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ élaborés par voies solide et hydrothermale, mettant en avant une potentielle charge de la luminescence persistante à travers les tissus biologiques.^{3,16} Nous avons pu montrer que cette charge était également possible dans le cas des nano-vitrocéramiques. Le mécanisme mis en jeu reste cependant obscur, étant donné la faible énergie fournie par la LED ($\lambda_{\text{exc}} =$

Nano-cristaux de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ élaborés par voie vitrocéramique et évaluation de leurs propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond

625 nm, 1,98 eV). Des études de thermoluminescence en faisant tout d'abord varier la longueur d'onde d'excitation puis la puissance sont discutées dans cette partie afin d'obtenir des informations complémentaires sur le mécanisme. La figure 5.9 montre l'évolution des profils de thermoluminescence des nano-vitrocéramiques de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ en faisant varier l'excitation sur une importante partie du visible. Les profils normalisés, sur la figure 5.9 (a), montrent tout d'abord qu'on obtient un signal de thermoluminescence et donc la capacité du matériau à stocker de l'énergie optique pour une large gamme de longueur d'onde d'excitation. Ceci est en accord avec les spectres d'excitation de la luminescence persistante précédemment discutés. De plus, ils mettent en évidence un important décalage vers les hautes températures lorsque la longueur d'onde d'excitation est augmentée. Ce décalage implique une luminescence persistante à température ambiante relativement faible lorsque le matériau est chargé par du rouge. A puissance d'excitation constante, une diminution de la longueur d'onde d'excitation conduit à une augmentation du signal de thermoluminescence et donc à une augmentation de la luminescence persistante. Enfin, il semble que les pièges superficiels soient absents, ou moins prononcés avec les grandes longueurs d'onde d'excitation. Cela peut traduire une différence de mécanisme pour le piégeage des pièges superficiels et des pièges principaux. En effet, avec les plus grandes longueurs d'onde, l'énergie fournie n'est pas suffisante pour permettre un passage par la bande de conduction. Il a par ailleurs été précédemment montré qu'il était possible de piéger des charges en passant par les bandes 3d du chrome.^{6,16} Cela confirme qu'avec des excitations de faibles énergies (sauf dans le cas de fortes puissances d'excitation pouvant induire des processus à deux photons), le mécanisme de luminescence persistante ne passe pas directement par les bandes. Cet aspect du mécanisme sera discuté dans une des sections suivantes, en s'appuyant sur les résultats qui y sont décrit.

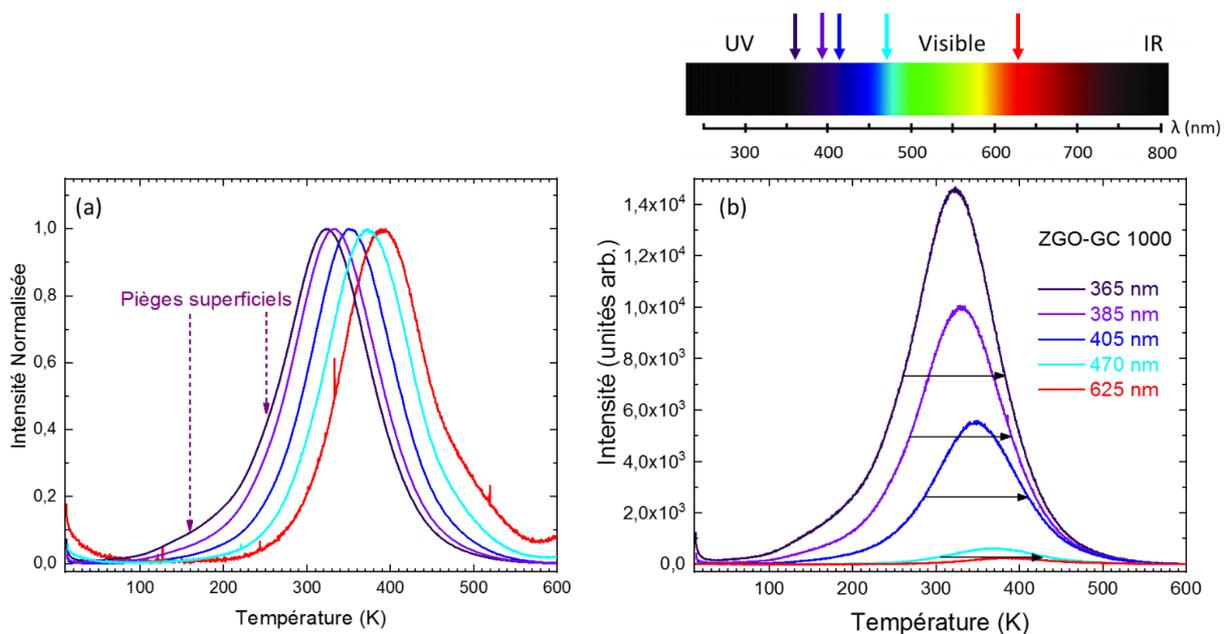


Figure 5.9 : Profils de thermoluminescence (a) normalisés et (b) non normalisés de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ ($T_{crist} = 1000$ °C) nano-vitrocéramiques chargés pendant 5 minutes à 10 K par différentes longueurs d'onde.

III.2) Variation de puissance d'excitation et évolution des propriétés de persistance

Bien que déjà reportée, la possible charge de la luminescence persistante par une LED rouge n'est pas intuitive dans ce matériau et le mécanisme de charge reste mal compris. En effet, deux phénomènes pourraient conduire à une charge de la luminescence persistante avec une LED rouge. (i) un phénomène d'absorption à l'état excité^{18,19} et (ii) la production directe de paires électron-trou de l'état excité induite par le champ électrique local à proximité de défauts d'antisite.^{3,6} L'effet de la puissance d'excitation de la LED rouge ($\lambda_{exc} = 625 \text{ nm}$, $1,98 \text{ eV}$) sur les profils de thermoluminescence est présenté sur la figure 5.10 (a). Il est possible de remarquer que la forme du profil de thermoluminescence est conservée malgré un léger décalage du maximum vers les plus hautes températures lorsque la puissance d'excitation est diminuée. Ce décalage permet de vérifier que la cinétique de dé-piégeage mise en jeu n'est pas d'ordre 1. Il est surtout possible d'observer la variation drastique de l'intensité du profil de thermoluminescence et donc de la quantité de charges piégées avec la puissance d'excitation. La variation de l'intensité du pic avec la puissance d'excitation par la LED rouge est tracé sur la figure 5.10 (b). L'intensité du profil de thermoluminescence semble varier en P^2 (courbe noire) ce qui pourrait indiquer un processus à deux photons (pour $\lambda_{exc} = 625 \text{ nm}$), ce qui a pu être proposé précédemment.^{18,19} Le mécanisme de la luminescence persistante suite à l'excitation par de la lumière rouge sera discuté dans la partie III.4). L'effet de la puissance d'excitation sur le piégeage de charges a également été étudié en utilisant une LED bleue ($\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$, $2,64 \text{ eV}$) dans la même gamme de puissance (cf annexe A.5.3). Aucune loi en P^2 n'a pu être observée dans ce cas, ce qui suggère que le processus de charge par la bande 4T_1 n'est pas à 2 photons.

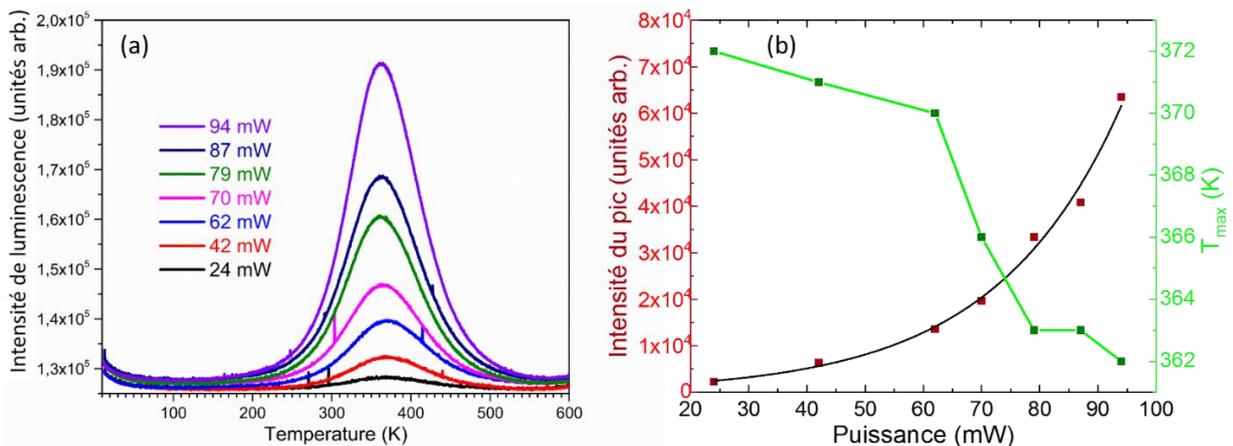


Figure 5.10 : (a) Profils de thermoluminescence après excitation dans le rouge ($\lambda_{exc} = 625 \text{ nm}$ pendant 5 minutes) à différentes puissances d'illumination. (b) Dépendance de l'intensité du pic de thermoluminescence et de la température du maximum du pic avec la puissance d'excitation.

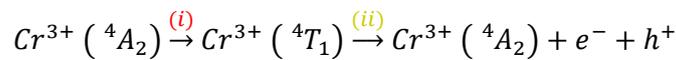
III.3) Discussion sur le mécanisme de la luminescence persistante avec de faibles énergies d'excitation

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer la charge de la luminescence persistante des composés $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ avec de faibles énergies de photons : (i) l'absorption à l'état excité¹⁸ et (ii) la création d'une paire électron-trou à l'état excité favorisée par la présence d'un champ électrique

Nano-cristaux de ZnGa2O4 :Cr3+ élaborés par voie vitrocéramique et évaluation de leurs propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond

local.^{3,6} Dans la discussion suivante, nous tenterons de montrer que le mécanisme met en jeux ces deux processus.

Tout d’abord, la comparaison entre le spectre d’émission de luminescence persistante et de photoluminescence a montré une contribution remarquable de la raie N2 pour l’émission persistante. Cela traduit la nécessité d’avoir des défauts au voisinage d’ions chrome pour pouvoir observer les propriétés de luminescence persistante.^{6,16} De plus, lors de la charge par le rouge, l’énergie apportée ($\lambda_{exc} = 625 \text{ nm}$, $E_{exc} = 1,98 \text{ eV}$) est trop faible pour permettre une charge par la bande de conduction. Nous avons pu remarquer, en faisant varier la puissance d’excitation, que l’activation de la luminescence persistante se fait par un processus à 2 photons dans le cas de l’excitation avec $\lambda_{exc} = 625 \text{ nm}$. Le processus à 2 photons, permet au chrome au voisinage de défauts de passer à l’état excité 4T_1 (i). La séparation de charge (ii) est ensuite favorisée par le champ électrique local induit par la présence d’une paire d’antisite (Zn'_{Ga} et Ga°_{Zn}) stable²⁰ au voisinage, en suivant l’équation suivante :



Comme démontré par de précédentes études des spectres de thermoluminescence, d’émission de luminescence persistante et de RPE, sans l’aide du champ électrique local, avec une telle longueur d’onde de charge, l’état excité 4T_1 se relaxe de façon non radiative jusqu’à l’état excité 2E , suivi par la photoluminescence classique du chrome dans ces matériaux.^{3,6,16} Ces processus sont représentés sur la figure 5.12. Pour comparer, le piégeage par l’UV et donc passage par la bande de conduction est représenté à gauche. Dans le cas de l’excitation UV, un maximum de charges peut être piégé (pièges représentés en vert).

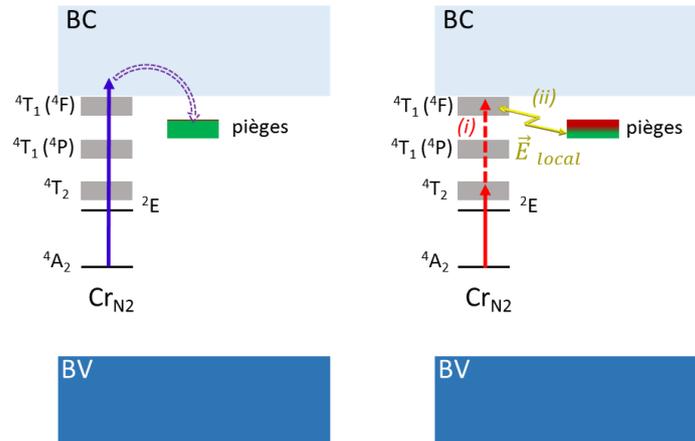


Figure 5.12 : Mécanisme schématique du piégeage des charges sous excitation UV (gauche) et rouge (droite).

Le champ électrique local est la force motrice permettant la séparation électron-trou d’un état excité du chrome et son piégeage. Plus l’état excité atteint est haut en énergie, plus la barrière énergétique à franchir pour le piégeage est faible et donc plus le piégeage est efficace. Le schéma mécanistique présenté par Bessière *et al.*¹⁶ met en évidence la barrière énergétique à franchir pour le piégeage alors que celui de Gourier *et al.*⁶ schématise bien l’effet du champ électrique local. Dans le cas de l’excitation

à 470 nm, un état excité 4T_1 est atteint. La séparation de charge assistée par le champ électrique local peut alors se faire efficacement sans recourir à un processus à 2 photons.

IV. Dissolution de la matrice vitreuse, vers des matériaux utilisables *in vivo* ?

IV.1) Protocole de dissolution

Les luminophores persistants $ZnGa_2O_4$ dopés au chrome ont retenu l'attention de nombreuses équipes de recherche pour leur potentielle utilisation comme sonde pour l'imagerie optique *in vivo*. Pour ce faire, il faut avoir des matériaux de taille nanométrique. Dans un premier temps, la voie vitrocéramique nous a permis d'étudier le potentiel de ces nano-luminophores mais également d'avoir de nombreuses informations concernant le mécanisme de la luminescence persistante. En parallèle, l'extraction des nanoparticules de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ de ces vitrocéramiques a été réalisée. Deux voies de dissolution de la matrice vitreuse étaient au départ envisageables, la voie acide en utilisant du HF ou la voie basique. Par soucis de sécurité au laboratoire et ne sachant pas si le HF pouvait également attaquer les nano-cristaux, la voie basique a été préférée. De plus, la proportion en matrice vitreuse n'étant pas si importante comparée à la phase cristalline, nous avons pu nous appuyer sur des travaux visant à dissoudre la couche silicatée protectrice utilisée pour limiter le frittage des nanoparticules au cours de la synthèse par voie hydrothermale. Les vitrocéramiques ont alors été broyées finement dans un mortier en agate (voir figure 5.12 ①). Ensuite, étape ②, 100 mg de poudre ainsi obtenue ont été dispersés dans 30 mL de NaOH à 4 mol.L⁻¹. Le mélange est placé dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes. Il est ensuite placé sous agitation pendant 24 heures. Enfin, 4 lavages à l'eau successifs ont été réalisés par centrifugation, étape ③ (10000 tours.min⁻¹ à 15 °C) avant de sécher la poudre sous flux d'air, étape ④.

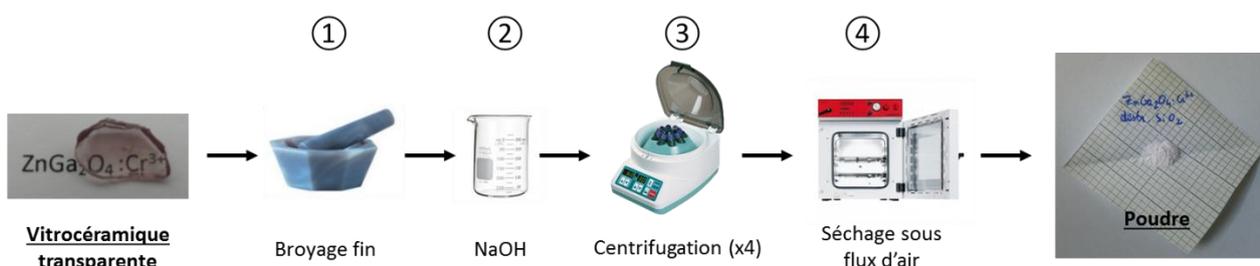


Figure 5.12 : Illustration des étapes utilisées lors du protocole de dissolution de la matrice vitreuse.

IV.2) Caractérisations structurales des nano-cristaux obtenus

Afin de vérifier de la bonne dissolution de la matrice vitreuse, les échantillons ont été analysés en microscopie électronique en transmission. Les clichés (figure 5.13) présentent des amas de nano-cristaux. Contrairement à l'étape précédant la dissolution, les bords des amas sont bien nets et la partie claire, représentant la phase vitreuse n'est plus observable autour des nano-cristaux. Ceci atteste bien de la bonne dissolution de la matrice vitreuse. Cependant il est possible d'observer quelques résidus de verre comme au centre des amas indiqués par des flèches rouges sur les clichés (a) et (d). Si des tests *in vivo* sont ensuite réalisés, il faudra au préalable passer les échantillons au bain à ultrasons afin

Nano-cristaux de ZnGa_2O_4 : Cr^{3+} élaborés par voie vitrocéramique et évaluation de leurs propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond

de ne récupérer que les particules libérées du verre. Les tailles moyennes des nanoparticules ont été mesurées sur les clichés MET. Les tailles obtenues, $16,5 \pm 3,7$ nm sont cohérentes avec celles mesurées avant dissolution de la matrice vitreuse.

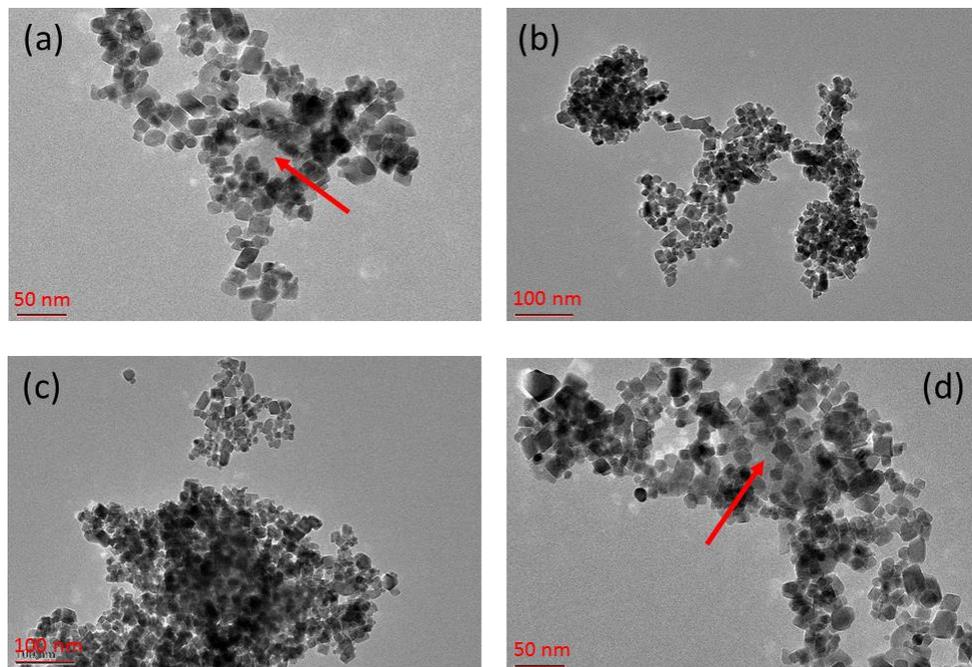


Figure 5.13 : Clichés de microscopie électronique en transmission des échantillons après dissolution de la matrice vitreuse. Les flèches rouges signalent les résidus de verre au milieu des amas de nano-cristaux.

La structure des nano-cristaux ainsi élaborés a été étudié par DRX. Comme on peut le voir sur la figure 5.14 (a), des diagrammes de DRX superposables sont obtenus avant et après dissolution de la matrice vitreuse. Ils traduisent bien la phase spinelle des nano-cristaux de ZnGa_2O_4 . De plus, l'analyse par la méthode de Scherrer nous donne une taille moyenne des cristallites de $13,7 \pm 0,9$ nm avec un paramètre de maille de $8,355 \pm 0,001$ Å. D'après ces caractérisations structurales, la voie vitrocéramique combinée à la dissolution de la matrice vitreuse par de la soude concentrée nous apparaît comme un moyen efficace d'élaborer des nano-cristaux de ZnGa_2O_4 de bonne qualité cristalline. Des études de l'évolution des propriétés optiques corrélées à l'ordre local nous permettrons de tester la faisabilité de ce procédé pour l'élaboration de nanoparticules à luminescence persistante.

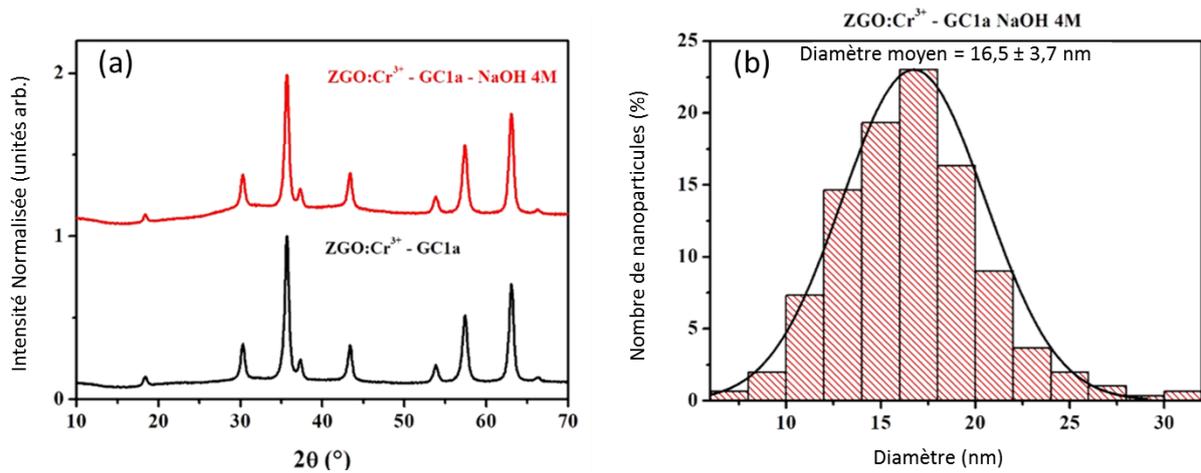


Figure 5.14 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ avant (noir) et après (rouge) dissolution de la matrice vitreuse. (b) Distribution des tailles des nanoparticules mesurées sur les clichés MET après dissolution de la matrice vitreuse.

IV.3) Propriétés optiques des nanoparticules ainsi élaborées

IV.3.1) Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence des échantillons avant et après dissolution de la matrice vitreuse sont présentés sur la figure 5.15. Le spectre après dissolution est parfaitement superposable à celui avant. On retrouve bien toutes les raies correspondant aux transitions du $\text{Cr}^{3+} : ^2E \rightarrow ^4A_2$ dans différents environnements. Les intensités relatives des différentes raies sont de plus identiques pour les deux spectres. Cela signifie que les chromes responsables des propriétés optiques n'ont pas leur environnement perturbé par la dissolution de la matrice vitreuse. Les ions Cr^{3+} impliqués dans les processus de luminescence ne sont alors très certainement pas en surface des nanoparticules. On peut alors s'attendre à des propriétés de luminescence persistante conservées.

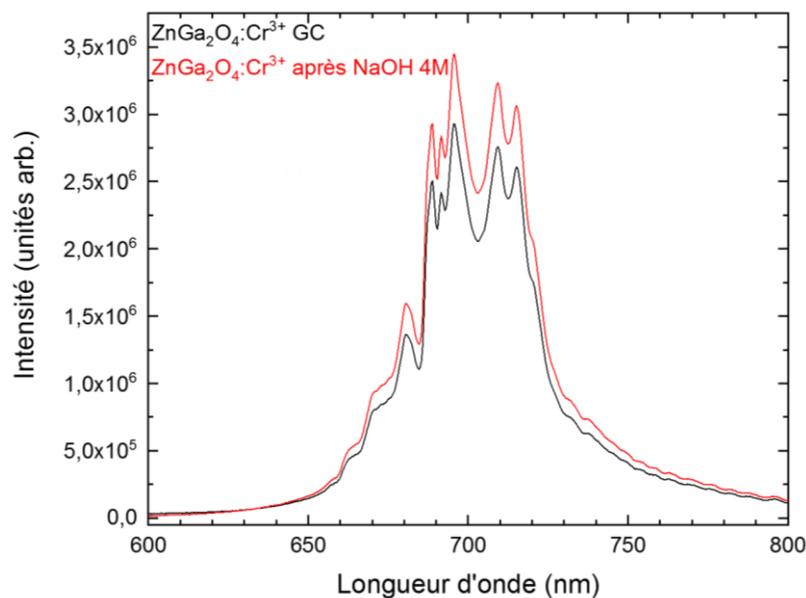


Figure 5.15 : Spectres de photoluminescence des nano-vitrocéramiques de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ avant et après dissolution de la matrice vitreuse.

IV.3.2) Luminescence persistante des nanoparticules

La comparaison des propriétés de luminescence persistante a ensuite été réalisée (figure 5.16 (a)). L'intensité de luminescence persistante après dissolution de la matrice vitreuse est légèrement supérieure à celle obtenue sur les vitrocéramiques broyées. Ce résultat peut premièrement paraître surprenant mais sachant que les mesures ont été réalisées dans des portes échantillons avec une même masse et surface d'échantillon, on peut en déduire la quantité d'ions Cr^{3+} présents pour la vitrocéramique est moindre du fait de la présence de la matrice vitreuse. Par ailleurs, les déclin avant et après dissolution de la matrice vitreuse possèdent des profils similaires. Or, le fait d'ôter la matrice vitreuse pourrait intuitivement mener à la création de défauts de surface pouvant avoir des effets sur la luminescence. Connaissant les excellentes propriétés de luminescence persistante de nos vitrocéramiques (de l'ordre du matériau massif pour les vitrocéramiques non broyées), ces résultats indiquent une intense luminescence persistante des nanoparticules élaborées par cette voie. Les profils de thermoluminescence normalisés avant et après dissolution de la matrice vitreuse (sur la partie (b) de la figure 5.16) sont quasiment superposables. Cela sous-entend que la dissolution de la matrice vitreuse ne conduit pas à la formation de défauts néfastes à l'émission persistante. La présence d'une fine couche de silice amorphe résiduelle pouvant protéger la surface pourrait expliquer ces observations. On remarque tout de même que le profil de thermoluminescence de l'échantillon après dissolution est légèrement plus large. La surface pourrait alors potentiellement avoir un effet conduisant à une augmentation de la distribution des pièges.

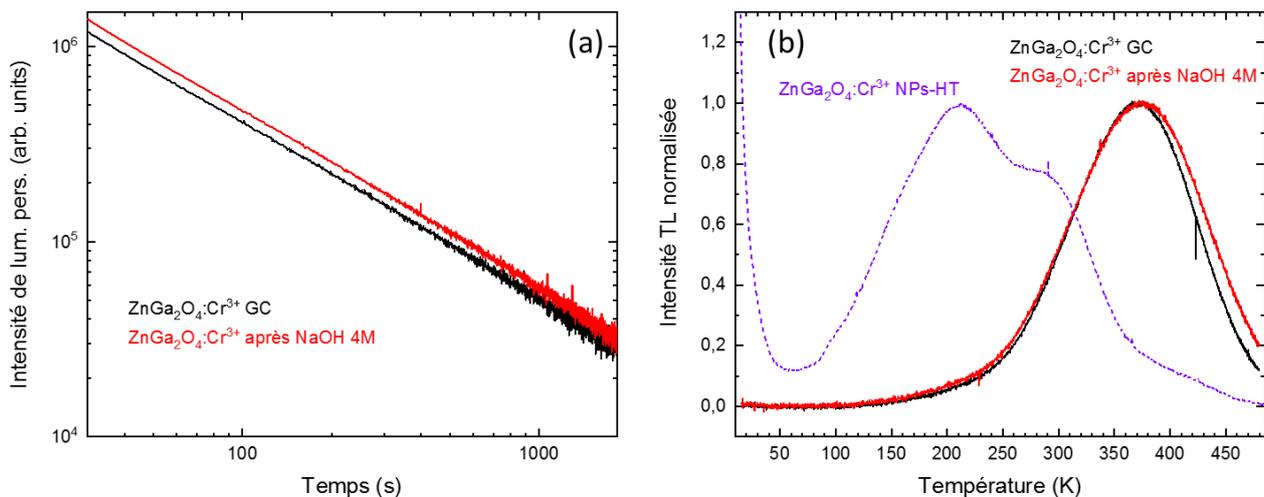


Figure 5.16: (a) Déclin de la luminescence persistante des échantillons avant et après dissolution de la matrice vitreuse. (b) Profils de thermoluminescence de ces mêmes échantillons. Ces mesures ont été effectuées après 5 minutes d'excitation UV ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$).

Si nous comparons le profil de thermoluminescence des nanoparticules de gallate de zinc élaborées par voie vitrocéramique suivie de la dissolution du verre avec celui des nanoparticules obtenues par des méthodes de chimie douce précédemment illustrées, on remarque qu'il est bien moins large. Or, les profils de thermoluminescence sélectionnés ont été obtenus sur des échantillons présentant des tailles de nanoparticules similaires. Les qualités cristallines ou de surface ne sont sans doute pas équivalentes. De plus, bien que les nanoparticules élaborées par chimie douce sont entourées d'une fine couche de silice, l'effet de la surface est certainement différent dans les deux cas. Dans le cas de

la synthèse par chimie douce, la couche de silice est introduite après les étapes de nucléation et croissance et il est alors possible que la couche soit présente autour d'agrégats de nanoparticules tandis que pour les vitrocéramiques la couche de silice est déjà présente avant les étapes de nucléation croissance. L'effet de la qualité cristalline et effet de surface sur les propriétés de luminescence persistante apparaît alors d'une importance cruciale sur l'évolution des propriétés recherchées.

V. Effets de la composition du verre

V.1) Evolution de la morphologie des matériaux avec la composition du verre

Le but de la variation du taux de silice est d'essayer de faire varier la taille des cristallites en conservant une même qualité cristalline. L'évolution de la taille des cristallites a été étudiée par diffraction des rayons X. La figure 5.17 présente le profil de la taille des cristallites obtenues dans les matériaux à différents taux de silice en fonction de la température de cristallisation. Plusieurs zones peuvent être distinguées. La première ① correspond à la phase de nucléation., elle est marquée par la très faible variation de taille des cristallites. Ensuite, à partir d'environ 825 °C commence l'étape de croissance ②. C'est au cours de cette étape que les nano-cristaux de $ZnGa_2O_4$ dopés chrome croissent. Enfin, la dernière zone ③, pour des températures supérieures à 1100 °C correspond à une étape de croissance marquée par la cristallisation de la cristobalite. Du fait de l'apparition de cette phase parasite et de la taille importante des cristallites, cette zone ne nous intéresse pas. La zone discutée dans ce paragraphe est la zone ②. A une température donnée, il apparaît que la taille des cristallites diminue de 65 SiO_2 à 75 SiO_2 puis ré-augmente. Au départ, une diminution de la taille des nano-domaines riches en oxydes de zinc et de gallium dans le verre était espérée avec l'augmentation du taux de silice. Lors de l'étape de nucléation, on observe bien une taille de ces nano-domaines supérieure pour l'échantillon le plus pauvre en silice. Par ailleurs, il est difficile de discuter des différences pour les autres compositions. D'autre part, on peut remarquer que la vitesse de croissance des cristallites n'est pas la même pour toutes les compositions du verre précurseur. Il semble en effet que les croissances des compositions extrêmes 65 SiO_2 et 85 SiO_2 soient les plus importantes. La plus importante vitesse de croissance des échantillons 80 et 85 par rapport aux 70 et 75 explique les différences de tailles observées à partir de 1000 °C. Une explication possible de cette différence de vitesse est la diminution du rapport Na / Si dans la partie vitreuse.

Nano-cristaux de ZnGa₂O₄ :Cr³⁺ élaborés par voie vitrocéramique et évaluation de leurs propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond

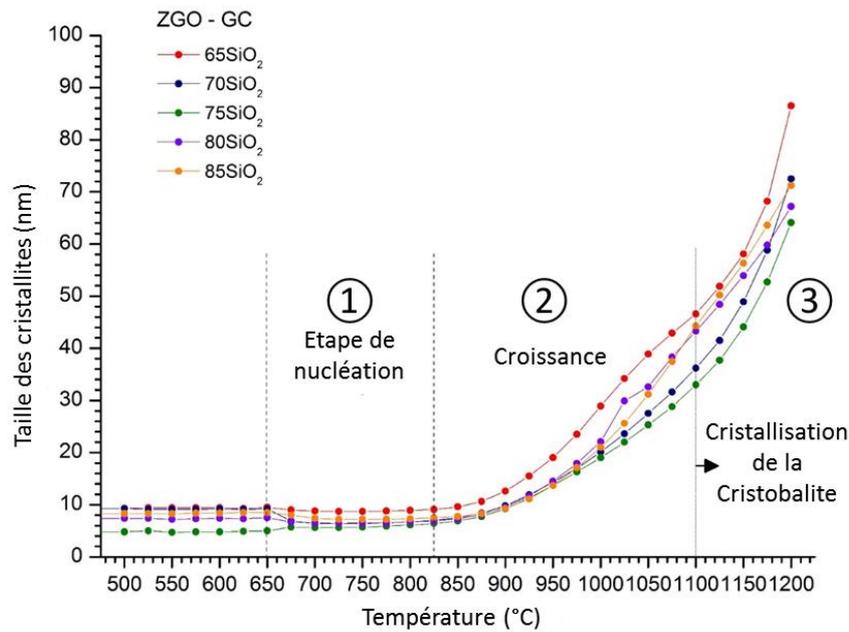


Figure 5.17 : Evolution de la taille des cristallites estimée par diffraction des rayons X avec la température.

Les mesures des tailles des cristallites sur les clichés MET sont reportées dans le tableau 5.3. La matrice vitreuse a également pu être dissoute afin d'obtenir des nanoparticules à luminescence persistante de tailles différentes. Les tailles obtenues sont inférieures à celles calculées à partir des diffractogrammes. Compte tenu de la mesure en volume, les tailles obtenues par DRX sont souvent surestimées. Par ailleurs, on retrouve la même évolution des tailles des nano-cristaux avec la composition du verre précurseur. Les tailles relativement faibles obtenues à la suite d'une cristallisation des matériaux à 1000 °C sont probablement dues à l'utilisation d'un four différent de celui utilisé lors des premières élaborations. En effet, sur les images MET (figure 5.18), on retrouve pour le composé initial 65 SiO₂ des tailles obtenues pour une cristallisation entre 850 et 900 °C. Cet aspect sera à prendre en compte lors de l'étude des propriétés des matériaux.

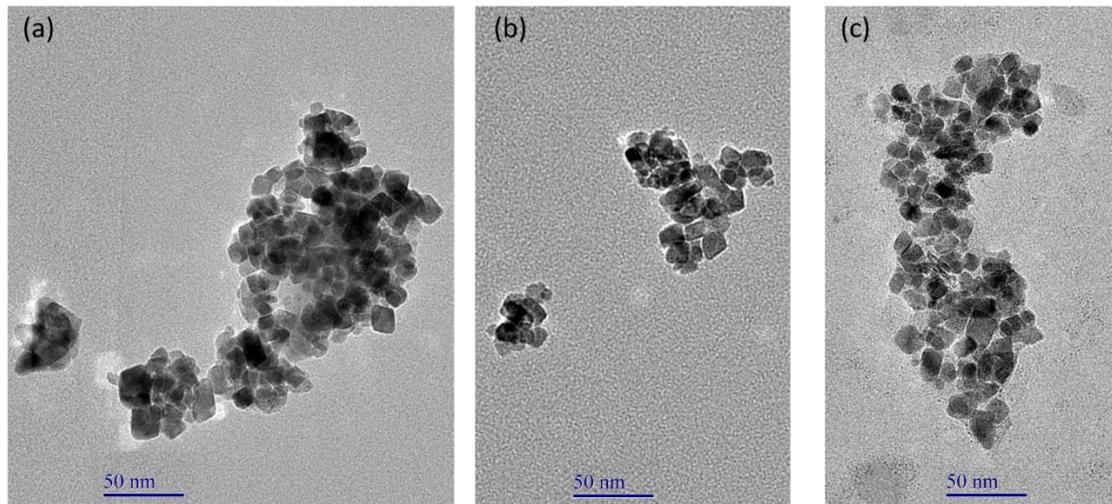


Figure 5.18 : Images MET des nano-vitrocéramiques de composition $X \text{ SiO}_2 - 5 \text{ NaO} - 17 \text{ ZnO} - 23 \text{ Ga}_2\text{O}_4 - 0.125 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ avec $X = 65$ (a), 75 (b) et 85 (c) après dissolution de la matrice vitreuse.

Tableau 5.3 : Tailles des nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ mesurées sur les clichés MET.

Taux de SiO_2	65	70	75	80	85
Taille des nano-cristaux (nm)	$12,7 \pm 5,5$	$12,5 \pm 5,1$	$12,2 \pm 4,0$	$12,5 \pm 4,6$	$13,4 \pm 5,0$

V.2) Effets de la composition du verre sur les propriétés optiques

Des différences morphologiques ont pu être mises en avant sur les matériaux élaborés à partir des différentes compositions des verres. On peut alors s'interroger sur la variation des propriétés optiques. Les spectres d'émission ont premièrement été étudiés (figure 5.19) à basse température et avec le réseau $1200 \text{ traits.mm}^{-1}$, donnant une meilleure résolution, afin de pouvoir comparer efficacement les intensités relatives des différentes raies de la transition ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ de l'ion Cr^{3+} . Sur la figure 5.19, nous remarquons que tous les échantillons possèdent bien les raies R2, R1, N1 et N2, comme présenté dans la première partie de ce chapitre. Les intensités relatives varient fortement avec le taux de silice présent dans le verre précurseur. En effet, les ratios N1/R1 et N2/R1 augmentent avec l'ajout de silice jusqu'à l'échantillon 75 SiO_2 puis diminuent. Pour rappel, la raie R1 est ici prise en référence car elle correspond à l'émission d'un ion chrome dopant dans un environnement idéal. Ces mesures optiques montrent alors que l'environnement autour du chrome est de plus en plus désordonné lorsque l'on ajoute de la silice jusqu'au seuil 75 SiO_2 .

Nano-cristaux de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ élaborés par voie vitrocéramique et évaluation de leurs propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond

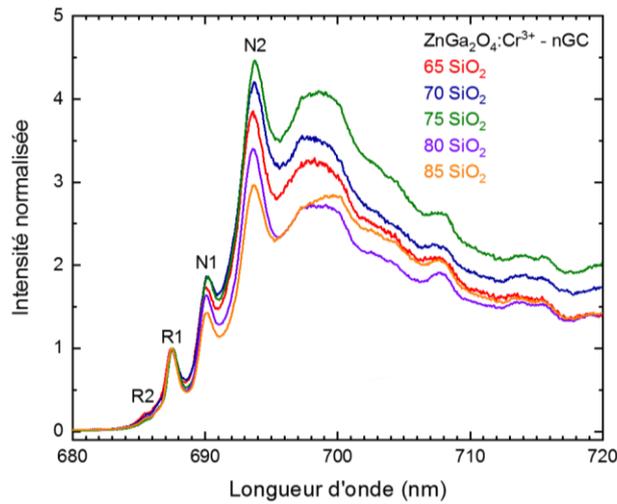


Figure 5.19 : Spectres de photoluminescence normalisés par rapport à la raie R1 des échantillons vitrocéramiques avec différentes compositions de la matrice vitreuse. Les spectres ont été enregistrés à 20 K avec $\lambda_{exc} = 420$ nm.

Les propriétés de luminescence persistante, reportées sur la figure 5.20, sont également affectées par la composition du verre précurseur. On remarque que les intensités de luminescence persistante augmentent dans l'ordre des taux de silice suivant : $70 \approx 75 < 65 < 85 < 80$. Nous observons une décroissance des propriétés de luminescence persistante avec le taux de SiO_2 jusqu'à un minimum pour 75 SiO_2 puis une augmentation. Cette évolution est similaire à celle des propriétés cristallines (cf. Chap. V, section V.1). En effet, si les tailles des cristallites diminuent dans un premier temps avec l'ajout de silice puis augmentent, de façon similaire, les spectres de photoluminescence indiquent une diminution de l'ordre local dans un premier temps avec le taux de silice puis une augmentation de l'ordre autour des ions chrome lorsque le taux de silice est supérieur à 75.

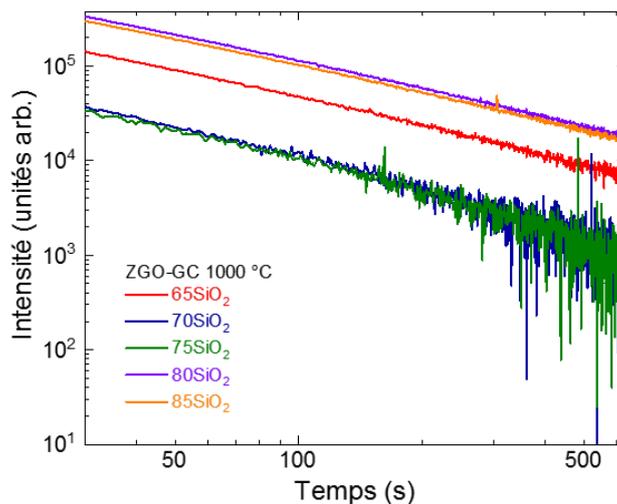


Figure 5.20 : Déclins de luminescence persistante des échantillons nano-vitrocéramiques à différents taux de silice enregistrés après excitation UV ($\lambda_{exc} = 254$ nm) pendant 5 minutes.

Conclusions

Au cours de ce chapitre, une étude approfondie des propriétés structurales et optiques des gallates de zinc dopés chrome élaborés par la voie vitrocéramique a permis d'estimer le potentiel de ces matériaux. Cette voie d'élaboration conduit à des nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ de phase spinelle emprisonnés dans une matrice vitreuse. La variation de la température de cristallisation apparaît comme un moyen efficace pour modifier la taille et la qualité cristalline des échantillons. Une faible température de cristallisation conduit à de plus faibles propriétés de luminescence. Les comparaisons des spectres RPE, de photoluminescence et de thermoluminescence des vitrocéramiques avec les matériaux élaborés par voie solide ou par voie hydrothermale indiquent que les mêmes types de défauts et de centres de recombinaison Cr^{3+} sont impliqués dans la luminescence persistante. Une distribution des pièges relativement faible comparée aux nanoparticules obtenues par voie hydrothermale est observable, en accord avec la meilleure qualité cristalline des échantillons vitrocéramiques.

Les propriétés optiques des nano-cristaux piégés dans la matrice vitreuse étant certes proches mais différentes, pour ce qui concerne la thermoluminescence, du matériau massif, des études de stimulation thermique et/ou optique de la luminescence ont été réalisées sur ces matériaux. Elles ont permis de mettre en évidence les différences sur la charge de la luminescence persistante avec des conditions d'excitation différentes. Notamment, l'excitation par une LED rouge permet un piégeage des charges par un mécanisme à deux photons. Ce mécanisme à deux photons confirme un piégeage par les bandes du chrome assisté par le champ électrique local créé par les antisites au voisinage du chrome.

La température de cristallisation au cours de l'élaboration des nano-cristaux est apparue comme un moyen efficace de réduire la taille de ces derniers. Cependant, à cause de l'importante baisse de qualité cristalline, les propriétés optiques diminuent aussi drastiquement. La modification de la matrice vitreuse s'est avérée être une bonne option pour réduire la taille des nano-cristaux tout en conservant de bonnes propriétés optiques. En effet, en augmentant le taux de silice du verre précurseur, les nano-domaines riches en oxyde de gallium et oxyde de zinc sont plus petits, conduisant à de petits nano-cristaux pour une même température de cristallisation. Les variations de tailles des nano-cristaux avec cette stratégie restent toutefois assez faibles. De plus, à partir d'un certain seuil en silice dans la composition du verre précurseur, les nanoparticules recommencent à grossir. Ceci est probablement dû à la diminution du taux de sodium utilisé comme fondant du verre. Par ailleurs, les propriétés optiques se dégradent également pour les nano-vitrocéramiques possédant les plus petits cristaux. Il reste cependant difficile de conclure de l'impact de l'évolution de la taille des nano-cristaux sur les propriétés optiques simplement avec cette étude du fait de la variation de l'environnement du chrome, jouant un rôle prépondérant sur les propriétés.

A la vue de leurs excellentes propriétés optiques comparées aux nanoparticules élaborées par d'autres méthodes, les nano-cristaux élaborés par voie vitrocéramiques apparaissent prometteuses pour des applications d'imagerie optique *in vivo*. Une dissolution dans de la soude a été réalisée afin d'extraire les nanoparticules de leur matrice. Les résultats de microscopie montrent qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules bien dispersées. La dissolution n'étant cependant pas totale, il sera nécessaire dans le futur de bien récupérer les nanoparticules les plus petites avant les tests *vivo*. Par ailleurs, notons que les excellentes propriétés optiques sont conservées pour ces nano-objets, ce qui en fait des sondes potentiellement très attractives pour des applications en bio-imagerie.

Points clefs :

- Les matériaux élaborés par voie vitrocéramique possèdent d'excellentes propriétés de luminescence persistante, comparables à celle du matériau massif de référence, bien qu'étant à l'échelle nanométrique.
- Les mesures de spectroscopies optique et magnétique ont permis de décrire l'évolution des défauts à l'échelle nanométrique ainsi que de l'évolution du mécanisme de luminescence persistante.
- Lors de l'élaboration par voie vitrocéramique, la variation de paramètres tels la température de cristallisation ou la composition du verre précurseur permet d'influencer sur taille des nano-cristaux, leur qualité cristalline et donc leurs propriétés optiques.
- Un traitement à la soude concentrée peut permettre de dissoudre la matrice vitreuse et de récupérer les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Bien que donnant accès à des quantités limitées de nanoparticules, cette méthode d'élaboration conduit à d'excellentes propriétés optiques des nano-luminophores obtenus.

Bibliographie

1. le Masne de Chermont, Q. *et al.* Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for *in vivo* imaging. *Proc Natl Acad Sci USA* **104**, 9266 (2007).
2. Maldiney, T., Ballet, B., Bessodes, M., Scherman, D. & Richard, C. Mesoporous persistent nanophosphors for *in vivo* optical bioimaging and drug-delivery. *Nanoscale* **6**, 13970–13976 (2014).
3. Maldiney, T. *et al.* The *in vivo* activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nature Materials* **13**, 418–426 (2014).
4. Weissleder, R. A clearer vision for *in vivo* imaging. *Nature Biotechnology* **19**, 316–317 (2001).
5. Smith, A. M., Mancini, M. C. & Nie, S. Second window for *in vivo* imaging: Bioimaging. *Nature Nanotechnology* **4**, 710–711 (2009).
6. Gourier, D. *et al.* Origin of the visible light induced persistent luminescence of Cr³⁺-doped zinc gallate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75**, 826–837 (2014).
7. Allix, M. *et al.* Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted ZnGa₂O₄. *Chemistry of Materials* **25**, 1600–1606 (2013).
8. Zhuang, Y., Ueda, J. & Tanabe, S. Enhancement of Red Persistent Luminescence in Cr³⁺-Doped ZnGa₂O₄ Phosphors by Bi₂O₃ Codoping. *Applied Physics Express* **6**, 052602 (2013).
9. Chenu, S. *et al.* Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄:Cr³⁺ transparent glass-ceramics. *J. Mater. Chem. C* **2**, 10002–10010 (2014).
10. Castaing, V. *et al.* Persistent Luminescence of ZnGa₂O₄:Cr³⁺ Transparent Glass Ceramics: Effects of Excitation Wavelength and Excitation Power: Persistent Luminescence of ZnGa₂O₄:Cr³⁺ Transparent Glass Ceramics: Effects of Excitation Wavelength and Excitation Power. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 5114–5120 (2017).
11. Bessière, A. *et al.* ZnGa₂O₄:Cr³⁺: a new red long-lasting phosphor with high brightness. *Opt. Express* **19**, 10131 (2011).
12. Chenu, S. *et al.* Tuneable Nanostructuring of Highly Transparent Zinc Gallogermanate Glasses and Glass-Ceramics. *Advanced Optical Materials* **2**, 364–372 (2014).
13. De La Torre, A. G., Bruque, S. & Aranda, M. A. G. Rietveld quantitative amorphous content analysis. *J Appl Crystallogr* **34**, 196–202 (2001).
14. Orhac, X., Fillet, C., Deniard, P., Dulac, A. M. & Brec, R. Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method. *J Appl Crystallogr* **34**, 114–118 (2001).
15. Kahan, H. M. & Macfarlane, R. M. Optical and Microwave Spectra of Cr³⁺ in the Spinel ZnGa₂O₄. *The Journal of Chemical Physics* **54**, 5197–5205 (1971).
16. Bessière, A. *et al.* Storage of Visible Light for Long-Lasting Phosphorescence in Chromium-Doped Zinc Gallate. *Chemistry of Materials* **26**, 1365–1373 (2014).
17. Kröger, F. A. & Vink, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. in *Solid State Physics* **3**, 307–435 (Elsevier, 1956).
18. Jaque, D. *et al.* Inorganic nanoparticles for optical bioimaging. *Adv. Opt. Photon.* **8**, 1 (2016).
19. Liu, F., Chen, Y., Liang, Y. & Pan, Z. Phonon-assisted upconversion charging in Zn₃Ga₂GeO₈:Cr³⁺ near-infrared persistent phosphor. *Opt. Lett.* **41**, 954 (2016).
20. De Vos, A. *et al.* First-Principles Study of Antisite Defect Configurations in ZnGa₂O₄:Cr Persistent Phosphors. *Inorg. Chem.* **55**, 2402–2412 (2016).

CHAPITRE VI

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

Sommaire :

Sommaire :	138
Introduction	140
<u>I. Les matériaux à luminescence persistante dans le proche infrarouge pour de nouvelles applications d'imagerie <i>in vivo</i></u>	141
<u>I.1) Matériaux à luminescence persistante dans le proche infrarouge</u>	141
<u>I.2) Stratégies choisies pour émettre de la luminescence persistante dans le proche infrarouge</u>	142
<u>II. Variation de l'émission de Cr³⁺ par modification de la matrice gallate</u>	145
<u>II.1) Elaboration par voie solide des composés Zn_{1+x}Ga_{2-2x}Sn_xO₄:Cr³⁺</u>	145
<u>II.1.1) Composition des matériaux et procédé d'élaboration</u>	145
<u>II.1.2) Analyse structurale des matériaux</u>	145
<u>II.2) Evolution des propriétés optiques avec la matrice</u>	146
<u>II.2.1) Estimation de l'énergie de la bande interdite, valeur du « bandgap »</u>	146
<u>II.2.2) Calcul des paramètres de champ cristallin</u>	148
<u>II.2.3) De l'émission du rouge profond vers le proche infrarouge</u>	149
<u>II.3) Evolution des propriétés de luminescence persistante</u>	150
<u>II.3.1) Vers une excitation de la luminescence persistante décalée vers les plus basses énergies</u>	150
<u>II.3.2) Emission et déclin de la luminescence persistante</u>	151
<u>II.3.3) Etude de l'évolution de la position des pièges par thermoluminescence</u>	153
<u>II.3.4) Discussion et conclusion sur l'évolution des propriétés de luminescence persistante</u>	154
<u>III. Variation de la longueur d'onde par changement de l'ion dopant, étude des ZnGa₂O₄:Ni²⁺</u>	156
<u>III.1) Elaboration par voie vitrocéramique</u>	156
<u>III.1.1) Conditions d'élaboration</u>	156
<u>III.1.2) Caractérisations structurales</u>	157
<u>III.2) Propriétés de photoluminescence de Ni²⁺ dans la matrice ZnGa₂O₄</u>	157
<u>III.2.1) Emission de luminescence et mise en évidence du photochromisme</u>	157
<u>III.2.2) Excitation de la photoluminescence dans le proche infrarouge</u>	159
<u>III.3) Etude du photochromisme</u>	160
<u>III.3.1) Etude optique</u>	160
<u>III.3.2) Mise en évidence du photochromisme par RPE</u>	161
<u>III.4) Etude des propriétés de luminescence persistante</u>	163
<u>IV. Variation de la longueur d'onde par ajout d'un dopant : ZnGa₂O₄:Cr³⁺,Yb³⁺ pour une émission persistante en bandes I et II</u>	165
<u>IV.1) Elaboration par voie vitrocéramique</u>	165

<u>IV.1.1) Conditions d'élaboration</u>	165
<u>IV.1.2) Caractérisations structurales</u>	165
<u>IV.2) Propriétés de photoluminescence et mise en évidence d'un transfert d'énergie</u>	167
<u>IV.2.1) Photoluminescence</u>	167
<u>IV.2.2) Excitation de la photoluminescence</u>	169
<u>IV.3) Luminescence persistante dans deux fenêtres de transparence des tissus</u>	171
<u>IV. 4) Thermoluminescence et luminescence photostimulée</u>	173
<u>IV. 5) Dissolution de la matrice vitreuse</u>	175
Conclusions	177
Points clefs :	178
Bibliographie	179

Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons vu que les gallates de zinc sont des matériaux présentant d'excellentes propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond, ouvrant l'accès aux applications d'imagerie optique *in vivo*.¹⁻⁴ Ce chapitre a également pu mettre en avant la possible utilisation de la voie vitrocéramique pour élaborer des nanoparticules à luminescence persistante et leur potentielle utilisation en imagerie optique *in vivo*.⁵ Les matériaux présentés jusqu'à lors émettent de la luminescence persistante uniquement dans le visible. Pour continuer notre étude des nouveaux matériaux à luminescence persistante et de leurs potentielles applications, nous allons essayer d'élaborer et de caractériser des matériaux à luminescence persistante dans le proche infrarouge. Plus précisément, notre but à long terme est d'obtenir de la luminescence persistante dans la seconde fenêtre de transparence partielle des tissus biologiques (BW-II), soit entre 1000 et 1350 nm (cf. chapitre I, Figure 1.9) et de tester ces matériaux sur la plateforme de caractérisation de la faculté Paris Descartes. L'intérêt de décaler l'émission dans la seconde ou troisième fenêtre de transparence partielle des tissus biologique est la diminution de la diffusion et de l'auto fluorescence des tissus dans cette gamme de longueur d'onde.⁶⁻⁸ In fine, un meilleur rapport signal sur bruit ainsi qu'une meilleure résolution devraient être accessibles avec des matériaux à luminescence persistante dans une de ces nouvelles fenêtres de transparence des tissus biologiques. Dans le cadre de ce chapitre nous essayerons, par le biais d'analyses optiques et structurales, d'étudier le potentiel de nouveaux matériaux pour ces applications.

I. Les matériaux à luminescence persistante dans le proche infrarouge pour de nouvelles applications d'imagerie *in vivo*

I.1) Matériaux à luminescence persistante dans le proche infrarouge

Du fait des avantages, énoncés dans le paragraphe précédent, de l'imagerie optique dans le proche infrarouge (BW-II et BW-III) comparée à l'imagerie dans le rouge profond (BW-I), quelques équipes de recherches se sont très récemment tournées vers des matériaux à luminescence persistante dans ces gammes de longueur d'onde. Les premiers travaux notables remontent à 2014

Tableau 6.1 : Tableau résumant les matériaux à luminescence persistante dans le proche infrarouge jusqu'à présent.

Matériau	λ_{em} (nm) {BW}	Temps de persistance observé	Voie d'élaboration / forme	Référence (année)
$Sr_2SnO_4:Nd^{3+}$	850 – 1450 nm {BW1 & BW2}	> 1h	Voie solide / céramique	⁹ (2014)
$Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Nd^{3+},Ce^{3+},Cr^{3+}$	850 – 1450 nm {BW1 & BW2}	10 h	Voie solide / céramique	¹⁰ (2015)
$Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+},Er^{3+}$	1450 – 1650 nm {BW3}	> 10 h	Voie solide / céramique	¹¹ (2016)
$MgGeO_3:Yb^{3+}$	950 – 1100 nm {BW2}	> 6 h	Voie solide / céramique	¹⁴ (2016)
$Zn_3Ga_2Ge_2O_{10}:Ni^{2+}$	1100 – 1450 nm {BW2}	> 2 h	Voie solide / céramique	¹⁵ (2016)
$Sr_3Sn_2O_7:Nd^{3+}$	850 – 1450 {BW2}	1 h	Voie solide / céramique	¹⁶ (2017)
$LaAlO_3:Er^{3+},Cr^{3+},Sm^{3+}$	1450-1650 {BW3}	> 1h	Voie solide / céramique	¹² (2017)
$Zn_{1+y}Sn_yGa_{1.995-2y}O_4:Ni^{2+}$	1100 - \approx 1800 nm {BW2 & BW3}	5 min	Voie solide / céramique	¹⁷ (2017)
$Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Cr^{3+},Er^{3+}$	600 – 1000 & 1450 – 1650 {BW1 & BW3}	> 10 h	Voie solide / céramique	¹³ (2018)
$ZnGa_2O_4:Ni^{2+}$	1100 – 1500 nm {BW2}	5 min	Hydrothermale assistée par micro-ondes / Nanoparticules	¹⁸ (2018)

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

avec la matrice Sr_2SnO_4 avec l'ion néodyme ajouté en dopant.⁹ Ce matériau massif est capable d'émettre de la luminescence persistante dans la première et seconde fenêtre de transparence des tissus biologiques pendant plus de 1 heure. Ensuite, le groupe de S. Tanabe a élaboré plusieurs céramiques à excellentes propriétés de luminescence persistantes (émission enregistrable sur plus de 10 heures), avec notamment des YAGG dopés $\text{Nd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ (BW-I et BW-II) et dopés $\text{Ce}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (BW-III).¹⁰⁻¹³ D'autres rares travaux peuvent être trouvés présentant des matériaux avec de telles propriétés,¹⁴⁻¹⁷ mais le problème commun de tous ces matériaux est qu'ils ont été élaborés par voie solide et ne sont pas de taille nanométrique. Une vue d'ensemble des matériaux à luminescence persistante, émettant dans le proche infrarouge, élaborés jusqu'à présent est présentée dans le tableau 6.1. De part de leur voie d'élaboration, certains matériaux se présentent sous forme de pastille céramique et font seulement office de preuve de concept. Pour être utilisable en imagerie optique, il faut alors s'orienter vers une voie d'élaboration permettant de former ces matériaux à l'échelle nanométrique. Cependant, il a pu être remarqué que les propriétés optiques des nanoparticules sont souvent bien moindres que pour les matériaux élaborés par voie solide.

I.2) Stratégies choisies pour émettre de la luminescence persistante dans le proche infrarouge

Le but étant d'élaborer des matériaux à luminescence persistante dans le proche infrarouge afin d'obtenir des matériaux utilisables en imagerie optique *in vivo* et de les caractériser, notre étude s'est naturellement focalisée sur des dérivés des gallates de zinc. Ces matériaux, déjà bien étudiés au laboratoire, permettent des analyses comparatives plus aisées. De plus, il a précédemment été démontré que ces matériaux gallates de zinc pouvaient être élaborés à l'échelle nanométrique. Plusieurs stratégies ont pu être utilisées afin d'obtenir de la luminescence persistante dans le proche infrarouge. Une représentation schématique de l'évolution de la luminescence persistante est dressée dans la figure 6.1.

La première stratégie retenue (Figure 6.1.①) repose sur l'émission du ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ de l'ion chrome. En effet le niveau ${}^4\text{T}_2$ est sensible au champ cristallin, il est alors possible en modifiant la matrice hôte d'abaisser la valeur du champ cristallin de sorte que le niveau émetteur soit majoritairement le niveau ${}^4\text{T}_2$ (cf diagramme de Tanabe-Sugano). Le but ici est alors de suffisamment baisser ce niveau pour que le matériau puisse émettre dans le proche infrarouge. En plus de cela, il a été montré que les gallogermanates et gallostannates de zinc possédaient potentiellement d'excellentes propriétés de luminescence persistante.¹⁹ Par contre, l'émission persistante de la transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ décalée vers les plus hautes longueurs d'onde n'a pas été évoquée dans de tels matériaux. Des matériaux élaborés par voie solide dans lequel de l'étain est substitué au gallium ont alors été analysés afin d'étudier l'évolution des propriétés optiques de ces matériaux. En particulier, le but sera de déterminer le potentiel de la substitution par l'étain pour l'émission de luminescence persistante dans le proche infrarouge.

Une seconde stratégie est de garder la matrice hôte à base de gallate de zinc mais de changer le dopant (Figure 6.1.②). Des travaux antérieurs ont pu montrer que des luminophores $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$ dopés Ni^{2+} présentaient des propriétés de luminescence persistante dans le proche infrarouge.¹⁵ De récents travaux ont utilisés des nano-vitrocéramiques de compositions similaires à celles que nous avons l'habitude d'étudier mais dopées au nickel.^{20,21} Ils reportent les propriétés optiques du Ni^{2+} en site octaédrique (dans le site Ga^{3+}). Leurs travaux s'insèrent dans la problématique d'amplificateur de fibre

optique dans le proche infrarouge. Par ailleurs, une possible émission de luminescence persistante dans le proche infrarouge n'est aucunement mentionnée. La luminescence persistante dans le proche infrarouge de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ a pu être préalablement étudiée dans les travaux de thèse de Morgane Pellerin.²² Au cours de notre étude, nous avons alors décidé d'élaborer et d'étudier des vitrocéramiques de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$.

Enfin, la dernière stratégie a été d'ajouter la fonctionnalité émission dans le proche infrarouge à nos vitrocéramiques (Figure 6.1. ③) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ présentant déjà d'excellentes propriétés dans le rouge profond. Pour cela, nous avons choisi d'ajouter un dopant supplémentaire à ces matériaux. Compte tenu de la faible dépendance de l'environnement sur les propriétés optiques des terres rares, nous avons opté pour un co-dopage avec un élément de terre rare. La question de l'insertion des terres rares dans la matrice gallate à cause de leur important rayon ionique a pu se poser. L'ytterbium a alors été choisi notamment pour son relativement faible rayon ionique mais aussi pour sa bande d'émission. Cette dernière est issue des transitions électroniques autorisées de spin entre sous niveaux Stark de l'ion Yb^{3+} , du niveau excité $^2\text{F}_{5/2}$ vers le niveau fondamental $^2\text{F}_{7/2}$. Cette transition s'étend de 950 à 1100 nm, soit au cœur dans la gamme de longueurs d'onde souhaitée.

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

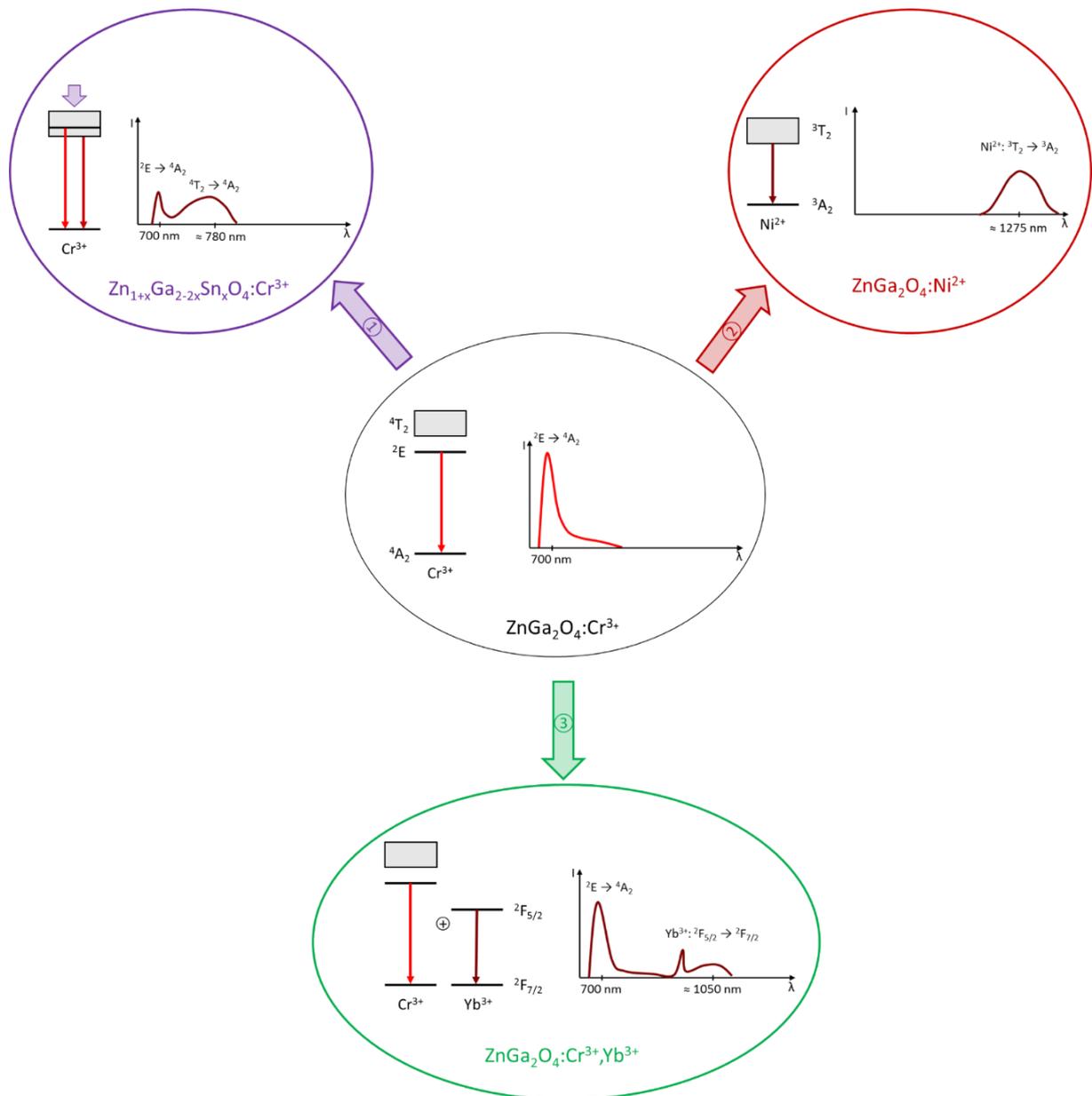


Figure 6.1 : Schéma représentatif des différentes stratégies afin d'essayer d'obtenir de la luminescence persistante dans le proche infrarouge. ① Emission à partir de la bande ⁴T₂ afin d'obtenir une émission persistante dans le rouge profond par changement de champ cristallin. ② Remplacement de l'ion dopant Cr³⁺ par l'ion Ni²⁺ pour permettre une émission persistante dans le proche infrarouge. ③ Co-dopage Cr³⁺, Yb³⁺ pour tenter d'obtenir simultanément les deux émissions persistantes.

II. Variation de l'émission de Cr³⁺ par modification de la matrice gallate

II.1) Elaboration par voie solide des composés Zn_{1+x}Ga_{2-2x}Sn_xO₄:Cr³⁺

II.1.1) Composition des matériaux et procédé d'élaboration

Ce travail a pour but d'essayer de faire varier le champ cristallin autour du chrome afin de déplacer vers les plus grandes longueurs d'onde l'émission de l'ion Cr³⁺ due à la transition ⁴T₂ → ⁴A₂. Pour cela nous avons choisi d'étudier une série de matériaux issus de ZnGa₂O₄:Cr³⁺, dans lesquels nous avons effectué des substitutions cationiques. Les composés germanates ayant donnés de très bons résultats quant à l'évolution des propriétés de luminescence persistante à l'échelle du matériau massif, notre étude s'est focalisée sur la substitution du gallium par de l'étain. La liste des échantillons étudiés est présentée dans le tableau 6.2. Le matériau de départ, ZnGa₂O₄ est comme on l'a vu précédemment de structure spinelle dans laquelle Zn²⁺ occupe majoritairement les sites tétraédriques et Ga³⁺ les sites octaédriques, le taux d'inversion (Ga en site tétraédrique, soit Ga_{Zn}^o) étant estimé autour de 3%. Le composé final, Zn₂SnO₄ quant à lui possède une structure spinelle inverse, dans laquelle les sites tétraédriques sont occupés par Zn²⁺ et les sites octaédriques par Zn²⁺ et Sn⁴⁺. Dans les composés intermédiaires de la solution solide des ions Zn²⁺ et Sn⁴⁺ viennent occuper les sites octaédriques à mesure que le taux de Sn⁴⁺ augmente. Dans ces matériaux la concentration en chrome a été fixée à 0,5 at% par rapport au gallium. Dans le cas du composé spinelle inverse pur, la concentration en chrome est de 0,5 at% par rapport à l'étain.

Tableau 6.2 : liste des échantillons ZnGa₂O₄:Zn₂SnO₄ étudiés dans cette partie.

Echantillon	ZnGa ₂ O ₄ :Zn ₂ SnO ₄	Zn _{1+x} Ga _{2-2x} Sn _x O ₄ :Cr ³⁺
ZGO-1	1 : 0	x = 0
ZGSO-2	10 : 1	x = 0,09
ZGSO-3	8 : 1	x = 0,11
ZGSO-4	6 : 1	x = 0,14
ZGSO-6	2 : 1	x = 0,33
ZGSO-7	1 : 1	x = 0,5
ZGSO-8	1 : 2	x = 0,66
ZGSO-9	1 : 4	x = 0,8
ZSO-10	0 : 1	x = 1

Les échantillons ont été élaborés par voie solide classique. Après broyage et mélange des précurseurs, les échantillons ont été chauffés à 1350 °C pendant 9 h sous air. Cette étude fait l'objet d'une collaboration avec Z. Pan et le laboratoire de l'Université de Technologie de Zhejiang en Chine.

II.1.2) Analyse structurale des matériaux

Les diagrammes de diffraction des rayons X de la série de matériaux étudiés sont présentés figure 6.2. Les phases attendues sont bien obtenues pour les échantillons ZGO-1 et ZSO-10. Entre ces deux compositions, on peut remarquer le déplacement vers les petits angles des pics de diffraction en

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

partant de ZGO-1 jusqu'à ZSO-10. Dans ces compositions, 2 ions Ga^{3+} sont remplacés par un Zn^{2+} et un Sn^{4+} . Or, les ions Ga^{3+} (0,62 Å) ont un rayon ionique plus faibles que les Sn^{4+} (0,69 Å) et Zn^{2+} (0,745 Å) dans un environnement octaédrique.²³ Ceci se traduit par une augmentation du paramètre de maille quand le taux de Sn^{4+} est augmenté et donc une diminution des angles de diffraction.

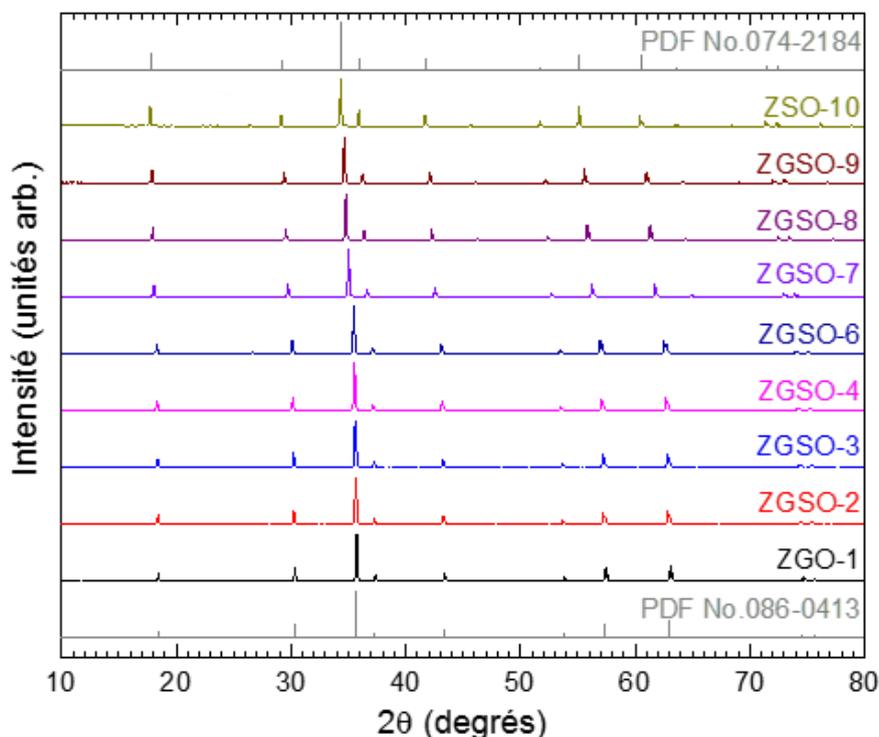


Figure 6.2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons ZGSO. Les références ZnGa_2O_4 (PDF No. 086-0413) et Zn_2SnO_4 (PDF No. 074-2184) sont données respectivement en haut et en bas de la figure.

II.2) Evolution des propriétés optiques avec la matrice

II.2.1) Estimation de l'énergie de la bande interdite, valeur du « bandgap »

L'évolution de la position des pics de DRX traduit une augmentation du volume de la maille et donc une augmentation des tailles de liaisons. Cela devrait avoir une incidence sur la valeur de la bande interdite du matériau, une diminution de sa valeur en augmentant le taux d'étain peut alors être attendue. Afin d'estimer une variation du gap énergétique dans nos matériaux, des spectres de réflexions diffuses ont été effectués (figure 6.3). Les spectres obtenus montrent une forte absorption aux plus hautes énergies (due à l'absorption de la bande interdite) puis 2 bandes d'absorption autour de 420 et 570 nm (dues aux transitions du chrome). Sur les échantillons contenant le moins d'étain, en particulier ZGO-1 et ZGSO-2, il est également possible de voir l'épaule liée à la transition $\text{Cr}^{3+} : {}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ autour de 320 nm. En comparant les spectres des différents échantillons on remarque un évident shift de l'absorption de la bande interdite vers les plus basses énergies quand le taux d'étain est augmenté. Ceci traduit comme attendu une diminution de l'énergie de la bande interdite. De plus, les bandes d'absorption du chrome semblent également se décaler vers les plus grandes longueurs d'onde traduisant un changement de champ cristallin autour du chrome et sera abordé dans le paragraphe suivant traitant de l'excitation de la photoluminescence.

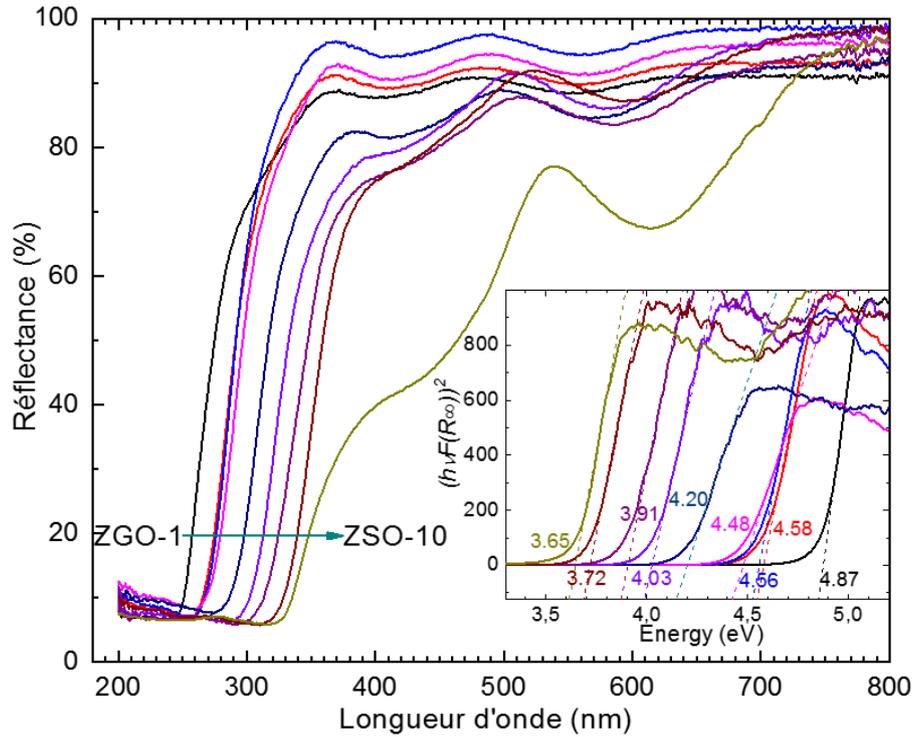


Figure 6.3 : Spectres de réflexion diffuse des échantillon ZGO-1 à ZSO-10. En insert est représentée la courbe $(hvF(R_{\infty}))^2$ en fonction de hv . Le « band gap » a été estimé par l'intersection de la courbe extrapolée avec l'origine.

Afin d'avoir une idée plus précise de l'évolution de l'énergie du « band gap », les spectres de réflexion diffuse ont été convertis par la fonction de Kubelka-Munk.

$$F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} \quad (1)$$

Où R_{∞} est la réflectance mesurée. Puis tracés en fonction de hv en suivant l'équation de Tauc.²⁴ A noter que sachant que le gallate de zinc est un composé à gap indirect, le produit de hv et de la fonction sera bien à la puissance 2 et non $\frac{1}{2}$.

$$(hvF(R_{\infty}))^2 = A(hv - E_g) \quad (2)$$

Où h est la constante de Plank, ν est la fréquence du photon et E_g est l'énergie de la bande interdite. La bande interdite de nos composés diminue donc de 4,87 eV pour ZGO-1 à 3,65 eV pour ZSO-10 (cf tableau 6.3).

Tableau 6.3 : Energies de la bande interdite des matériaux calculées à partir des spectres d'absorption / réflexion diffuse.

Echantillon	E_g (eV)
ZGO-1	4,87
ZGSO-2	4,58
ZGSO-3	4,56
ZGSO-4	4,48
ZGSO-6	4,20
ZGSO-7	4,03
ZGSO-8	3,91
ZGSO-9	3,72
ZSO-10	3,65

II.2.2) Calcul des paramètres de champ cristallin

Les spectres d'excitation de la photoluminescence (présentés sur la figure 6.4 (a)) sont composés de quatre contributions distinctes : l'excitation par la bande interdite autour de 272 nm, et les trois transitions à 320, 420 et 550 nm reliées au chrome : ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4P)$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ respectivement. Cependant, on peut remarquer que les bandes d'excitation du chrome se décalent vers les plus hautes longueurs d'onde lorsque le taux d'étain augmente. Ce déplacement est encore plus notable lorsque l'on normalise par rapport à une de ces bandes, la transition ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ par exemple, comme l'illustre l'insert. Le maximum de la bande d'excitation passe de 550 nm pour le composé sans étain à 600 nm pour l'échantillon stannate. Ces décalages vers les hautes longueurs d'onde s'expliquent par une diminution du champ cristallin autour du chrome. Le diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion $3d^3$, présenté figure 6.4 (b), illustre bien cette variation des bandes d'excitation. Il est à noter que les spectres d'excitation sont enregistrés en suivant l'émission à 696 nm (soit par la transition interdite $Cr^{3+} : {}^2E \rightarrow {}^4A_2$), qui varie très peu avec le champ cristallin. Les valeurs de champ cristallin Dq et du paramètre de Racah B ont ensuite été estimées. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.4.

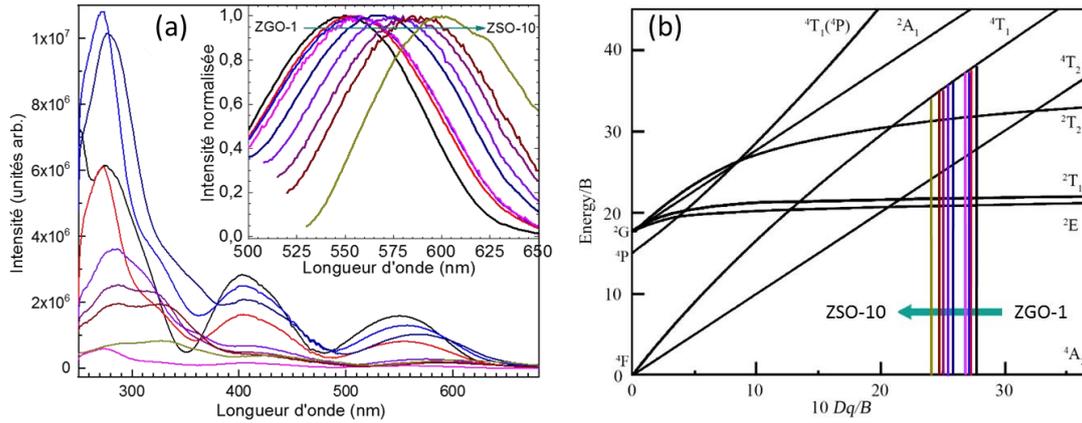


Figure 6.4 : (a) Spectres d'excitation de la photoluminescence des échantillons. En insert sont présentés les mêmes spectres normalisés sur la bande $\text{Cr}^{3+} \text{ } ^4\text{A}_2 \rightarrow \text{}^4\text{T}_1(\text{}^4\text{F})$ et zoomés entre 500 et 650 nm ($\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$). (b) Diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion d^3 en environnement octaédrique avec représentation de l'ion Cr^{3+} et l'évolution de sa position en fonction de la matrice hôte

Tableau 6.4 : Paramètres de champ cristallin calculés des échantillons étudiés.

Echantillon	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{}^4\text{F})$ [nm]	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2(\text{}^4\text{F})$ [nm]	D_q [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	D_q/B
ZGO-1	403	550	1818	645	2,818
ZGSO-2	404	553	1808	651	2,778
ZGSO-3	405	557	1795	661	2,717
ZGSO-4	406	558	1792	657	2,726
ZGSO-6	410	568	1761	670	2,626
ZGSO-7	412	575	1739	686	2,537
ZGSO-8	417	580	1724	669	2,577
ZGSO-9	421	589	1698	677	2,508
ZSO-10	425	598	1672	685	2,442

II.2.3) De l'émission du rouge profond vers le proche infrarouge

Le spectre d'émission (Figure 6.5) bien connu du gallate de zinc dopé chrome est reporté pour le composé ZGO-1. Il se compose de raies fines dues aux transitions $\text{Cr}^{3+} \text{}^2\text{E} \rightarrow \text{}^4\text{A}_2$ donnant une luminescence dans le rouge profond (autour de 700 nm) comme étudié dans le chapitre précédent. Dans le cas présent des céramiques élaborées par voie solide, et donc avec une bonne qualité cristalline et une taille de plusieurs micromètres, sont étudiées. Les raies d'émission de cet échantillon sont donc plus fines que celles reportées dans le chapitre précédent, dû à une plus faible distribution des sites. Lorsque l'on augmente le taux de substitution des ions gallium par des ions stannates, les raies du chrome s'élargissent et diminuent en intensité. L'élargissement est dû au nombre croissant de défauts avec l'augmentation du taux d'ion Sn^{4+} induisant une plus grande distribution

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

d'environnement du chrome. De plus, leur intensité relative varie avec la composition. En effet, l'intensité de N2 (reliée à Cr^{3+} dans des environnements distordus) augmente jusqu'à ZGSO-4 puis semble diminuer (la raie N2 est indiquée par des flèches vertes sur la figure 6.5). Sachant que cette raie N2 est liée à la proximité entre l'ion Cr^{3+} émetteur et des défauts d'antisites, l'augmentation de cette raie comparée aux autres raies du niveau ${}^2\text{E}$ s'explique par l'augmentation de Zn^{2+} en environnement gallium avec la substitution d'étain. La position des raies fines ne varie peu, en accord avec l'évolution du niveau ${}^2\text{E}$ avec le champ cristallin représenté sur diagramme de Tanabe-Sugano. Par ailleurs une composante large apparaît, augmente par rapport à l'émission du niveau ${}^2\text{E}$ et se décale vers les grandes longueurs d'onde. Dans des récents travaux,²⁵ J. Ueda *et al.* ont assigné cette bande large à la transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ du chrome. Le décalage de cette bande dans le proche infrarouge est en accord avec l'évolution des paramètres de champ cristallin établie sur le diagramme de Tanabe-Sugano précédemment. Malgré la diminution de l'intensité d'émission dans le rouge, l'augmentation et le décalage de la photoluminescence dans le proche infrarouge est une première caractéristique importante en ce qui concerne le but de l'étude ; l'accès à des longueurs d'onde dans le NIR. Toujours est-il que ce matériau doit désormais conserver de bonnes propriétés de luminescence persistante avec le taux d'étain.

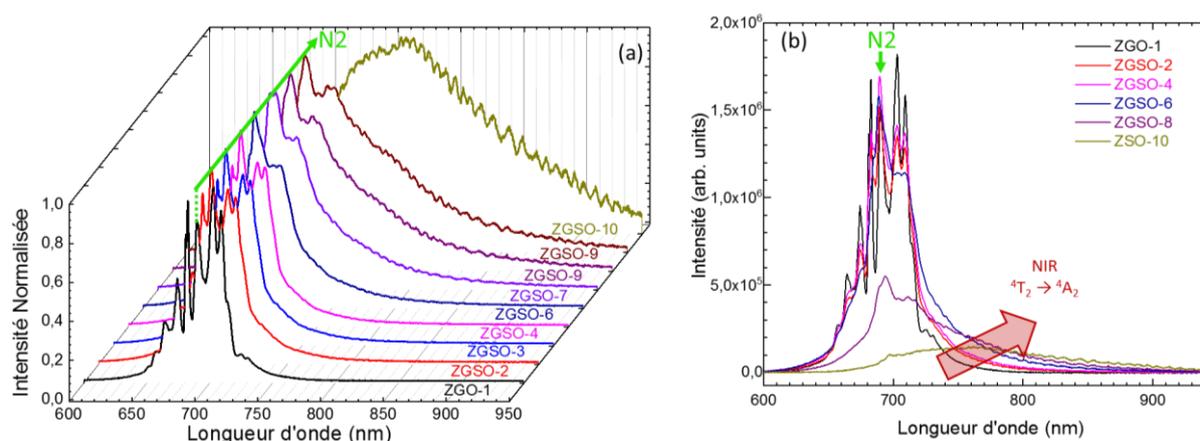


Figure 6.5 : (a) Spectres de photoluminescence normalisés des échantillons ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$). (b) Mise en évidence du décalage vers les basses énergies de l'émission de la transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ et de l'augmentation de son intensité sur les spectres de photoluminescence non normalisés.

II.3) Evolution des propriétés de luminescence persistante

II.3.1) Vers une excitation de la luminescence persistante décalée vers les plus basses énergies

Dans un autre volet de cette thèse (chapitre III), en nous intéressant à la luminescence persistante pour des applications de signalisation ou de design, une excitation de la luminescence persistante dans le visible est recherchée. Dans le cas présent et pour les composés de type ZGO :Cr, les applications recherchées étant du domaine de l'imagerie optique *in vivo*, une excitation efficace de la luminescence persistante dans une zone de transparence partielle des tissus biologiques serait d'une grande utilité. Comme la série de matériaux ZGSO dopés Cr^{3+} présente un décalage de son excitation de la luminescence vers les plus grandes longueurs d'onde (cf Figure 6.4), les spectres d'excitation de la luminescence persistante ont été étudiés, en espérant obtenir un décalage similaire. Les spectres sont présentés sur la figure 6.6. Tout d'abord, le spectre d'excitation de la luminescence persistante

de ZGO-1 est similaire aux résultats rapportés par Bessière *et al.*²⁶ Il présente en effet une bande intense autour de 320 nm (reliée à l'excitation par la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (4P) et par le « band gap ») et une bande plus faible autour de 600 nm correspondant à une « charge » de la luminescence persistante par les bandes 4T_2 (également possible par le niveau 4T_1 (4F)). La substitution par de l'étain, bien que conduisant à une baisse d'intensité, conduit à un important décalage de la bande d'excitation de la luminescence persistante principale vers le bleu, comme observé dans le cas de l'excitation de la photoluminescence. Dans le but de charger la luminescence persistante sans utiliser d'UV, ce décalage vers le bleu est intéressant puisque l'on peut voir que la bande d'excitation de la luminescence persistante de l'échantillon ZGSO-6 s'étend jusqu'à 500 nm comparé à 400 nm pour ZGO-1 référence. La bande d'excitation située dans le rouge profond est quant à elle plus intense lorsque le taux d'étain augmente. De plus, dans l'insert, il est possible d'observer un décalage vers le rouge profond de cette bande d'excitation de luminescence persistante, comme dans le cas de la photoluminescence. Ceci traduit la possibilité de charger la luminescence persistante plus facilement en utilisant des sources dans le rouge profond et/ou proche infrarouge, ce qui est une preuve de concept concernant l'activation de la luminescence persistante directement *in vivo*.

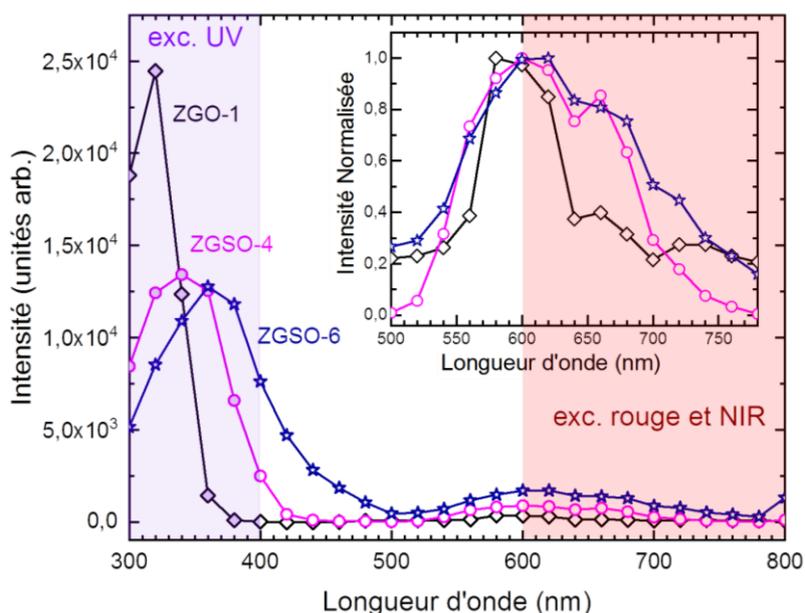


Figure 6.6 : Spectres d'excitation de luminescence persistante. L'insert montre le décalage de la bande de charge provenant des transitions du chrome ($\lambda_{em} = 700$ nm).

II.3.2) Emission et déclin de la luminescence persistante

Un des buts de l'étude est de tester l'efficacité de nouveaux matériaux présentant de la luminescence persistante dans le proche infrarouge. La figure 6.7 (a) montre l'évolution de l'émission persistante des échantillons avec la composition. L'échantillon référence présente la silhouette attendue pour l'ion Cr^{3+} dans $ZnGa_2O_4$, avec une composante plus importante de la raie N2 au regard du spectre d'émission. Ceci est encore plus marqué lorsque de l'étain se substitue à du gallium, où il n'est plus possible de distinguer les raies R. De plus, la composante de la bande large $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ augmente relativement au signal lié à l'émission du niveau 2E . Cette émission persistante se décale également vers le proche infrarouge comme désiré. Cependant le rapport signal sur bruit nous informe de la faible intensité des échantillons à fort taux d'étain (à partir de ZGSO-7) notamment une minute

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

après arrêt de l'excitation. La comparaison des déclin de luminescence persistante (Figure 6.7 (b)) confirme la diminution de l'intensité la luminescence persistante avec l'ajout d'étain, ce qui limite beaucoup le potentiel des compositions à fortes teneurs en étain comme éventuelles sondes pour imagerie optique *in vivo*. Par ailleurs, les compositions ZGSO-2 et ZGSO-4 présentent des intensités initiales supérieures à celle du $ZnGa_2O_4$ (jusqu'à 55 s après arrêt de l'excitation pour ZGSO-4 et 123 s pour ZGSO-2).

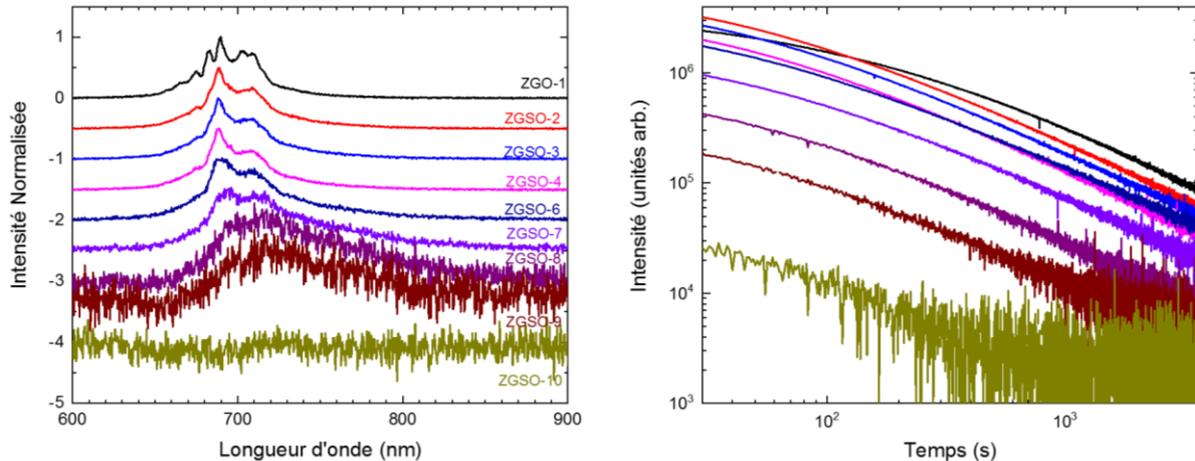


Figure 6.7 : (a) Spectres normalisés de luminescence persistante des échantillons 1 min après arrêt de l'excitation (lampe UV). (b) Déclin de luminescence persistante associés.

Afin de corroborer les résultats concernant l'excitation de luminescence persistante, des mesures comparatives d'intensité de luminescence persistante des échantillons après excitation par différentes sources ont été réalisées (Figure 6.8). Ces mesures ont été réalisées sur la plateforme d'imagerie de Paris Descartes avec l'aide de Cyrille Richard. Les mesures ont été réalisées après excitation par une LED UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm), une LED rouge ($\lambda_{exc} = 625$ nm), ainsi qu'après exposition à la lumière ambiante du laboratoire (lumière LEDs blanches, cf. Annexe A.6.1). Il est important de noter qu'avec cette méthode, nous avons pu trouver (par mesures de répétabilité) une erreur autour de 10 % sur les intensités mesurées. Cependant l'erreur sur la mesure n'affecte à priori pas les tendances trouvées. D'autres mesures sont effectuées à des temps différents après arrêt de l'excitation. Après charge par l'UV, on remarque globalement que l'intensité intégrée diminue avec la substitution de l'étain (figure 6.8 (c)). On remarque par ailleurs que l'intensité de ZGSO-2 est supérieure à celle de ZGO-1, mais l'écart en intensité est compris dans l'intervalle d'erreur. En accord avec les précédentes mesures, on peut remarquer que l'écart entre l'intensité intégrée de ZGO-1 et ZGSO-2 diminue avec le temps passé après arrêt de l'excitation (comparaison Figures 6.8 (c) et 6.8 (d)), traduisant la meilleure pente de déclin pour l'échantillon ZGO-1 référence (Figure 6.7 (b)). Le point intéressant est la comparaison avec l'excitation par la LED rouge (Figures 6.8 (e) et (f)). Il semble que l'intensité de luminescence persistante augmente des composés ZGO-1 à ZGSO-6 (le maximum) puis diminue jusqu'au composé spinelle inverse ZSO-10. Ceci est en accord avec les résultats d'excitation de luminescence persistante précédemment discutés et met en évidence le réel potentiel des matériaux ZGSO. Par ailleurs, toujours avec excitation à 625 nm, l'écart entre les composés ZGSO et le composé ZGO-1 diminue avec le temps, ce qui laisse présager qu'après un certain temps (ici très important vu la différence d'intensité après 17 minutes) le ZGO-1 aura l'intensité de luminescence persistante la plus importante. Les résultats obtenus après la simple exposition à la lumière ambiante du laboratoire sont présentés en annexe

A.6.1. Encore une fois, l'intensité plus importante de l'échantillon ZGSO-6 est en accord avec l'évolution des spectres d'excitation de la luminescence persistante. Comme la pente est plus douce pour le déclin de ZGO dans le cas des différentes excitations, on peut en déduire que les mêmes types de pièges sont chargés avec les 2 excitations. Etant donné que l'intensité de luminescence persistante, initiale au moins, est bien plus importante pour ZGSO-6, on peut en déduire que l'étain permet une activation de luminescence persistante plus aisée par le rouge.

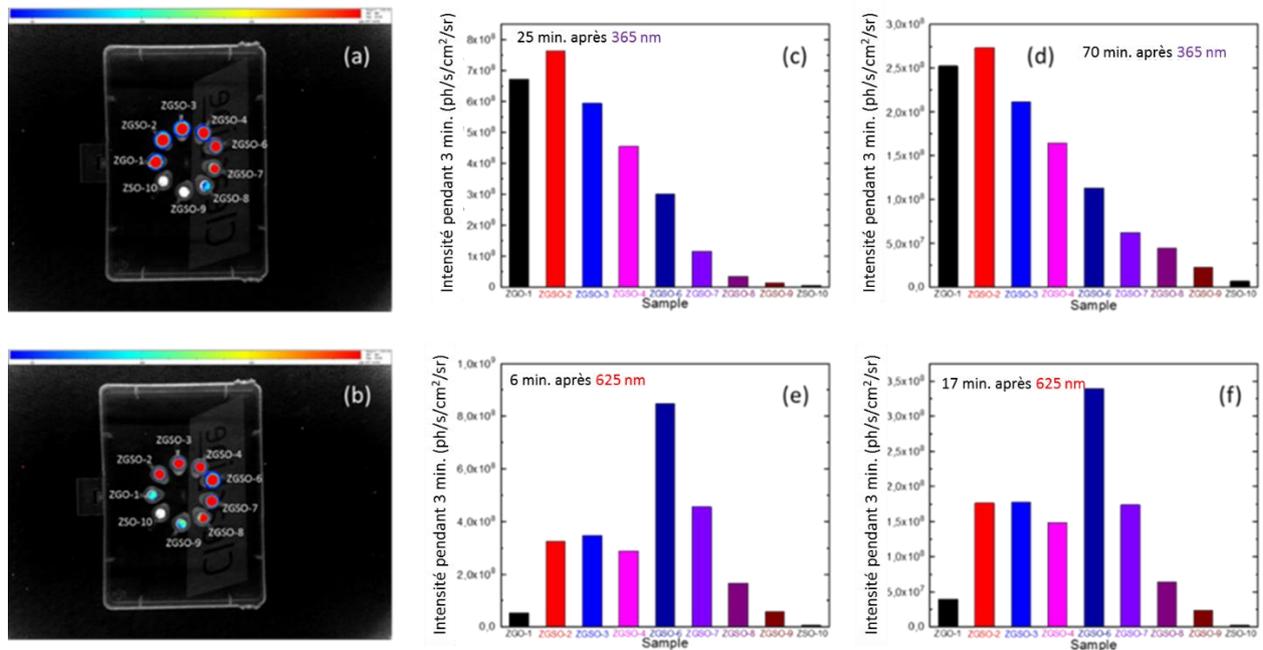


Figure 6.8. Images des échantillons étudiés (a) 25 minutes après arrêt de l'excitation UV ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$) et (b) 6 minutes après arrêt de l'excitation rouge ($\lambda_{exc} = 625 \text{ nm}$). Les diagrammes bâtons représentent l'intensité d'émission persistante intégrée pendant 3 minutes des différents échantillons, (c) 25 minutes après arrêt des UV, (d) 70 minutes après arrêt de la même excitation. (e) 6 minutes et (f) 17 minutes après arrêt de l'excitation rouge.

II.3.3) Etude de l'évolution de la position des pièges par thermoluminescence

Afin de corréler la variation des propriétés de luminescence persistante dans cette série d'échantillon avec l'évolution de la position des pièges, des courbes de thermoluminescence ont été enregistrées. Les résultats normalisés (figure 6.9 (a)) montrent un décalage du pic principal vers les basses températures, traduisant une diminution de la profondeur de pièges. Sachant que l'énergie de la bande interdite diminue le long de la solution solide ZGO-1 \rightarrow ZSO-10, il paraît raisonnable d'observer une diminution de la profondeur des pièges. De plus, le signal a tendance à s'élargir avec la quantité d'étain de l'échantillon, ce qui traduit une plus grande distribution de pièges. Cependant, dans tous les échantillons, il est possible d'apercevoir deux bandes autour de 160 et 210 K qui ne paraissent pas bouger avec la composition. Ces bandes ont déjà été observées lors des précédentes études sur les gallates de zinc élaborés par différentes méthodes.^{26,27} Enfin, il est difficile de dire si le pic principal de l'échantillon ZSO-10 (autour de 60 K) provient du décalage du piège principal des autres échantillons ou est un piège relié à un autre défaut qui semble apparaître puis croître à partir de ZGSO-2. Il est en effet possible que la substitution de gallium par de l'étain conduise à un certain nombre de défauts pouvant servir de pièges. En effet, des défauts de substitution $\text{Sn}_{\text{Ga}}^{\circ}$ et Zn_{Ga}' se créent et peuvent agir en tant que pièges à électrons et trous respectivement. La comparaison d'intensité utile

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

pour la luminescence persistante à température ambiante est présentée sous la forme d'un diagramme bâton dans lequel 100 % représente l'intensité de l'échantillon ZGO-1 référence. Afin de pouvoir être cohérent avec les résultats des déclin de luminescence persistante, enregistrés à température ambiante, l'intensité présentée a été intégrée entre 298 et 313 K (Figure 6.9 (b)), soit une fenêtre de 15 K entre la température ambiante et la température de travail en imagerie *in vivo*. La comparaison montre que l'intensité de thermoluminescence est maximale pour l'échantillon référence puis décroît avec l'ajout d'étain. Pour l'échantillon ZGSO-2, l'intensité est proche de celle de ZGO-1. De plus, une grande partie de son signal de thermoluminescence se situe à des températures légèrement inférieures à ces températures de travail, de même pour ZGSO-4. Cela explique parfaitement l'intensité et les pentes des déclin de luminescence persistante sous excitation à 365 nm. En effet, globalement l'intensité des déclin de luminescence persistante diminue avec la substitution d'étain (cf Figure 6.7 (b)), en accord avec la chute d'intensité de thermoluminescence. Pour les temps courts néanmoins (123 s et 55 s par exemple pour ZGSO-2 et ZGSO-4 respectivement), l'augmentation de la teneur en étain conduit à une exaltation de la luminescence persistante.

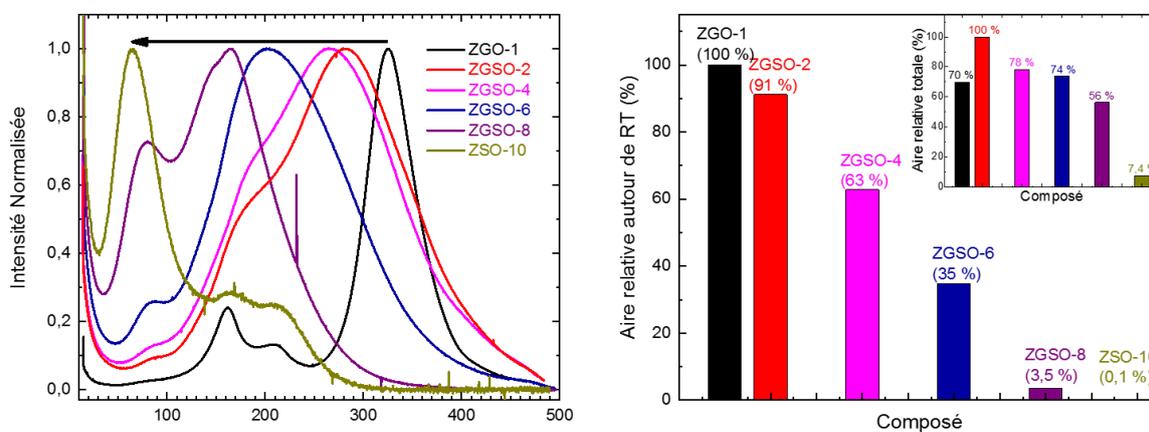


Figure 6.9 : (a) Courbes de thermoluminescence normalisées des échantillons étudiés ($\lambda_{exc} = 254$ nm). (b) Intensité intégrée autour de la température de travail (entre 298 et 313 K).

II.3.4) Discussion et conclusion sur l'évolution des propriétés de luminescence persistante.

Les résultats exposés indiquent les évolutions suivantes avec la substitution par l'étain :

- (i) un décalage de la bande d'excitation de la luminescence persistante de l'UV vers le visible ;
- (ii) une baisse d'intensité de cette bande d'excitation de la luminescence persistante ;
- (iii) un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde de la bande d'excitation de la luminescence persistante par les niveaux excités du chrome ;
- (iv) une augmentation de l'intensité de la bande d'excitation de la luminescence persistante par les niveaux excités du chrome (jusqu'à la composition ZGSO-6) ;
- (v) un décalage des pics de thermoluminescence vers les basses températures ;
- (vi) un élargissement des pics de thermoluminescence ;
- (vii) une baisse d'intensité des pics de thermoluminescence (autour de RT).

Dans cette partie nous tenterons d'expliquer ces variations avec la composition du matériau et de les représenter sur l'évolution du mécanisme schématisé sur la figure 6.10.

La diminution de l'énergie de la bande interdite avec la substitution de Ga^{3+} par Sn^{4+} peut expliquer les phénomènes (i). En effet, une diminution de la bande interdite peut conduire à une diminution de la différence en énergie entre la bande de conduction et l'état fondamental de l'ion émetteur (ici Cr^{3+}), ce qui conduira à l'observation du décalage de la bande d'excitation principale de la luminescence persistante. Ce décalage vers les basses énergies de la bande d'excitation de la luminescence persistante avec la composition est représenté par la taille et la couleur des flèches en pointillés sur la figure 6.10.

Le décalage vers les grandes longueurs d'onde de la bande d'excitation de la luminescence persistante par les transitions du chrome (iii) s'explique par la diminution du champ cristallin local, qui permet de diminuer la différence en énergie entre le niveau fondamental 4A_2 du chrome et le niveau excité 4T_2 . La taille et la teinte des flèches continues rouges montrent cet effet sur la figure 6.10.

Le décalage des pics de thermoluminescence (v) s'explique par une diminution de la différence en énergie entre le piège et un centre de recombinaison. La diminution de la différence en énergie entre le piège et le centre de recombinaison peut s'expliquer par la diminution de la bande interdite et / ou par la diminution du champ cristallin.

La baisse de la capacité de « charge » pour la bande aux plus hautes énergies (UV/visible) (ii), traduit la diminution de la quantité de pièges efficaces. La diminution de profondeur des pièges observée en thermoluminescence explique cette diminution de quantités de pièges efficaces. Sur la figure 6.10, les parties rouge et verte des pièges représentent les parties inutiles et utiles à la luminescence persistante respectivement.

La baisse d'intensité des profils de thermoluminescence autour de la température ambiante (vii) montre également la diminution du nombre de pièges efficaces pour la luminescence persistante et s'explique de la même façon. Cependant, en intégrant la totalité du signal, on peut se rendre compte que la capacité de piégeage totale est plus importante pour ZGSO-2 et ZGSO-4 que pour ZGO-1, ce qui indique une capacité de piégeage totale plus importante pour ZGSO-2 que pour ZGO-1. Or, le piégeage des charges dans ZGO a pu être relié aux défauts d'antisites, de plus de précédents résultats de RMN du ^{71}Ga montrent que le taux d'inversion du gallium croît dans un premier temps dans la solution solide puis rediminue.¹⁹ Ceci permet d'expliquer l'augmentation de la capacité de piégeage totale de ZGO-1 à ZGSO-2 puis sa diminution jusqu'à ZSO-10.

L'élargissement des pics (vi) de thermoluminescence est reliée à la distribution de défauts, en particulier en antisites, qui augmente avec la solution solide.

L'augmentation de l'intensité de charge de la luminescence persistante par les bandes du chrome (iv) n'est observée que jusqu'à ZGSO-6 ($Zn_{1,33}Ga_{1,33}Sn_{0,33}O_4:Cr^{3+}$). Elle pourrait être reliée à un plus important champ électrique local autour de Cr^{3+} avec la substitution de Ga par de l'étain. L'augmentation du champ électrique local est représentée par l'épaisseur de la flèche jaune sur la figure 6.10. Sa diminution après ZGSO-6 peut provenir de la diminution du nombre de Ga_{Zn}° à partir d'une certaine composition.

Bien que l'augmentation du taux de substitution des ions gallium par des ions étain conduise à une diminution de la quantité de pièges efficaces, l'augmentation de l'efficacité du piégeage par du visible

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

(bleu et rouge notamment), rend les matériaux de ZGSO-2 à ZGSO-6 très intéressants. Une élaboration de ces compositions à l'échelle nanométrique peut être envisagée dans le but de développer de nouvelles sondes à luminescence persistante pour l'imagerie optique *in vivo*.

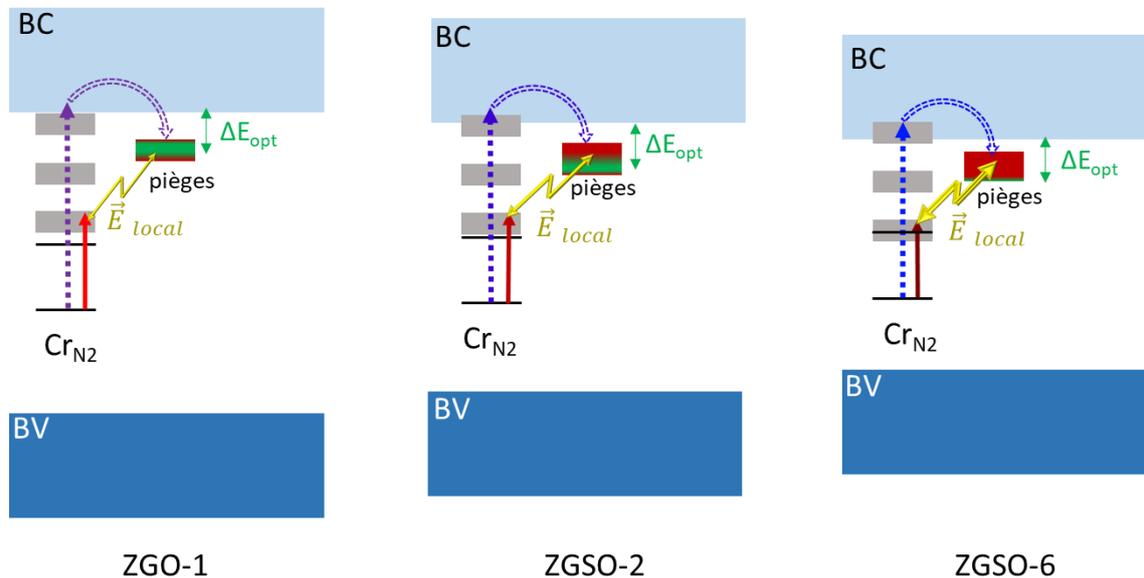


Figure 6.10 : Représentation schématique de l'évolution des propriétés de stockage de charge et de luminescence persistante des composés ZGO-1, ZGSO-2 et ZGSO-6. Sur ce schéma, le piégeage par transfert de charge du chrome vers la bande de conduction est représenté par les flèches en pointillés. La diminution de l'énergie nécessaire à ce processus est schématisée par la diminution en taille et la coloration de violet à bleu des flèches. Le piégeage par les bandes du chrome est représenté par les flèches continues rouges. La diminution de l'énergie nécessaire à ce processus est schématisée par la diminution en taille et la teinte du rouge vif au rouge profond des flèches. Le champ électrique local assistant le piégeage par les bandes du chrome est représenté par les doubles flèches « éclairs » jaunes. Son efficacité est représentée par l'épaisseur des doubles flèches. Par soucis de clarté, le processus à 2 photons n'est ici pas représenté. Enfin, la partie rouge des pièges représente la partie des pièges non-impliquée dans les propriétés de luminescence persistante (pièges trop profonds ou pas assez profonds) alors que la partie verte représente la partie utile à la luminescence persistante.

III. Variation de la longueur d'onde par changement de l'ion dopant, étude des $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$

III.1) Elaboration par voie vitrocéramique

III.1.1) Conditions d'élaboration

Pour cette étude, nous avons choisi d'élaborer nos matériaux ($\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$, 0.25 at% de Ni^{2+} par rapport au gallium) par la voie vitrocéramique car elle donne accès à des objets de taille nanométrique possédant d'excellentes propriétés optiques et à la possibilité de changer facilement la morphologie des cristaux. La composition du verre précurseur élaboré est $65 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ Na}_2\text{O} - 17 \text{ ZnO} - 23 \text{ Ga}_2\text{O}_3 - 0.125 \text{ NiO}$. Les conditions d'élaboration des verres précurseurs sont identiques au cas du composé dopé chrome étudié au cours du chapitre V. La température de cristallisation utilisée est 1000

°C, toujours pendant 10 min et avec les mêmes cinétiques de montée et descente en température que dans le chapitre précédent. Dans ce cas, les verres sont transparents, teintés en brun alors que les matériaux obtenus après cristallisation sont transparents teintés en bleu clair.

III.1.2) Caractérisations structurales

Le diagramme de diffraction des rayons X (figure 6.11) est composé d'un signal large de faible intensité autour de 23 ° ainsi que d'une série de pics. Comme on a pu le voir précédemment, la composante large provient de la matrice vitreuse de nos vitrocéramiques. Les pics quant à eux, attestent de la cristallisation de la phase spinelle $ZnGa_2O_4$ attendue. Aucun pic parasite n'est observé traduisant l'absence de phase cristalline secondaire. Cependant, les pics observés sont relativement larges. Cette importante largeur des pics de DRX ainsi que l'excellente transparence des matériaux élaborés sont en adéquation avec la taille nanométrique des cristallites formées à l'aide de ce procédé vitrocéramique.

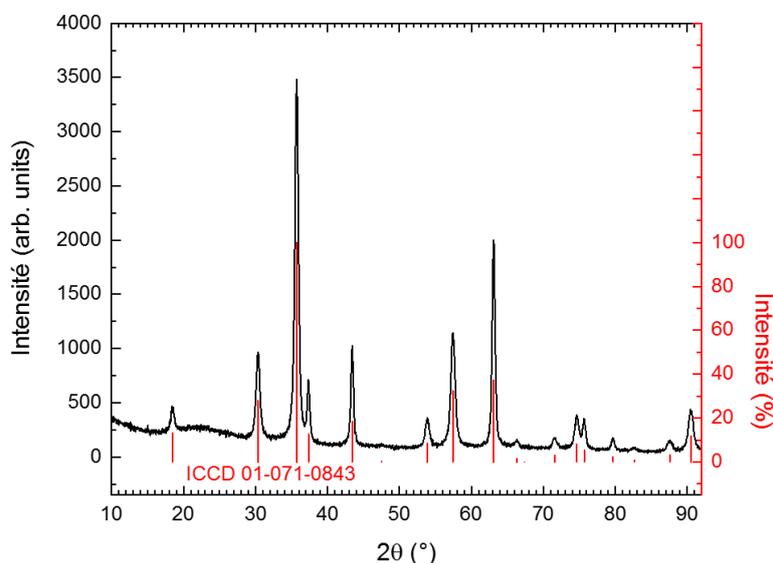


Figure 6.11. Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons vitrocéramiques $ZnGa_2O_4$ dopés nickel après cristallisation à 1000 °C. En rouge est représentée la fiche ICCD du gallate de zinc en structure spinelle (01-071-0843).

III.2) Propriétés de photoluminescence de Ni^{2+} dans la matrice $ZnGa_2O_4$

III.2.1) Emission de luminescence et mise en évidence du photochromisme

Dans les gallates de zinc, l'ion Ni^{2+} est attendu en site octaédrique (site Ga^{3+}) car son énergie de stabilisation de champ cristallin est forte en symétrie octaédrique. Cependant, pour le nickel, d'autres degrés d'oxydation peuvent être envisagés, Ni^{3+} en particulier. Les spectres d'émission sous excitation UV ($\lambda_{exc} = 365$ nm) présentent une bande large dans le proche infrarouge (figure 6.12), centrée à 1275 nm. Cette émission large bande est caractéristique de la transition ${}^3T_2(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$ du Ni^{2+} . Sa localisation dans le proche infrarouge et dans une zone de transparence partielle des tissus biologiques fait du matériau un potentiel candidat pour des applications d'imagerie *in vivo*.

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

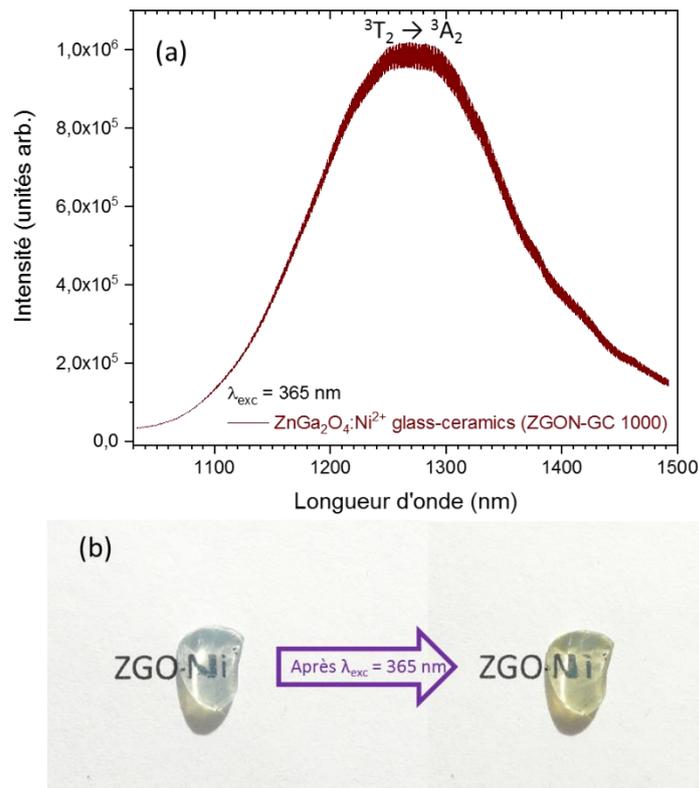


Figure 6.12. (a) Spectre de photoluminescence de l'échantillon vitrocéramique ZnGa₂O₄ (T_{cris} = 1000 °C) dopé Nickel. (λ_{exc} = 365 nm). (b) Photographie d'une vitrocéramique ZnGa₂O₄ dopée nickel avant et après excitation par une LED UV (λ_{exc} = 365 nm).

Cependant, après arrêt de l'excitation, il est possible d'observer un changement de couleur de l'échantillon passant de transparent bleu à transparent vert (photos figure 6.12 (b)). Il nous est alors apparu intéressant de connaître l'influence qu'allait avoir ce photochromisme sur les propriétés optiques du matériau étudié mais également d'essayer de savoir d'où provient ce photochromisme. Celui-ci pouvant provenir par exemple d'un changement d'état d'oxydation de l'ion nickel émetteur et pouvant donc conduire à une variation de l'intensité d'émission. Les intensités d'émission sous excitation UV (λ_{exc} = 365 nm) ont alors été mesurées en fonction du temps d'excitation (figure 6.13). Une importante chute de l'intensité de photoluminescence est observée avec le temps d'excitation. Sur le matériau ici étudié, on remarque une perte de 41,5 % de l'intensité de photoluminescence initiale. Bien que l'on observe effectivement un déclin de luminescence persistante, on peut s'attendre à également avoir une intensité de luminescence persistante affaiblie à cause de cet effet. Afin d'en savoir plus sur l'effet de ce photochromisme sur les propriétés optiques des vitrocéramiques, des études de dépendance de l'intensité et la longueur d'onde d'excitation sur la perte d'intensité de photoluminescence due au photochromisme ont été réalisées.

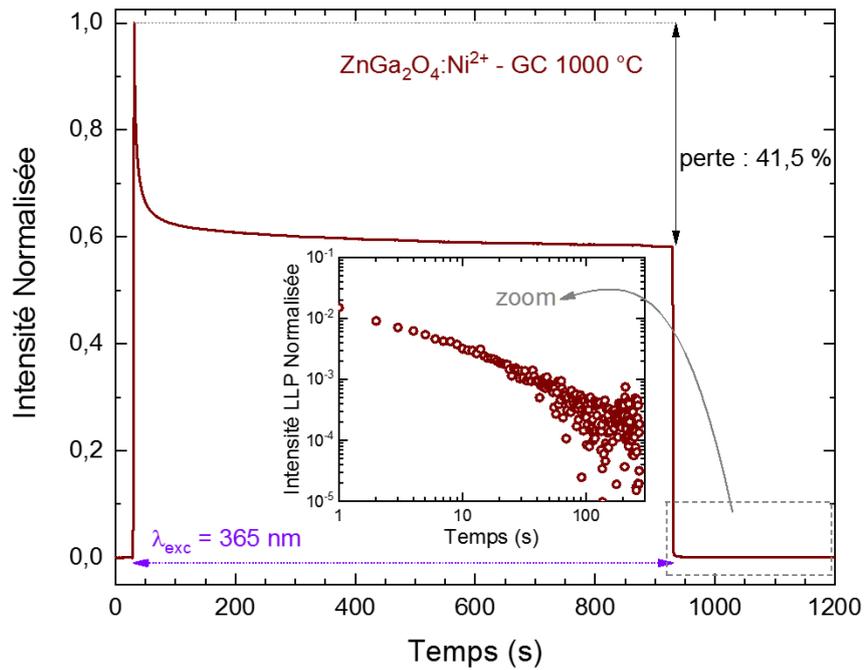


Figure 6.13 : Profil d'émission (centré à 1275 nm) de l'échantillon. L'excitation commence 30 s après le début de l'enregistrement puis dure 15 minutes. Enfin le profil est enregistré pendant 5 minutes après l'arrêt de l'excitation ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$).

III.2.2) Excitation de la photoluminescence dans le proche infrarouge

Le spectre d'excitation de la vitrocéramique étudiée présente plusieurs bandes localisées à 260 nm, 360 nm et 570 nm ainsi que deux épaulements autour de 420 nm et 630 nm (Figure 6.14). Les bandes peuvent être reliées au transfert de charge métal-oxygène et aux transitions autorisées de spin $\text{Ni}^{2+} \text{}^3\text{T}_1 (\text{}^3\text{P}) \rightarrow \text{}^3\text{A}_2$ et $\text{}^3\text{T}_1 (\text{}^3\text{F}) \rightarrow \text{}^3\text{A}_2$ respectivement. Grâce à leurs positions et à leur faible intensité, il est possible de relier les épaulements aux transitions interdites de spin $\text{Ni}^{2+} \text{}^1\text{T}_2 (\text{}^1\text{D}) \rightarrow \text{}^3\text{A}_2$ et $\text{}^1\text{E} (\text{}^1\text{D}) \rightarrow \text{}^3\text{A}_2$. Le point intéressant ici est la possible excitation de photoluminescence dans le rouge. En effet, si comme dans le cas du chrome il est possible d'activer la luminescence persistante en passant par les transitions du Nickel, cela permettrait de charger de la luminescence persistante à l'aide de la LED rouge. Comme c'était le cas pour les vitrocéramiques dopées chrome.

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

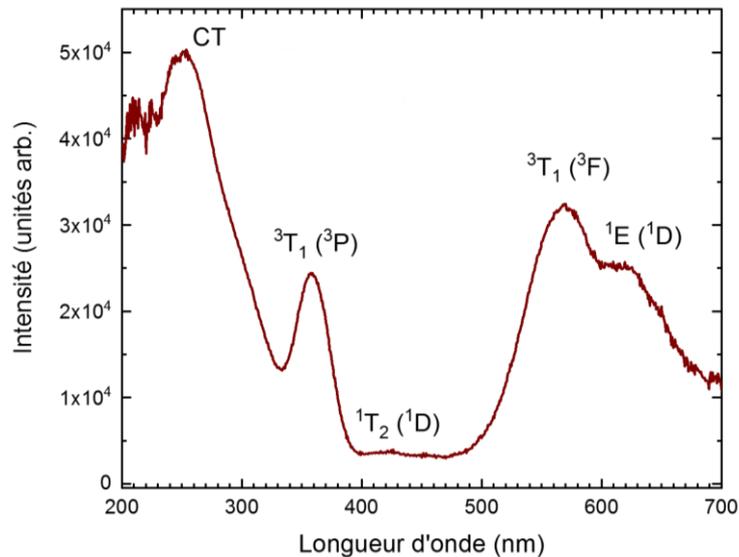


Figure 6.14 : Spectre d'excitation de l'échantillon n-GC ZnGa₂O₄ dopé au Nickel avec $\lambda_{em} = 1275$ nm.

III.3) Etude du photochromisme

III.3.1) Etude optique

Etant donné que le photochromisme est visible après excitation UV, des spectres d'absorption avant et après excitation par de l'UV ont été mesurés. La différence entre le spectre d'absorption après et le spectre d'absorption avant excitation est ici présentée sur la figure 6.15 (a). On remarque une contribution large dans l'UV-visible (de 300 nm à 500 nm). En comparant avec les spectres d'absorption, on remarque qu'il semble sous UV se produire un décalage vers les plus basses énergies de la bande de transfert de charge oxygène-métal. Cela pourrait alors être synonyme de changement d'état d'oxydation du métal dopant.

Afin d'essayer de comprendre quel phénomène physique est responsable du photochromisme du matériau, nous avons également étudié s'il était possible d'induire ce photochromisme en utilisant des sources optiques moins énergétiques. Sachant qu'il est possible d'exciter la photoluminescence du Ni²⁺ dans nos échantillons en utilisant la longueur d'onde correspondant au rouge, une LED centrée à 625 nm a été choisie. Le profil d'intensité de photoluminescence apparaît sur la figure 6.15 (b). Il est à noter que des caches étaient utilisés devant les LEDs afin qu'elles puissent être allumées un certain temps avant l'expérience, permettant de négliger des effets de variation initiale de l'intensité lumineuse des LEDs. Lors de l'excitation à 625 nm il est possible de voir une très faible baisse de l'intensité d'émission initiale (de l'ordre de 1,3 %). L'échantillon quant à lui, présente toujours sa couleur bleutée. Sous excitation dans l'UV, bien que l'intensité de la LED soit plus faible, une importante chute de l'intensité d'émission est observée (de l'ordre de 42,8 %). On peut alors déduire de ces résultats que le mécanisme du photochromisme nécessite en effet la transition du transfert de charge. Par ailleurs, après l'excitation dans l'UV, une seconde excitation dans le rouge a été effectuée, afin de comparer son intensité avec celle réalisée avant l'excitation dans l'UV. L'intensité d'émission est bien inférieure à l'intensité avant l'excitation UV. Cependant, au cours du temps, l'intensité ré-augmente ce qui laisserait penser que le retour à l'état initial des ions Ni²⁺ serait possible optiquement. Sur le spectre de la différence d'absorption (Figure 6.15 (a)), il est difficile de voir la bande d'absorption à 625 nm correspondant. L'intensité négligeable de cette bande d'absorption peut s'expliquer par la très faible

force d'oscillateur des transition d-d du Ni^{2+} ($f \approx 10^{-5}$) comparée aux forces d'oscillateurs des transferts de charge ($f \approx 1$). En outre, lorsqu'un échantillon coloré à la suite de son excitation par de l'UV est exposé pendant un temps conséquent (1 h) à cette LED rouge, il finit par retrouver sa couleur transparente légèrement bleutée initiale. Ceci confirme la possible réversibilité optique du photochromisme.

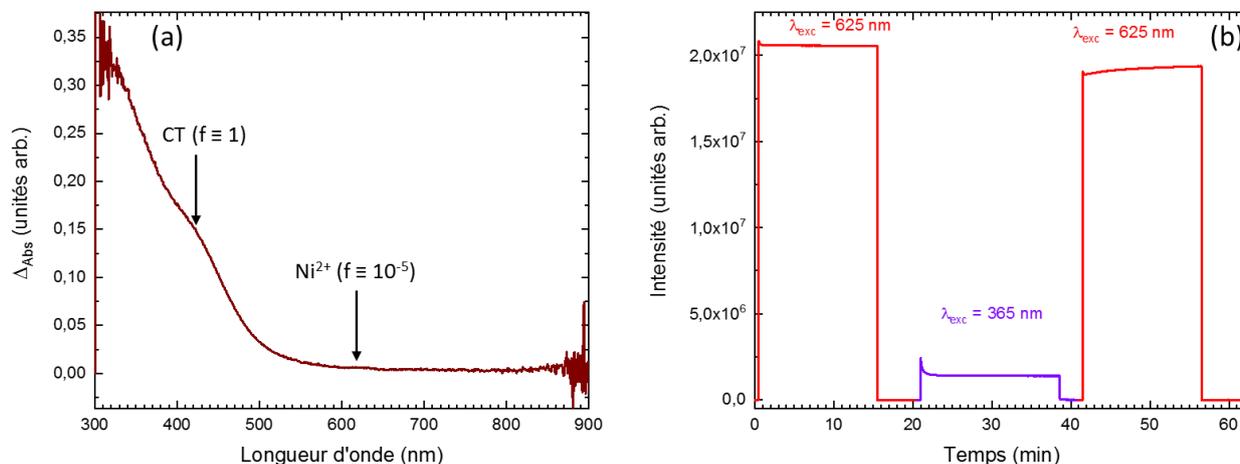


Figure 6.15 : (a) Différence en absorption entre après excitation UV et avant excitation UV. (b) Profil d'intensité de photoluminescence sous excitation dans le rouge ($\lambda_{\text{exc}} = 625 \text{ nm}$) suivie d'excitation dans l'UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$) suivie d'excitation dans le rouge ($\lambda_{\text{exc}} = 625 \text{ nm}$).

III.3.2) Mise en évidence du photochromisme par RPE

Des spectres RPE en bande X de nos échantillons avant, pendant et après excitation à l'aide d'une LED UV à 365 nm, ont été réalisés (Figure 6.16). Pour rappel, aucun changement sur les spectres RPE des gallates de zinc dopés chrome n'a été observé sous une excitation similaire. Dans le cas des vitrocéramiques dopées nickel, on peut remarquer que dès que le matériau est excité, un signal RPE apparaît autour de 3200 G. L'apparition de ce signal traduit le changement de degré d'oxydation d'un élément de notre matériau, du nickel en l'occurrence, celui-ci étant initialement dans l'état d'oxydation +II, comme observé sur les spectres de photoluminescence. Lorsque le temps d'irradiation augmente, l'intensité de ce signal ne semble pas varier. De même, après arrêt de l'irradiation, il est conservé. Par contre après chauffage du matériau à 300 °C pendant 5 min, le spectre RPE est semblable au spectre initial.

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

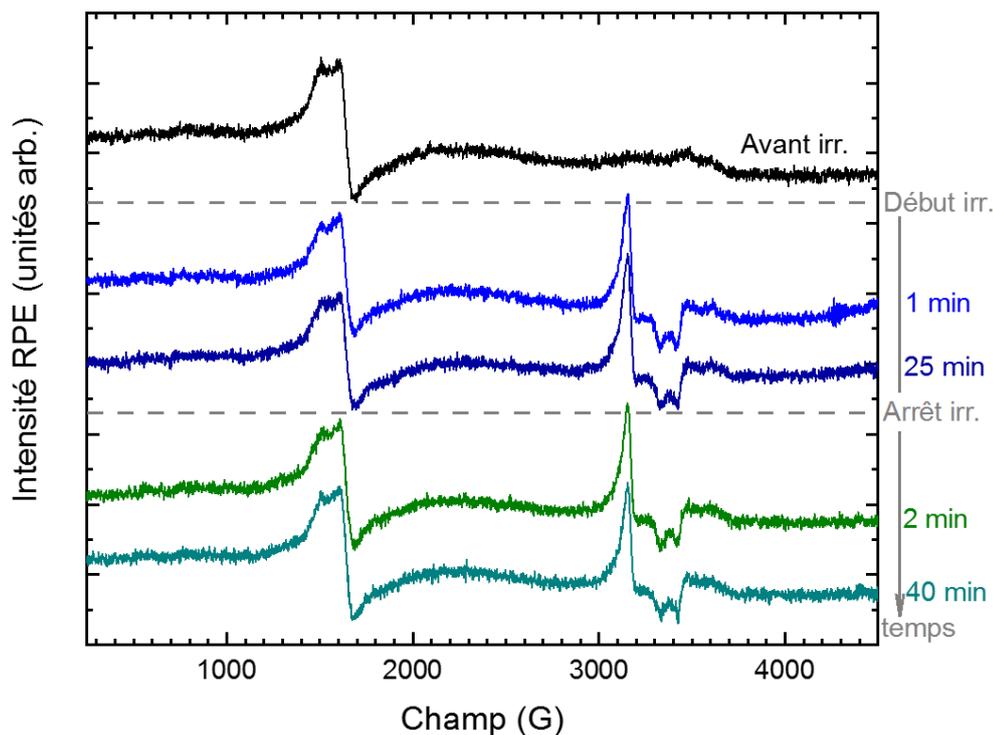


Figure 6.16 : Spectres RPE en bande X de l'échantillon vitrocéramique ZnGa_2O_4 dopé nickel avant (noir, en haut), pendant (bleu, à différents temps) et après (vert, à différents temps) irradiation par une LED UV 365 nm (4 W).

Le spectre RPE à basse température de $\text{ZGO}:\text{Ni}$ avant excitation présente un très faible signal difficile à distinguer du bruit de fond entre 280 et 340 mT. Comme dans le cas des mesures à température ambiante, nous pouvons observer l'apparition d'un signal dans cette zone après excitation. Dans le cas de la mesure à basse température (5 K) le signal apparaît un peu mieux résolu que pour les mesures à température ambiante. Compte tenu de la forme du signal et en supposant que l'irradiation UV conduit à la photo-oxydation du Ni^{2+} en Ni^{3+} (de configuration $[\text{Ar}]3d^7$ et donc $S = \frac{1}{2}$ en champ fort), on peut alors postuler l'existence de deux composantes RPE liées au Ni^{3+} . Les deux types de Ni^{3+} seraient en distorsion axiale avec un même g_{\perp} (ou très proche) et $g_{\perp} = 2,27$. Par ailleurs les deux types d'ions Ni^{3+} , dans des environnements différents auraient des composantes g_{\parallel} différentes : $g_{\parallel}(1) = 2,19$ et $g_{\parallel}(2) = 2,13$. Des simulations sont en cours afin de déterminer rigoureusement les environnements des espèces photo-générées. Des spectres en bandes Q avant et après irradiation UV sont envisagés afin de les simuler et de faciliter l'interprétation des résultats.

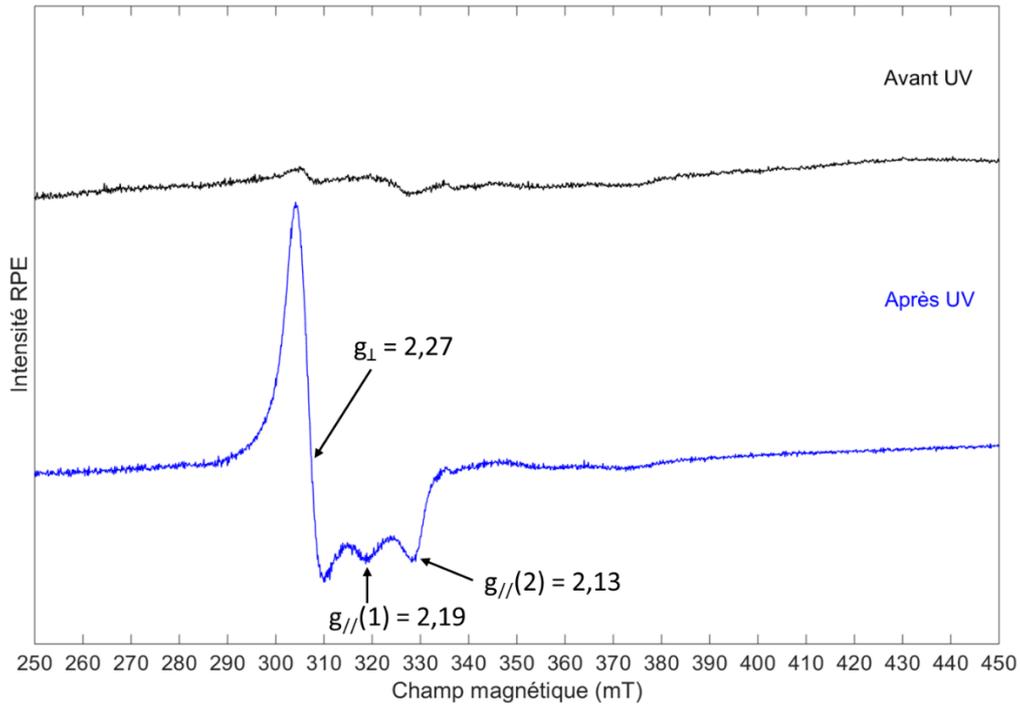


Figure 6.17: Spectre RPE à basse température (5 K) des vitrocéramiques ZGO:Ni avant (noir) et après (bleu) excitation UV $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm @ RT}$.

III.4) Etude des propriétés de luminescence persistante

Sur le profil de photoluminescence (figure 6.13) le déclin de la luminescence persistante de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ pouvait être observé, le zoom est reporté sur la figure 6.18 (a). On remarque que le signal devient vite difficile à distinguer du bruit de fond et 3 minutes après arrêt de l'excitation le rapport signal sur bruit est très faible. Sur la figure 6.18 (b), le spectre de luminescence persistante de l'échantillon étudié semble superposable au spectre de photoluminescence. Cela montre bien que l'émission de luminescence persistante est due à la transition ${}^3\text{T}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$ du Ni^{2+} , dans la gamme de longueur d'onde souhaitée (BW-II). Par ailleurs, il n'a pas été possible d'activer l'émission persistante du Ni^{2+} en irradiant avec la LED rouge. Cela peut venir de la trop faible intensité de luminescence persistante après excitation dans le rouge pour pouvoir être détectée par la caméra InGaAs utilisée. Une seconde hypothèse peut être postulée en comparant avec le cas des gallates de zinc dopés chrome. Dans le cas des gallates de zinc dopés Cr^{3+} , il a été établi que l'activation de la luminescence persistante par de la lumière orange / rouge provenait des paires de défauts d'antisites avoisinant certains ions chrome. En effet, la paire d'antisites provoquerait un champ électrique local.²⁸ Ce champ électrique local permettant de décaler les états de paires électron-trou libres de $2 \cdot e\Delta V$. Ceci devrait alors permettre la séparation de charge pour des énergies d'excitation inférieures au transfert de charge de l'ion Cr^{3+} non perturbé (dans l'UV), à partir d'une énergie correspondant aux transitions $\text{Cr}^{3+} {}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (dans le rouge). Dans le cas de l'ion nickel, rien n'atteste de la présence et de la stabilité de paires d'antisites dans son voisinage.

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

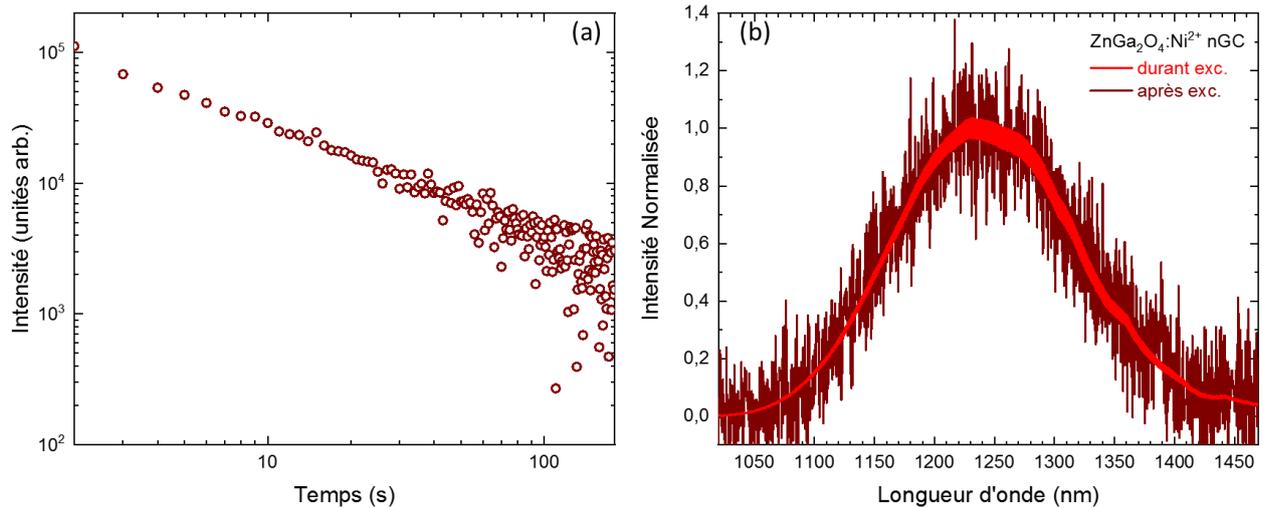


Figure 6.18 : (a) Déclin de luminescence persistante de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$. (b) Spectre de luminescence persistante de cet échantillon 5 s après arrêt de l'excitation (en rouge sombre) comparé au spectre de photoluminescence de l'échantillon juste avant arrêt de l'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

Malgré le relativement faible signal de luminescence persistante, une mesure de thermoluminescence a été réalisée sur cet échantillon. Cela permet une estimation de la profondeur des pièges qui pourra être comparée à la profondeur des pièges dans les $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$. Sur le profil de thermoluminescence (figure 6.19), on peut remarquer un signal très intense apparaissant à partir de 400 K ainsi qu'une contribution plus faible centrée autour de 320 K. La première provient de l'émission du corps noir, qui devient significative à partir de 400 K puisque l'émission est dans le proche infrarouge à 1270 nm (négligeable dans toutes les mesures précédentes compte tenu des longueurs d'onde de travail). La seconde est centrée à 320 K, s'étend sur une large gamme de température et semble cependant être maximale au niveau de la température ambiante. Cette bande est donc la signature des pièges utiles à la luminescence persistante observée. Étant donné sa position et sa contribution large, cette contribution rappelle les pics de thermoluminescence obtenus pour les vitrocéramiques dopées Cr^{3+} . On peut alors supposer avec ces résultats que dans ces matériaux, les mêmes types de pièges sont formés que dans les $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ classiques, soit des défauts d'antisites.

Néanmoins, aussi bien en thermoluminescence qu'en luminescence persistante, l'intensité du signal est négligeable pour les échantillons dopés Ni^{2+} comparée aux échantillons dopés Cr^{3+} . Compte tenu de l'importance de la différence d'intensité, la plus faible sensibilité de la caméra NIR comparée à la caméra visible ne peut être la seule raison. Étant donné que le nickel s'insère dans le site gallium, il sera alors chargé négativement (Ni_{Ga}'), pouvant alors conduire à l'introduction de défauts positifs afin de conserver la neutralité du solide. Les défauts qui peuvent alors se former pourraient être $\text{Ga}_{\text{Zn}}^\circ$ ou $\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$. Compte tenu de l'atmosphère oxydante utilisée lors de l'élaboration, il apparaît peu probable que des lacunes d'oxygène soient formées. De plus, de précédents travaux ont montré que les défauts d'antisites étaient plus stables par paire qu'isolés, et que leur proximité avec l'ion dopant favorisait l'excitation ainsi que l'émission de luminescence persistante.²⁹ Dans le cas du dopage au Ni^{2+} , des paires $\text{Ni}_{\text{Ga}}' - \text{Ga}_{\text{Zn}}^\circ$ vont pouvoir se stabiliser. Par ailleurs les paires $\text{Zn}_{\text{Ga}}' - \text{Ga}_{\text{Zn}}^\circ$, à priori responsable de l'émission de luminescence persistante dans les $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$, risque d'être déstabilisées autour de l'ion Ni^{2+} émetteur du fait de sa non-neutralité. Ces phénomènes pourraient conduire à une baisse notable de l'intensité de luminescence persistante ainsi que de thermoluminescence.

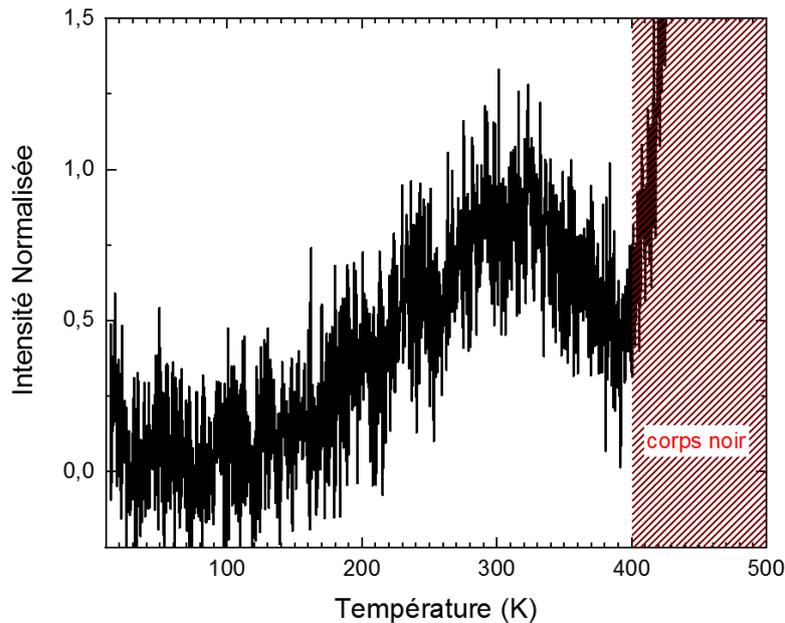


Figure 6.19 : Profil de thermoluminescence de l'échantillon vitrocéramique dopé Nickel après excitation par la lampe UV ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$, 5 min) à 15 K.

Les nano-vitrocéramiques de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ possèdent l'avantage d'avoir une émission de luminescence persistante centrée autour de 1275 nm, soit dans la seconde fenêtre de transparence des tissus biologiques, limitant la diffusion de la lumière par les tissus biologiques comparés à du visible. Cependant, du fait de leur faible intensité de luminescence persistante, des travaux sur composition des matériaux est nécessaire dans le but de développer des sondes pour l'imagerie optique.

IV. Variation de la longueur d'onde par ajout d'un dopant : $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ pour une émission persistante en bandes I et II

IV.1) Elaboration par voie vitrocéramique

IV.1.1) Conditions d'élaboration

Une élaboration par voie vitrocéramique a été choisie pour l'élaboration de ces matériaux. Elle présente en effet de nombreux avantages comme évoqués dans la partie précédente. La composition référence $65 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ Na}_2\text{O} - 17 \text{ ZnO} - 23 \text{ Ga}_2\text{O}_3 - 0,125 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ a été choisie dans laquelle $0,25 \text{ Yb}_2\text{O}_3$ a été ajouté. Les conditions d'élaboration des verres précurseurs sont identiques au cas du composé référence (cf. chapitre V). Les températures de cristallisation utilisées sont 800 °C, 900 °C et 1000 °C, toujours pendant 10 min et avec les mêmes cinétiques de montée et descente en température (cf. chapitre V, section I.2.3) pour les détails expérimentaux).

IV.1.2) Caractérisations structurales

Les clichés MET, exposés sur la figure 6.20 (a) et (b), montrent, comme dans le cas des vitrocéramiques dopées seulement Cr^{3+} , la présence d'une phase vitreuse (zone claire) et d'une phase cristalline (zone sombre).^{5,27} Les mesures des tailles (Figure 6.20 (c)) montrent que le co-dopage

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

n'influence pas la taille, la polydispersité ou la forme des nanoparticules. De la même façon que pour les matériaux dopés Cr^{3+} , on peut remarquer que l'augmentation de la température de cristallisation conduit à une augmentation de la taille des nano-cristaux et une amélioration de leur qualité cristalline. On peut alors s'attendre à des évolutions des propriétés optiques en fonction de la température de cristallisation.

Le diagramme de diffraction des rayons X présent sur la figure 6.20 (d) montre la cristallisation exclusive de la phase spinelle $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. On remarque toujours la composante large à faibles valeurs angulaires, signature de la phase vitreuse.

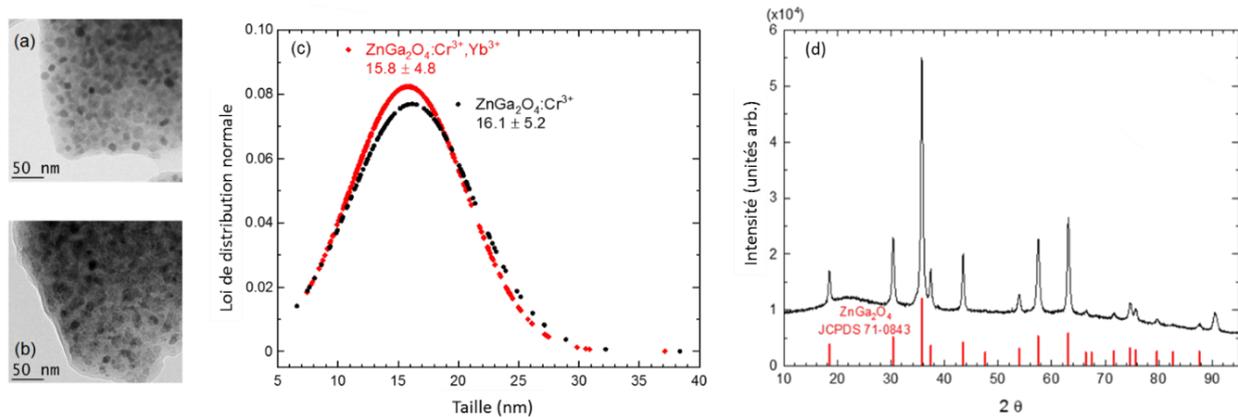


Figure 6.20 : Clichés MET des vitrocéramiques $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ élaborés à (a) 1000 °C et (b) 900 °C. (c) Comparaison de la distribution en taille des nano-cristaux ZnGa_2O_4 simplement dopés (ronds noirs) et co-dopés (losanges rouges) élaborés à 1000 °C. (d) Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ vitrocéramique élaboré à 1000 °C. L'indexation rouge correspond à ZnGa_2O_4 (JCPDS 71-0843).

Du fait de son rayon ionique plus large que celui du gallium ($0,620 \text{ \AA}$), il est à priori difficile de savoir si l'ytterbium ($0,868 \text{ \AA}$)²³ s'est bien incorporé au nano-cristal ou si il est ségrégué à la surface de ce nano-cristal ou bien encore s'il est simplement resté dans la phase vitreuse sans incorporation dans les nano-cristaux. Afin d'approfondir ce point important, des clichés STEM-HAADF ont été réalisées et couplées à des analyses STEM-EDS pour en savoir plus sur les compositions locales. Ces clichés ont été réalisés au laboratoire CEMHTI à Orléans en collaboration avec Cécile Genevois que nous remercions.

Sur le cliché STEM (Figure 6.21 (a)), les plans atomiques du nano-cristal peuvent être observés sur la totalité de l'échantillon. Cela met en avant l'excellente qualité cristalline des nanoparticules élaborées par cette méthode, ainsi que l'absence de structure cœur-coquille (par exemple cœur cristallin et coquille amorphe). L'imagerie STEM-HAADF étant une technique basée sur des contrastes en Z, les zones les plus denses ou composées d'éléments aux plus grands numéros atomiques apparaissent en clair sur ces clichés. Par conséquent, les zones riches en ZnGa_2O_4 ($Z_{\text{moyen}} = 17,7$ et $\rho = 6,2 \text{ g.cm}^{-3}$) apparaissent plus claires que celles riches en SiO_2 ($Z_{\text{moyen}} = 10$ et $\rho = 2,6 \text{ g.cm}^{-3}$). Sur la figure 6.21 (b) est exposée l'analyse STEM-EDS de cet échantillon. Cette analyse révèle l'existence de 3 zones distinctes dans le matériau : la matrice amorphe (en foncé sur le cliché), des nano-gouttelettes riches en gallium (en plus clair) ainsi que les nano-cristaux (les plus grosses zones claires reconnaissables à l'aide des plans atomiques). Comme montré précédemment, la phase vitreuse est majoritairement composée de silice et les nano-gouttelettes sont des phases amorphes composées de Ga_2O_3 SiO_2 et

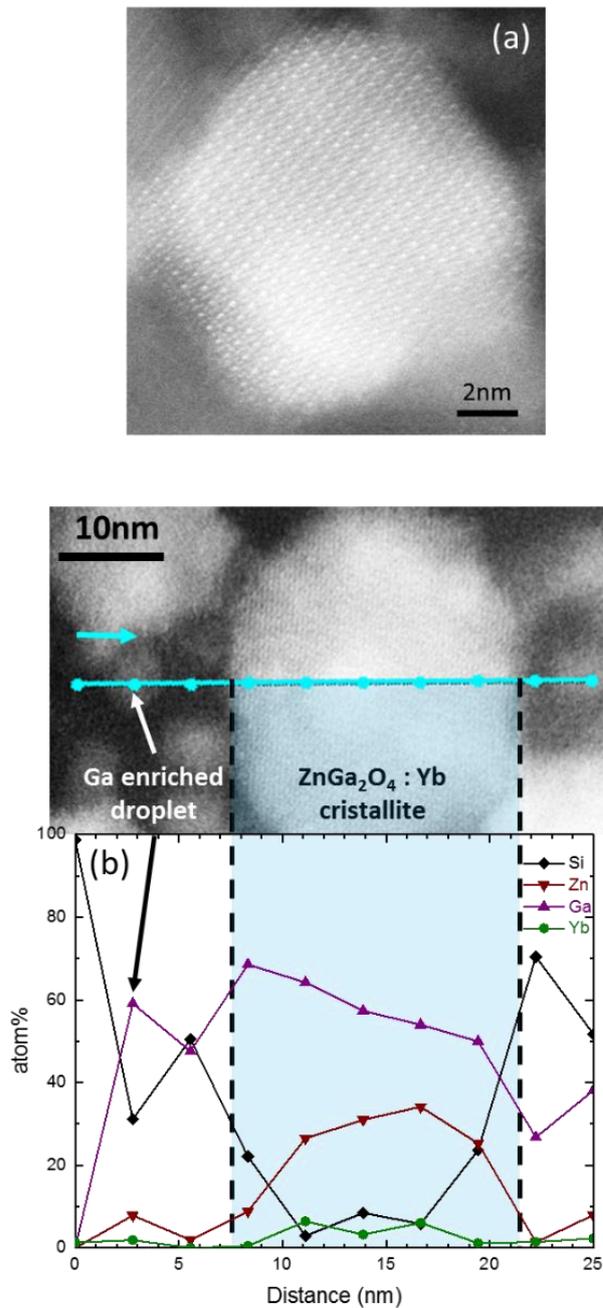


Figure 6.21: (a) Cliché STEM de l'échantillon vitrocéramique 65 SiO₂ – 5 Na₂O – 17 ZnO – 23 Ga₂O₃ – 0,125 Cr₂O₃ – 0,25 Yb₂O₃ élaboré à 1000 °C. (b) Profil de composition cationique STEM-EDS de la même vitrocéramique avec au-dessus la localisation des 10 points analysés sur l'image STEM.

nommées « Ga enriched droplets ». L'analyse sur les nano-cristaux montre la présence de Ga, Zn, Yb et Si comme attendu. Au vu de la faible quantité de Si et de sa plus forte concentration proche des bords du nano-cristal, il est possible de relier sa présence à de la matrice vitreuse située au-dessus et/ou dessous du cristal. A l'inverse, les quantités de Ga, Zn et Yb sont plus faibles sur les bords du cristal qu'en son sein. Ceci s'explique de la même façon : au niveau des bords, l'épaisseur de la particule est plus faible ce qui a pour conséquence l'augmentation du ratio matrice amorphe / nano-cristal. Ceci confirme l'absence de structure cœur coquille déduite des clichés STEM. Ces analyses permettent également de remonter à la composition de nos nano-cristaux. On remarque que le ratio Ga/Zn est aux alentours de 2, comme attendu dans notre cas (spinel ZnGa₂O₄ dopée). L'ytterbium est surreprésenté avec environ 5 at%, au-dessus de la valeur nominale. Il est par ailleurs difficile de savoir s'il reste de l'ytterbium dans le verre, mais s'il en reste, sa concentration est inférieure à 1 at%. Comme précédemment observé pour Ga et Zn, la baisse de la concentration en Yb au niveau des bords atteste de la bonne répartition de l'ion de terre rare dans l'ensemble du volume de la particule. Étonnement, le chrome est absent de ces clichés. Sa faible concentration (deux fois plus faible que l'ytterbium) ainsi que son plus faible facteur k (environ trois fois plus faible que pour l'Yb), le rendent difficile à détecter et peuvent expliquer son absence des clichés.

IV.2) Propriétés de photoluminescence et mise en évidence d'un transfert d'énergie

IV.2.1) Photoluminescence

La comparaison des spectres de photoluminescence des composés dopés Cr³⁺ et co-dopés Cr³⁺, Yb³⁺, présentée sur la figure 6.22 (a), montre premièrement que l'on retrouve bien pour l'ion Cr³⁺

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

la contribution due aux transitions $\text{Cr}^{3+} : {}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. On peut notamment distinguer les bandes R, N1, N2, les bandes phonons Stokes et Anti-Stokes. De même, l'augmentation de la température de cristallisation conduit dans le cas des matériaux co-dopés à une augmentation de l'intensité du signal du chrome et à une meilleure définition de ces raies, traduisant un meilleur ordre autour du chrome. En plus de cette émission caractéristique du chrome en environnement octaédrique, une composante large de faible intensité centrée autour de 800 nm peut être observée pour les matériaux dopés Cr^{3+} et co-dopés. Cette composante a été récemment attribuée à la transition $\text{Cr}^{3+} : {}^4\text{T}_2 ({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2$.²⁵ Plusieurs caractéristiques de la photoluminescence de Cr^{3+} peuvent être mise en évidence : (i) contrairement à l'émission $\text{Cr}^{3+} : {}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, l'intensité de la bande large ($\text{Cr}^{3+} : {}^4\text{T}_2 ({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2$, sensible au champ cristallin) diminue quand la température de cristallisation augmente (Figures 6.22 (a) et 6.23 (a)). Ceci est en accord avec l'augmentation de la distribution de champ cristallin quand la température de cristallisation diminue (l'ordre local diminuant). (ii) Cette émission composée d'une large bande est très sensible à la température de mesure (Figure 6.23 (b)). Ceci a déjà été observé dans le cas de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ élaboré par d'autres voies.^{25,30} (iii) De plus, l'émission du chrome est moins intense pour les échantillons co-dopés comparé aux échantillons références. (iv) Enfin, comme il est possible de voir sur la figure 6.21 (a), le rapport d'intensité de l'émission de la bande large sur l'intensité de l'émission des raies ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ est plus faible pour les échantillons co-dopés que pour les vitrocéramiques dopées Cr^{3+} .

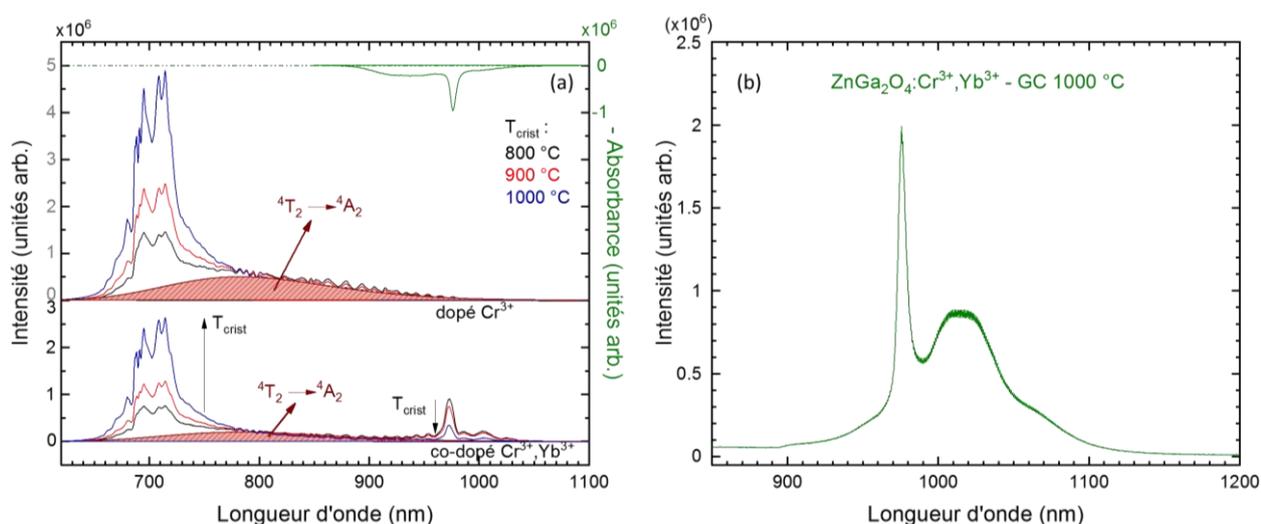


Figure 6.22 : (a) Spectres de photoluminescence ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) des vitrocéramiques de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (haut) et $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ (bas) élaborées à 800, 900 et 1000 °C (noir, rouge et bleu respectivement). La courbe verte représente l'absorption de Yb^{3+} de l'échantillon co-dopé. (b) Spectre de photoluminescence dans le proche infrarouge ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ - GC élaboré à $T_{\text{crist}} = 1000$ °C enregistré avec une caméra InGaAs refroidie.

En plus des points précédemment énumérés, une émission centrée autour de 980 nm peut être observée pour les échantillons co-dopés uniquement (Figure 6.22 (b)). Cette émission est composée d'un pic fin à 975 nm ainsi que d'une bande plus large vers 1020 nm et est caractéristique des transitions électroniques autorisées de spin entre niveaux Stark de l'ion Yb^{3+} (transition ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$). Ces signaux sont d'autant plus visibles sur la partie (b) de la figure, dans laquelle les spectres ont été enregistrés à l'aide d'une caméra InGaAs refroidie couplée à un réseau proche infrarouge. Dans les parties suivantes de ce manuscrit, seule la caméra CCD couplée au réseau proche infrarouge sera

utilisée. Cela permettra de suivre l'émission des ions Cr^{3+} et Yb^{3+} sur un même spectre mais en ayant l'émission de l' Yb^{3+} coupée à des longueurs d'onde supérieures à 1000 nm, limite de détection des caméras à base de silicium.

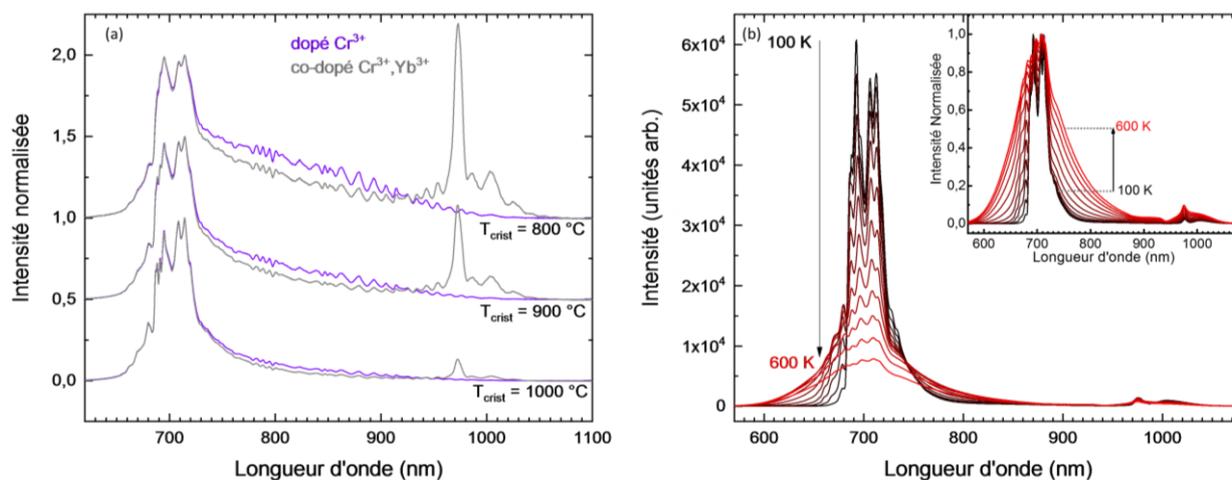


Figure 6.23 : (a) Comparaison des spectres de photoluminescence normalisés des échantillons dopés Cr^{3+} et co-dopés élaborés à différentes températures ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm). (b) Spectres de photoluminescence de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ - GC 1000 °C enregistrés à différentes températures de mesure ($\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm). En insert sont présentés les spectres de photoluminescence, enregistrés à différentes températures, normalisés.

Etonnamment, l'émission de l'ytterbium semble décroître lorsque la température de cristallisation augmente (inversement à l'émission $\text{Cr}^{3+} : ^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$). Ceci permet de soulever plusieurs questions quant à l'émission d' Yb^{3+} dans ces matériaux : (i) quel est le mécanisme d'émission d' Yb^{3+} et (ii) pourquoi cette émission décroît quand T_{crist} augmente. La réponse à ces questions est l'objectif des parties suivantes.

IV.2.2) Excitation de la photoluminescence

Plusieurs indices sur le mécanisme d'émission de l'ion Yb^{3+} dans ces matériaux peuvent être révélés en étudiant l'excitation de la photoluminescence. La figure 6.24 montre que comme les échantillons dopés uniquement Cr^{3+} , l'émission $\text{Cr}^{3+} : ^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ peut être excitée par 3 bandes centrées à environ 320, 420 et 560 nm dans les vitrocéramiques co-dopées. Ces 3 bandes sont respectivement attribuées aux transitions $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (^4P), $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (^4F) and $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ (^4F) du chrome. Sur la même figure est représenté le spectre d'excitation de l'émission de l'ion ytterbium. Celui-ci adopte un même profil, composé d'un même nombre de bandes à des positions similaires et traduit donc l'existence d'un transfert d'énergie $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ permettant l'émission autour de 1 μm sous excitation dans les bandes du chrome. Enfin, il est possible de remarquer que les bandes d'excitation de l'émission de l'ytterbium sont légèrement déplacées vers les grandes longueurs d'ondes comparées à celles du chrome.

On peut alors se poser des questions sur ce transfert d'énergie, sachant qu'il n'y a pas de transitions résonnantes entre le Cr^{3+} et Yb^{3+} . Cependant, sur les spectres d'émission (figure 6.22 (a)), une large bande attribuée à la transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ a été mise en évidence. L'absorption de l'ion Yb^{3+} , reportée sur le haut de la figure 6.22 (a), coïncide très bien avec une partie de cette bande large d'émission du Cr^{3+} , il apparaît donc tout à fait possible que le transfert d'énergie se fasse *via* la transition $\text{Cr}^{3+} : ^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ vers $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$, assistée par les phonons du réseau.

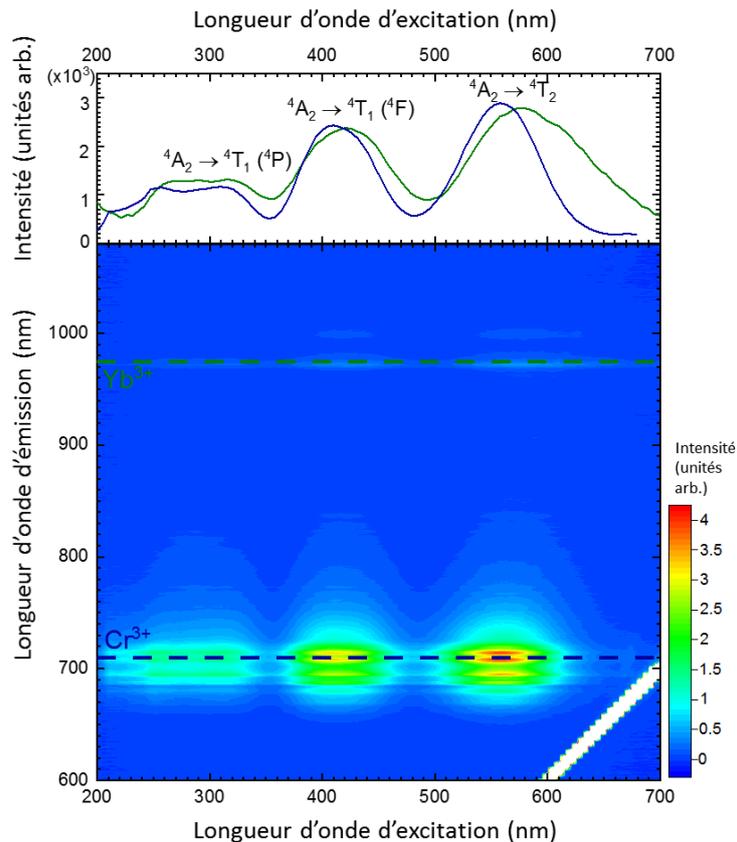


Figure 6.24 : Spectre PL/PLE 2D de l'échantillon co-dopé ($T_{\text{crist}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Au-dessus est représenté les profils PLE centrés sur l'émission du Cr^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$, courbe bleue) et de l' Yb^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 975 \text{ nm}$, courbe verte). Afin d'être à une intensité comparable, le profil d'excitation de l'ion Yb^{3+} a été multiplié par 20.

La présence de ce transfert d'énergie peut expliquer certains des phénomènes observés en émission. Tout d'abord, la baisse du rapport de l'intensité d'émission de la transition $^4T_2 (^4F) \rightarrow ^4A_2$ sur l'intensité d'émission de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$ passant de l'échantillon dopé Cr^{3+} à l'échantillon co-dopé $\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ est expliquée par l'absorption partielle de la bande large par l'ytterbium. La baisse d'intensité de l'émission de l'ion Yb^{3+} avec la température de cristallisation peut quant à elle être expliquée de plusieurs manières. (i) Il est possible que l'augmentation de la température d'élaboration de la vitrocéramique induise une migration des ions Yb^{3+} vers les bords des nano-cristaux, conduisant à une augmentation de la distance $\text{Cr}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ et à la possible formation de paires $\text{Yb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$. Ces changements structuraux affecteraient bien la luminescence de l'ytterbium comme nous l'observons. Les mesures de MET à haute résolution ont permis de localiser les ions Yb^{3+} dans les échantillons et ont pu montrer l'insertion de l'ion Yb^{3+} de façon homogène dans les nano-cristaux contredisant cette hypothèse. (ii) Il est alors possible d'expliquer la baisse d'émission des ions Yb^{3+} avec la température de cristallisation par la création d'un meilleur ordre local autour de Cr^{3+} . En effet, il a pu être montré que plus les échantillons sont cristallisés à des températures élevées, plus l'environnement de l'ion Cr^{3+} était ordonné. Ceci a pour conséquence de modifier le champ cristallin autour de Cr^{3+} et donc de modifier ses propriétés d'absorption et d'émission. En particulier, l'émission $\text{Cr}^{3+} \ ^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ diminue lorsque T_{crist} augmente, ce qui conduit à une diminution de la sensibilisation de l'émission de l'ytterbium. En suivant

un comportement similaire, un effet de la température de mesure sur l'émission de l'ion Yb^{3+} peut être expliqué, comme observé sur les figures 6.23 (b) et (c).

Le spectre d'excitation du chrome obtenu en excitant les composés dans le proche infrarouge a également été enregistré. Celui-ci, présenté sur la Figure 6.25 (a), indique que l'on peut observer un pic d'excitation de Cr^{3+} (transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) centré à 975 nm. La position de cette bande d'excitation et l'absence d'un tel signal pour l'échantillon mono-dopé Cr^{3+} , nous indique que cette excitation provient d'un transfert d'énergie de l'ion Yb^{3+} vers l'ion Cr^{3+} et traduit un processus d'up-conversion. Plusieurs travaux ont reporté des propriétés d'up-conversion dans des matériaux co-dopés Cr^{3+} , Yb^{3+} .^{31,32} Afin de caractériser ce processus, l'intensité d'émission du chrome a été tracée en fonction de la puissance d'excitation (à $\lambda_{\text{exc}} = 975 \text{ nm}$). L'intensité suit une tendance $\log(I) = n \cdot \log(P)$ avec $n = 1,94$ (très proche de 2). L'intensité d'émission du Cr^{3+} est donc proportionnelle à $P^{1,94}$, ce qui traduit bien un phénomène à 2 photons caractéristique de l'APTE (addition de photons par transfert d'énergie) ou up-conversion.

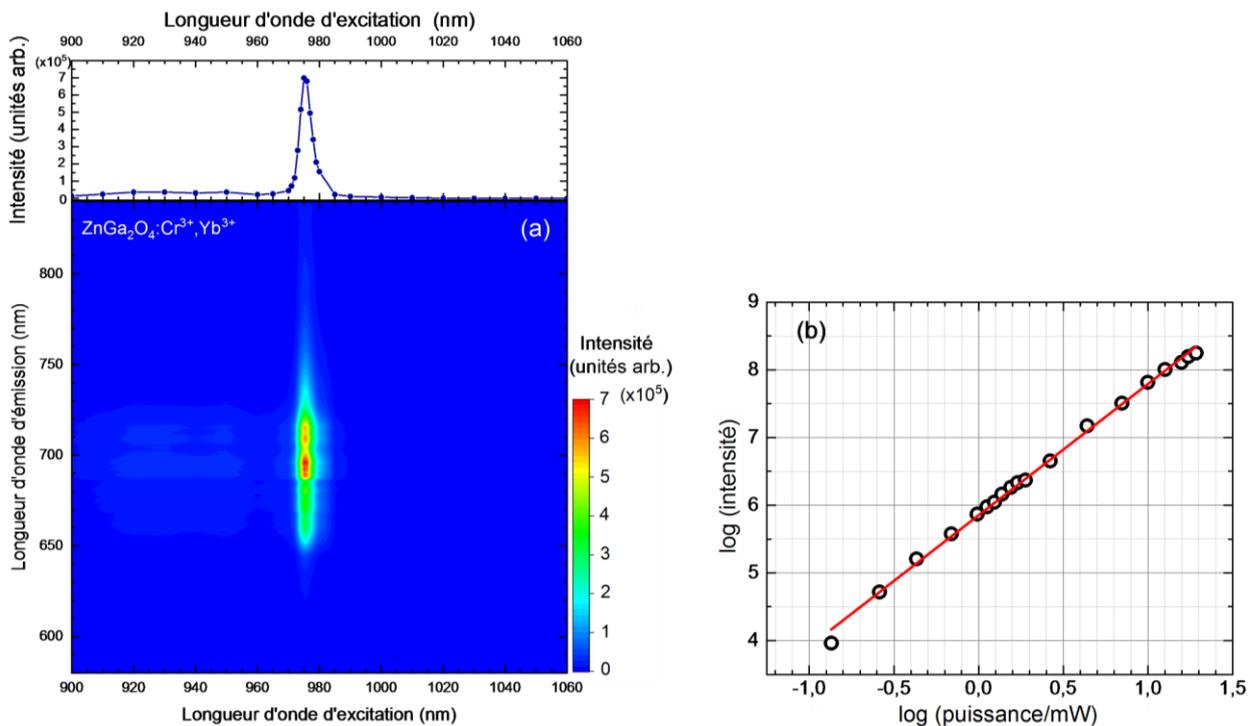


Figure 6.25 : (a) Spectre PL/PLE (excitation dans la gamme proche infrarouge) 2D de l'échantillon co-dopé $\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Au-dessus est représenté le profil PLE centré sur l'émission du Cr^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$, courbe bleue). (b) Evolution de l'intensité d'émission du Cr^{3+} en fonction de la puissance d'excitation (à $\lambda_{\text{exc}} = 975 \text{ nm}$).

IV.3) Luminescence persistante dans deux fenêtres de transparence des tissus

Le matériau $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ possédant d'intéressantes propriétés de photoluminescence, avec émission dans le rouge profond et le proche infrarouge, on peut se poser la question de ses propriétés de luminescence persistante. La figure 6.26 (a) présente le spectre 2D d'émission / excitation de la luminescence persistante. Pour obtenir ces données, l'échantillon a été excité à une longueur d'onde (en commençant par 700 nm) pendant 2 minutes puis le spectre de luminescence

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

persistante associé a été enregistré 30 secondes après arrêt de l'excitation. Le matériau a ensuite été chauffé dans le but de vider les pièges, puis l'expérience a été réitérée en changeant la longueur d'onde (par pas de 10 nm). Cela nous indique à partir du spectre d'émission de la luminescence persistante (courbe rouge sur la partie gauche) que le matériau émet de la luminescence persistante à partir du chrome (à 700 nm) et de l'ytterbium (à 985 nm). Cette caractéristique est très intéressante compte tenu de la position spectrale des émissions du chrome et de l'ytterbium. L'émission du chrome se situe dans la première fenêtre de transparence des tissus biologiques et celle de l'ytterbium en partie dans la seconde fenêtre (au-dessus de 1000 nm). Néanmoins, l'intensité de l'émission persistante dans le proche infrarouge est assez faible comparée à celle du chrome dans le rouge profond. De plus, les spectres d'excitation de luminescence persistante des 2 ions émetteurs présentent exactement le même profil (celui de l'ytterbium étant moins intense). Ce profil, en accord avec les résultats obtenus précédemment sur le matériau massif dopé uniquement chrome, montre qu'il est possible de charger la luminescence persistante en excitant soit dans le band gap, soit dans les bandes du chrome. La superposition des deux profils traduit ainsi un transfert d'énergie persistant. La possible charge de luminescence persistante par la bande $\text{Cr}^{3+} : ^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, au-delà de 600 nm dans la première fenêtre de transparence des tissus biologiques, présente un intérêt notable pour d'éventuelles applications d'imagerie *in vivo*.

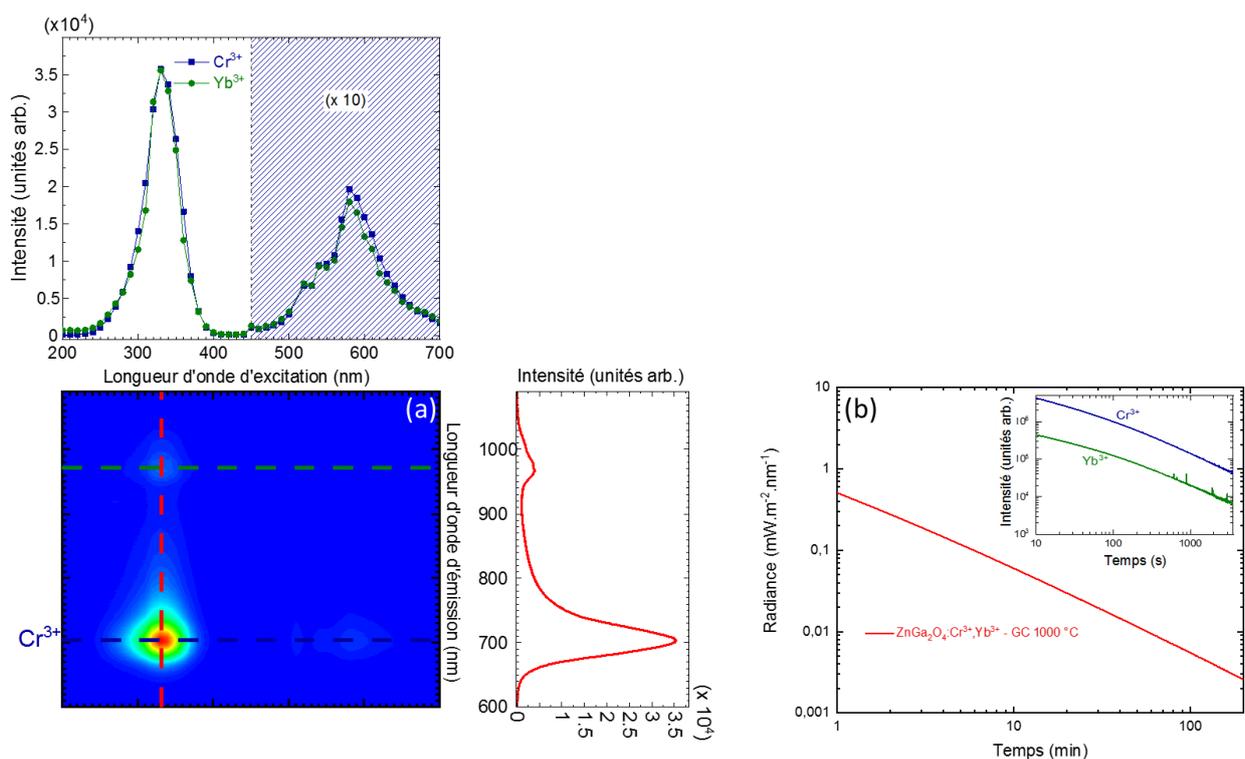


Figure 6.26 : (a) Luminescence persistante émission/excitation 2D de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$. Au-dessus spectres d'excitation de luminescence persistante de Cr^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$, courbe bleue) et Yb^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 975 \text{ nm}$, courbe verte). Cette dernière a été multipliée par 20 afin d'être d'intensité comparable. A droite, spectre d'émission de luminescence persistante après excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$. (b) Déclin de luminescence persistante de Cr^{3+} donné en radiance. En insert, les déclins de luminescence persistante de Cr^{3+} et Yb^{3+} sont comparés.

Enfin, le matériau possède un excellent déclin de la luminescence persistante, avec une intensité loin du bruit de fond plus de 2 heures après arrêt de l'excitation et une intensité qui décroît faiblement

(Figure 6.26 (b)). Ce déclin en radiance permet la comparaison avec le matériau de référence : $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ massif. Il est alors possible de remarquer que notre vitrocéramique, composée de nanocristaux, présente une intensité de luminescence persistante du même ordre de grandeur que le matériau massif référence.^{13,33} Cette excellente propriété de luminescence persistante est en particulier due à l'excellente qualité cristalline de nos nanomatériaux. Le déclin de luminescence persistante de l' Yb^{3+} dans le proche infrarouge est plus faible, d'un ordre de grandeur, que celui du chrome mais reste enregistrable sur des temps très longs.

IV. 4) Thermoluminescence et luminescence photostimulée.

Bien que, comme observé dans le paragraphe précédent, l'ytterbium possède une émission persistante, il nous est alors difficile de savoir s'il joue un potentiel rôle dans le piégeage des charges. Afin d'en savoir plus, des mesures de thermoluminescence et luminescence photostimulée ont été effectuées. Le schéma de thermoluminescence 2D présenté sur la figure 6.27 montre verticalement le spectre de thermoluminescence (axe λ) et horizontalement le profil de thermoluminescence (axe T). En accord avec les précédents résultats de luminescence persistante, on retrouve dans nos matériaux à la fois des signaux de thermoluminescence de l'ion Cr^{3+} et de Yb^{3+} . De plus, si l'on compare l'échantillon dopé seulement Cr^{3+} avec l'échantillon co-dopé, on peut s'apercevoir que les profils de thermoluminescence sont quasiment superposables (cf. annexe figure A 6.2). Il s'agit de bandes larges traduisant une distribution de pièges. Cela nous informe que l'addition d'ytterbium ne conduit pas à l'apparition d'un nouveau signal de thermoluminescence. On peut alors en déduire que l'ajout d'ytterbium ne permet pas la création ou la stabilisation d'un piège utile au piégeage des charges dans la gamme de température étudiée. Cependant, le profil de thermoluminescence de l'ion Yb^{3+} est légèrement différent de celui de l'ion Cr^{3+} . Tout d'abord, en accord avec les résultats sur les intensités de luminescence persistante, le profil de thermoluminescence de l'ion Yb^{3+} apparaît plus faible que celui du Cr^{3+} , de l'ordre d'une décade. De plus, le profil de thermoluminescence de l'ion Yb^{3+} apparaît décalé (maximum à 380 K) vers les hautes températures, comparé à celui du Cr^{3+} (maximum à 330 K). Ceci peut être dû à l'activation thermique du transfert d'énergie $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. En effet, comme on a pu précédemment le voir sur la figure 6.23, le rapport des émissions $\text{Yb}^{3+} / \text{Cr}^{3+}$ augmente avec la température de l'échantillon lors de la mesure. Ceci est d'autant plus visible sur la figure de l'annexe A 6.3. Cela signifie qu'au cours de la montée en température lors d'une mesure de thermoluminescence, l'augmentation de l'énergie thermique va dans un premier temps conduire à un dé-piégeage suivi d'une recombinaison. La recombinaison entraîne l'émission du chrome, il y a alors apparition et augmentation du signal de thermoluminescence du chrome, ceci jusqu'à une température maximale (ici 330 K), correspondant au pic de thermoluminescence. Cependant, lors de la désexcitation du Cr^{3+} , une partie de l'énergie peut être transférée vers des ions Yb^{3+} et donc conduire à l'émission d' Yb^{3+} . Ce transfert énergétique, résultant de transitions non résonantes, va pouvoir être activé thermiquement. C'est ce que l'on peut remarquer avec l'augmentation du rapport des émissions $\text{Yb}^{3+} / \text{Cr}^{3+}$ avec la température de mesure. Ceci aura pour conséquence de compenser la baisse d'émission d' Yb^{3+} , provoquée par la baisse d'intensité de l'émission de l'ion Cr^{3+} après 330 K. C'est ce que l'on observe sur le profil de l'intensité de thermoluminescence de l'ion Yb^{3+} qui continue à augmenter jusqu'à 380K.

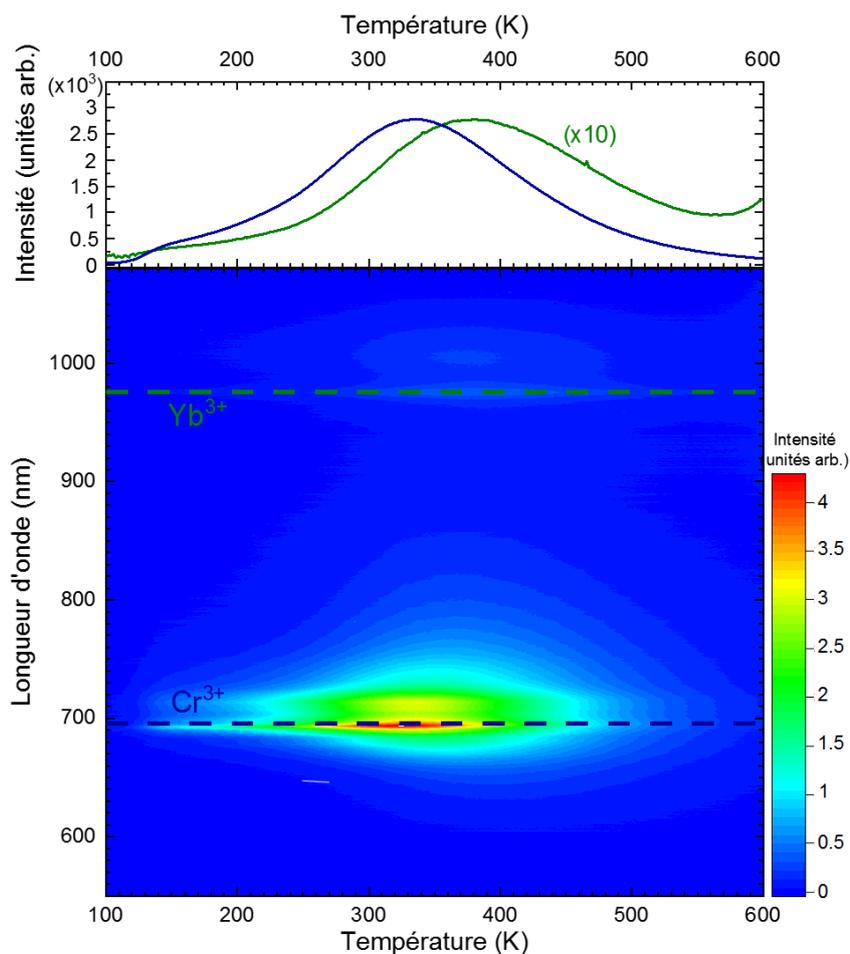


Figure 6.27: Courbe de thermoluminescence 2D de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nGC après excitation par une lampe Xe (330 nm). Au-dessus, comparaison des profils de thermoluminescence de Cr^{3+} et Yb^{3+} .

Nous avons démontré à partir des résultats de thermoluminescence que la luminescence persistante de nos échantillons provient d'une large distribution des pièges (sur une plage allant de 200 à 500 K). Cela signifie que l'énergie thermique apportée à température ambiante n'est pas suffisante pour totalement vider les pièges. Un moyen efficace pour vider les pièges profonds est de les vider optiquement. Pour cela une LED infrarouge ($\lambda_{\text{exc}} = 850$ nm, soit dans la première fenêtre de transparence des tissus biologiques) a été utilisée après arrêt de l'excitation. Par ailleurs, pour prouver la faisabilité de la photostimulation à travers les tissus biologiques, les échantillons ont été placés sous une tranche de porc après l'excitation UV. Sur la figure 6.28, la comparaison des déclinés de luminescence persistante des échantillons co-dopés $\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ avec stimulation optique (LED $\lambda_{\text{exc}} = 850$ nm) est visualisée 5 minutes, 10 minutes et 15 minutes après arrêt de l'excitation (UV, 30 s). L'intensité de luminescence persistante des deux ions augmente sensiblement à la suite de la photostimulation. C'est le résultat d'une redistribution des charges dans les pièges : des charges qui étaient dans des pièges trop profonds pour être dé-piégées à température ambiante vont être promues à des niveaux pièges plus proches du centre de recombinaison et pourront alors être dé-piégées thermiquement, conduisant à une réactivation de la luminescence persistante. Nos matériaux font ainsi une preuve de concept de la préparation de nanomatériaux à luminescence persistante dans deux fenêtres de

transparence des tissus biologiques pouvant être photostimulés *in vivo*, bien que l'on puisse remarquer une perte partielle de l'intensité de luminescence persistante à travers les tissus.

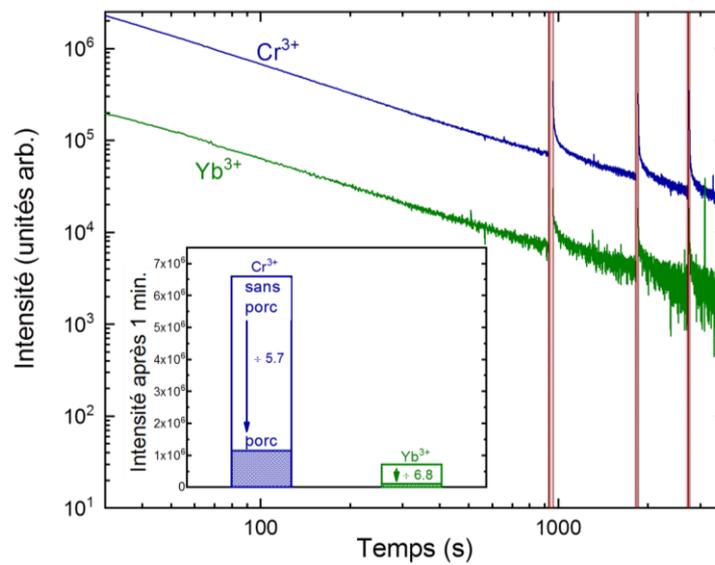


Figure 6.28 : Déclins de luminescence persistante des ions Yb^{3+} (vert) et Cr^{3+} (bleu) dans ZnGa_2O_4 – GC 1000 °C enregistrés sous une tranche de 4 mm de porc. A la suite de l'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$, 5 min.), des stimulations optiques ($\lambda_{\text{exc}} = 850 \text{ nm}$) de 30 s ont été soumises à l'échantillon 5, 10 et 15 minutes après arrêt de l'excitation. Dans l'insert est représentée la comparaison entre l'intensité de luminescence persistante sans et avec le porc.

IV. 5) Dissolution de la matrice vitreuse

Suite aux propriétés optiques très prometteuses de ces nouveaux composés, nous avons souhaité extraire les nano-cristaux de la matrice vitreuse. Pour cela, nous avons appliqué la même procédure que dans le cas des composés $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$, comme décrit dans la partie IV du chapitre V. Les images MET (sur la figure 6.29) prouvent l'efficacité pour obtenir ces nouveaux composés sous forme de nanoparticules.

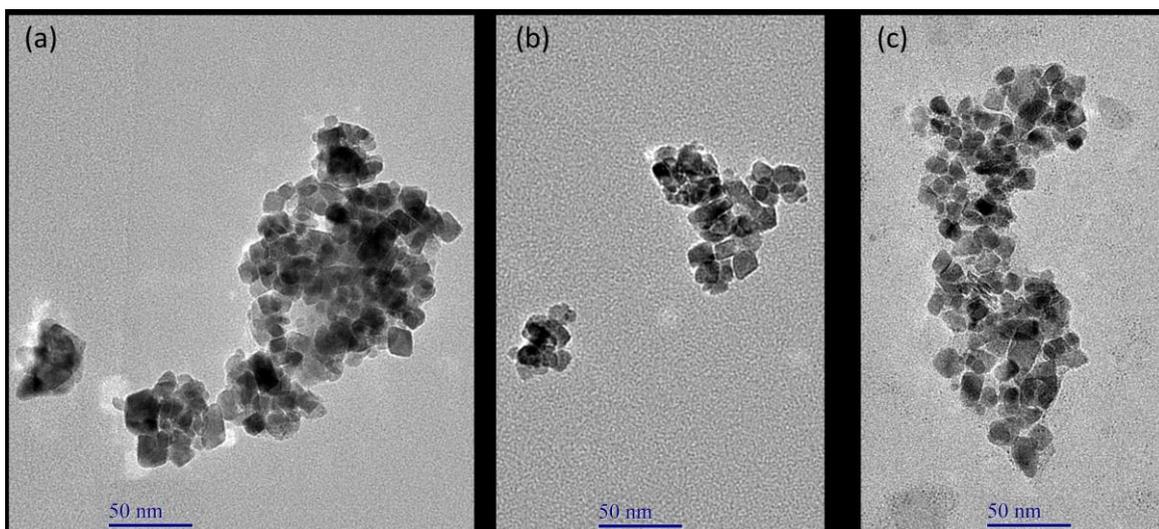
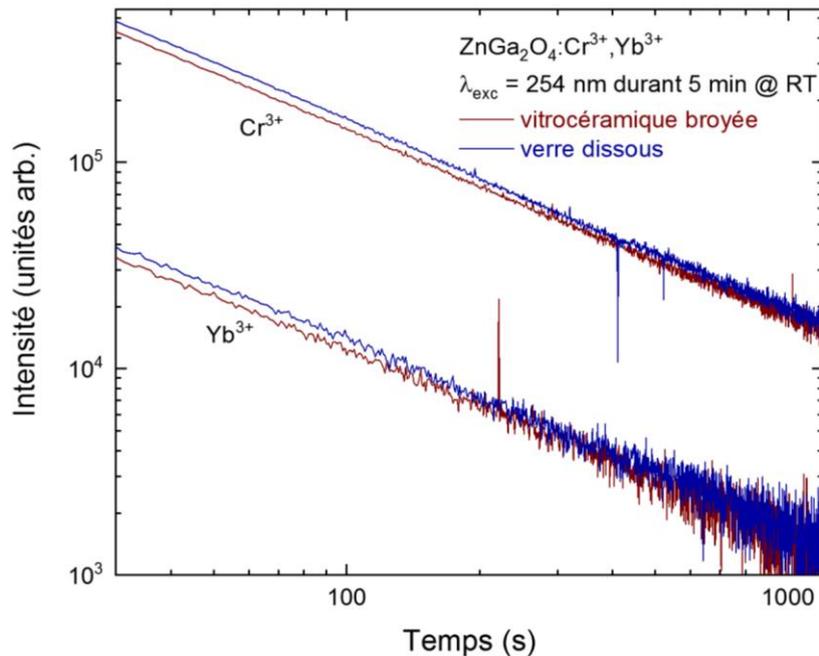


Figure 6.29 : Images MET des nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ après dissolution de la matrice vitreuse.

Les déclin de luminescence persistante des nano-cristaux obtenus par dissolution de la matrice vitreuse ont été enregistrés (Figure 6.30). On remarque que l'on obtient bien une luminescence persistante à la fois dans la première et seconde fenêtre de transparence partielle des tissus biologiques, ce qui est une première pour des nanoparticules. On peut remarquer que l'intensité de luminescence persistante est du même ordre de grandeur qu'avant dissolution de la matrice vitreuse et que le déclin suit la même pente. Les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ obtenues par voie vitrocéramique puis dissolution de la matrice vitreuse sont alors très prometteuses pour d'éventuels tests en imagerie optique *in vivo*.



Figures 6.30 : Déclin de luminescence persistante du chrome et de l'ytterbium dans les vitrocéramiques (courbes rouges) et dans les nano-cristaux extraits (courbes bleues) enregistrés après excitation à 254 nm pendant 5 min à température ambiante.

Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié diverses stratégies pour tenter d'obtenir de la luminescence persistante dans le proche infrarouge à partir de gallates de zinc, toutes possédant leurs avantages et inconvénients. La première stratégie consistait à modifier la matrice hôte afin de faire varier le champ cristallin autour du chrome. Dans notre cas, la substitution du gallium par de l'étain a permis de décaler l'émission $\text{Cr}^{3+} : {}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ vers le proche infrarouge en photoluminescence comme en luminescence persistante. Cependant, ce décalage est relativement faible et se fait au détriment de l'intensité de luminescence persistante (par excitation dans l'UV). En effet, les pièges sont de moins en moins efficaces (de moins en moins profonds) au fur et à mesure que le taux d'étain de la matrice augmente. En revanche, un des points forts de cette stratégie est le décalage vers les plus hautes longueurs d'onde des bandes de « charge » de la luminescence persistante. Cela permet une excitation de la luminescence persistante plus efficace, en utilisant des LED bleues qui sont plus accessibles que les sources UV, utilisées dans le cas du matériau ZGO référence. De plus, la « charge » des composés est plus efficace dans la gamme orange / rouge pour les composés contenant de l'étain. Ceci met donc en évidence une possible activation de la luminescence persistante dans la première fenêtre de transparence partielle des tissus biologiques.

La seconde stratégie consistait en l'utilisation d'un autre dopant afin d'obtenir une luminescence persistante dans la seconde fenêtre de transparence partielle des tissus biologiques. Les matériaux ont alors été dopés avec du nickel. Le matériau présente les propriétés optiques du Ni^{2+} avec notamment une émission large centrée autour de 1275 nm résultant de la transition $\text{Ni}^{2+} : {}^3\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{A}_2$. Par ailleurs un effet de photochromisme est observé, conduisant à une diminution de l'intensité d'émission au cours du temps. L'émission de luminescence persistante est bien observable autour de 1275 nm mais reste assez faible. Cette faible intensité peut être due à certains effets, comme la baisse du nombre de Ni^{2+} émetteurs pendant la charge à cause du photochromisme ou encore un piégeage moins efficace que dans le cas du dopage au Cr^{3+} . Par ailleurs, la plus faible sensibilité de la caméra InGaAs comparée à la caméra silicium utilisée pour le visible est un facteur limitant l'applicabilité de ces composés.

Dans la troisième et dernière stratégie, les matériaux gallates de zinc vitrocéramiques ont été co-dopés $\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ en vue d'obtenir en plus de l'émission dans le rouge profond vers 700 nm, une émission dans le proche infrarouge. A cause de son rayon ionique plus important que celui du gallium, la question de la bonne insertion de l'ion de terre rare dans les cristallites s'est posée. Des résultats de STEM-EDS ont pu confirmer son intégration homogène dans les nano-cristaux. Ces matériaux présentent l'émission caractéristique de l' Yb^{3+} sous excitation dans les bandes du chrome, traduisant ainsi un transfert d'énergie $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Ce transfert d'énergie étant également efficace pour la luminescence persistante, ces nano-vitrocéramiques possèdent à la fois les propriétés de luminescence persistante du Cr^{3+} dans le rouge profond et de l'ion Yb^{3+} dans le proche infrarouge. Cette stratégie apparaît alors comme la plus prometteuse, car elle a permis l'élaboration des premiers nanomatériaux possédant une émission persistante simultanément dans deux fenêtres de transparence des tissus biologiques. Notons que ces nano-cristaux de grande qualité cristalline ont une intensité de luminescence persistante de plusieurs heures, comparable au matériau référence ZGO massif.

Points clefs :

- La substitution partielle de gallium par de l'étain permet d'obtenir un matériau dont la luminescence persistante est activable plus facilement en utilisant des sources visibles, dans le bleu et dans le rouge profond notamment.
- Le dopage de nano-cristaux de gallates de zinc par du nickel permet l'émission dans le proche infrarouge (autour de 1275 nm) qui reste cependant faible en intensité.
- Les nano-vitrocéramiques de gallate de zinc co-dopées $\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ possèdent d'excellentes propriétés de luminescence persistante simultanément dans deux fenêtres de transparence partielle des tissus biologiques (BW-I et BW-II), ce qui est une première pour des matériaux de taille nanométrique.
- Dans le cas des nano-vitrocéramiques de gallates de zinc co-dopées $\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, la matrice vitreuse a pu être dissoute permettant d'obtenir des nanoparticules possédant des propriétés de luminescence persistante exclusives.

Bibliographie

1. Van den Eeckhout, K., Poelman, D. & Smet, P. Persistent Luminescence in Non-Eu²⁺-Doped Compounds: A Review. *Materials* **6**, 2789–2818 (2013).
2. Maldiney, T. *et al.* The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nature Materials* **13**, 418–426 (2014).
3. Viana, B. *et al.* Long term in vivo imaging with Cr³⁺ doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence. *Journal of Luminescence* **170**, 879–887 (2016).
4. Liu, J. *et al.* Imaging and therapeutic applications of persistent luminescence nanomaterials. (2018).
5. Chenu, S. *et al.* Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄:Cr³⁺ transparent glass-ceramics. *J. Mater. Chem. C* **2**, 10002–10010 (2014).
6. Anderson, R. R. & Parrish, J. A. The Optics of Human Skin. *Journal of Investigative Dermatology* **77**, 13–19 (1981).
7. Weissleder, R. A clearer vision for in vivo imaging. *Nature Biotechnology* **19**, 316–317 (2001).
8. Smith, A. M., Mancini, M. C. & Nie, S. Second window for in vivo imaging: Bioimaging. *Nature Nanotechnology* **4**, 710–711 (2009).
9. Kamimura, S., Xu, C.-N., Yamada, H., Terasaki, N. & Fujihala, M. Long-persistent luminescence in the near-infrared from Nd³⁺-doped Sr₂SnO₄ for in vivo optical imaging. *Japanese Journal of Applied Physics* **53**, 092403 (2014).
10. Xu, J., Tanabe, S., Sontakke, A. D. & Ueda, J. Near-infrared multi-wavelengths long persistent luminescence of Nd³⁺ ion through persistent energy transfer in Ce³⁺, Cr³⁺ co-doped Y₃Al₂Ga₃O₁₂ for the first and second bio-imaging windows. *Applied Physics Letters* **107**, 081903 (2015).
11. Xu, J., Murata, D., Ueda, J. & Tanabe, S. Near-infrared long persistent luminescence of Er³⁺ in garnet for the third bio-imaging window. *Journal of Materials Chemistry C* **4**, 11096–11103 (2016).
12. Xu, J., Murata, D., Katayama, Y., Ueda, J. & Tanabe, S. Cr³⁺/Er³⁺ co-doped LaAlO₃ perovskite phosphor: a near-infrared persistent luminescence probe covering the first and third biological windows. *Journal of Materials Chemistry B* **5**, 6385–6393 (2017).
13. Xu, J., Murata, D., Ueda, J., Viana, B. & Tanabe, S. Toward Rechargeable Persistent Luminescence for the First and Third Biological Windows via Persistent Energy Transfer and Electron Trap Redistribution. *Inorganic Chemistry* **57**, 5194–5203 (2018).
14. Liang, Y.-J. *et al.* New function of the Yb³⁺ ion as an efficient emitter of persistent luminescence in the short-wave infrared. *Light: Science & Applications* **5**, e16124–e16124 (2016).
15. Liu, F., Liang, Y., Chen, Y. & Pan, Z. Divalent Nickel-Activated Gallate-Based Persistent Phosphors in the Short-Wave Infrared. *Advanced Optical Materials* **4**, 562–566 (2016).
16. Kamimura, S. *et al.* Near-infrared luminescence from double-perovskite Sr₃Sn₂O₇:Nd³⁺: A new class of probe for in vivo imaging in the second optical window of biological tissue. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **125**, 591–595 (2017).
17. Nie, J. *et al.* Tunable long persistent luminescence in the second near-infrared window via crystal field control. *Scientific Reports* **7**, 12392 (2017).
18. Pellerin, M., Chanéac, C., Castaing, V., Viana, B. & Gourier, D. Persistent luminescence of transition metal (Co, Ni...)-doped ZnGa₂O₄ phosphors for applications in the near-infrared range. in *Oxide-based Materials and Devices IX* (eds. Teherani, F. H., Look, D. C. & Rogers, D. J.) 65 (SPIE, 2018). doi:10.1117/12.2294986
19. Allix, M. *et al.* Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted ZnGa₂O₄. *Chemistry of Materials* **25**, 1600–1606 (2013).
20. Gao, Z. *et al.* Selective doping of Ni²⁺ in highly transparent glass-ceramics containing nanospinels ZnGa₂O₄ and Zn_{1+x}Ga_{2-2x}Ge_xO₄ for broadband near-infrared fiber amplifiers. *Scientific Reports* **7**, 1783 (2017).
21. Zhang, Y. *et al.* Largest Enhancement of Broadband Near-Infrared Emission of Ni²⁺ in Transparent Nano-Glass Ceramics: Using Nd³⁺ as Sensitizer and Yb³⁺ as Energy Transfer Bridge. *The Journal of Physical Chemistry* **25**

Vers une luminescence persistante dans le proche infrarouge dans les gallates de zinc, étude de différentes stratégies

22. Pellerin, M. Elaboration de nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique dans le domaine du rouge profond et du proche infrarouge. (2017).
23. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. 751–767 (1976).
24. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. 627–638 (1966).
25. Ueda, J. *et al.* Ratiometric optical thermometry using deep red luminescence from 4T₂ and 2E states of Cr³⁺ in ZnGa₂O₄ host. *Optical Materials* **85**, 510–516 (2018).
26. Bessière, A. *et al.* Storage of Visible Light for Long-Lasting Phosphorescence in Chromium-Doped Zinc Gallate. *Chemistry of Materials* **26**, 1365–1373 (2014).
27. Castaing, V. *et al.* Persistent Luminescence of ZnGa₂O₄:Cr³⁺ Transparent Glass Ceramics: Effects of Excitation Wavelength and Excitation Power: Persistent Luminescence of ZnGa₂O₄:Cr³⁺ Transparent Glass Ceramics: Effects of Excitation Wavelength and Excitation Power. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 5114–5120 (2017).
28. Gourier, D. *et al.* Origin of the visible light induced persistent luminescence of Cr³⁺-doped zinc gallate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75**, 826–837 (2014).
29. De Vos, A. *et al.* First-Principles Study of Antisite Defect Configurations in ZnGa₂O₄:Cr Persistent Phosphors. *Inorg. Chem.* **55**, 2402–2412 (2016).
30. Glais, E. *et al.* Luminescence properties of ZnGa₂O₄:Cr³⁺, Bi³⁺ nanophosphors for thermometry applications. *RSC Adv.* **8**, 41767–41774 (2018).
31. Heer, S., Wermuth, M., Krämer, K., Ehrentraut, D. & Güdel, H. U. Up-conversion excitation of sharp Cr³⁺ 2E emission in YGG and YAG codoped with Cr³⁺ and Yb³⁺. *Journal of Luminescence* **94–95**, 337–341 (2001).
32. Heer, S., Wermuth, M., Krämer, K. & Güdel, H. U. Sharp 2E upconversion luminescence of Cr³⁺ in Y₃Ga₅O₁₂ codoped with Cr³⁺ and Yb³⁺. *Physical Review B* **65**, (2002).
33. Xu, J., Ueda, J. & Tanabe, S. Toward tunable and bright deep-red persistent luminescence of Cr³⁺ in garnets. *Journal of the American Ceramic Society* **100**, 4033–4044 (2017).

Conclusion Générale et Perspectives

Au terme de ce travail de thèse, des nouveaux matériaux à luminescence persistante ont été élaborés et caractérisés. Les matériaux étudiés, présentent différentes morphologies et des couleurs de luminescence persistante couvrant le spectre visible et même au-delà dans le proche infrarouge (cf. figure C1). Les différentes morphologies des matériaux (monocristaux, céramiques transparentes, nano-vitrocéramiques...) ainsi que les différentes couleurs d'émission de luminescence persistante ont été ciblées pour leurs applications. Les caractérisations spectroscopiques les plus performantes ont permis de qualifier l'efficacité des matériaux et de proposer des modifications de composition pour améliorer leurs propriétés.

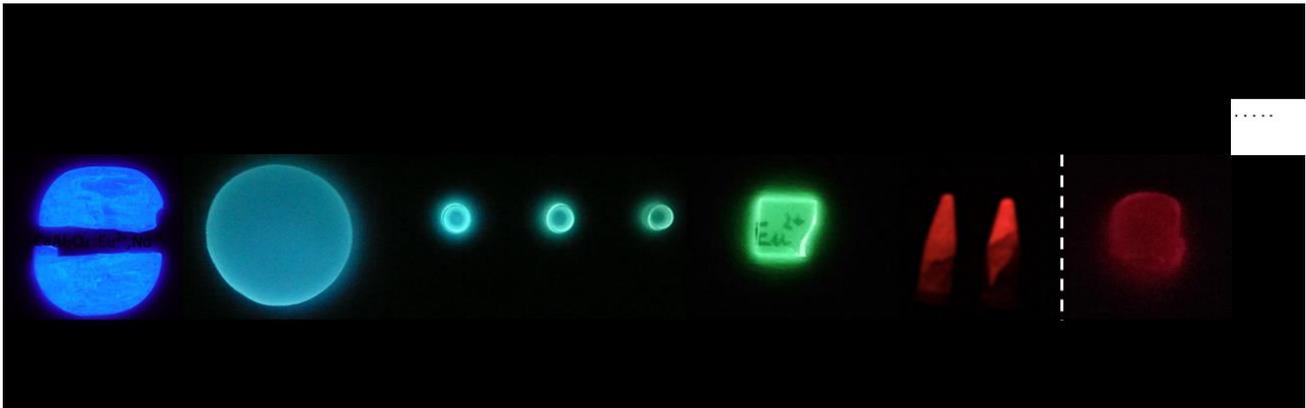


Figure C1 : Image des matériaux élaborés et étudiés au cours de ce travail de thèse avec leur possible domaine d'application.

Pour des applications en extérieur, comme par exemple la signalisation, le marquage ou le design, des matériaux émettant une luminescence persistante dans le domaine du visible sont recherchés. Ils doivent de plus pouvoir être « chargés » efficacement dans le domaine du visible. Dans la première partie de ce travail de thèse, des nouveaux matériaux à luminescence persistante dans le visible ont été élaborés et étudiés. Les matériaux transparents à luminescence persistante présentent l'avantage d'un effet de volume permettant d'améliorer considérablement leurs propriétés. Dans cette thèse, nous avons alors choisi d'orienter une partie de nos études sur des matériaux transparents, pour mettre à profit cet effet de volume. Pour cette étude, nous avons étudiés des composés aluminates dopés aux ions Eu^{2+} et Dy^{3+} (ou Nd^{3+}), connus pour leurs propriétés de luminescence persistante dans le vert (ou le bleu). L'étude des monocristaux de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ nous a ainsi permis de montrer les excellentes propriétés des monocristaux et l'avantage des matériaux transparents pour un effet de volume ainsi qu'une très bonne homogénéité des pièges à une position optimale pour les propriétés de luminescence persistante. L'élaboration de composés aluminosilicates dans le polymorphe hexagonal a permis d'obtenir des céramiques transparentes, dont la couleur de la luminescence persistante varie avec la teneur en silicium. Le composé testé le plus riche en silicium ($\text{Sr}_{0,75}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) possède la luminescence persistante la plus proche du blanc et la plus intense. La capacité de stockage de ce matériau n'étant pas encore suffisante pour le développement de ces matériaux, nous avons modifié la teneur et la nature des dopants pour tenter de mieux comprendre le piégeage et de pouvoir améliorer ces matériaux. Cette étude va se poursuivre dans le cadre de l'ANR PERSIST débutée en janvier 2019.

La faible sensibilité de l'œil humain pour la couleur rouge dans les faibles conditions d'éclairage rend la majorité des matériaux à luminescence persistante rouge inutilisables pour des applications dites « extérieures ». D'où nos recherches pour en créer de nouveaux plus performants. Pour arriver à ces fins, nous sommes partis du niobate de sodium dopé par du praséodyme, connu pour sa luminescence persistante rouge. Des substitutions cationiques ont été réalisées en remplaçant le sodium par du potassium et du lithium, afin de modifier ses propriétés et d'obtenir un composé plus facile à élaborer sous forme de monocristal (le sodium se vaporisant facilement dans les fours à haute température). La substitution du sodium avec le lithium, dans de très faibles proportions, permet ainsi une légère amélioration des propriétés de luminescence persistante dans le rouge.

Pour les applications en bio-imagerie, les matériaux sous forme nanométrique avec des propriétés de luminescence persistante dans une des trois fenêtres de transparence des tissus biologiques (dans le rouge profond et/ou dans le proche infrarouge) ont été étudiés au cours de ce travail. Des nanocristaux de gallate de zinc dopés au chrome, qui est le matériau de référence pour ces applications, ont été élaborés par voie vitrocéramique. Nous avons démontré le fort potentiel de la voie vitrocéramique pour l'élaboration de nano-luminophores persistants.

Des modifications du composé $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, matériau de référence pour les applications en bio-imagerie, ont ensuite été réalisées, dans l'optique d'obtenir de la luminescence persistante non plus dans le rouge mais dans le proche infrarouge (potentiellement plus profitable à l'imagerie optique *in vivo*). Pour ce faire, trois différentes stratégies ont été utilisées. Dans la première, nous avons voulu décaler l'émission du chrome vers les plus grandes longueurs d'onde en modifiant la matrice hôte. La substitution du gallium par de l'étain a permis de décaler l'émission et l'excitation de la luminescence persistante vers les plus grandes longueurs d'onde. Cependant, la substitution à l'étain diminue la capacité de piégeage utile à la luminescence persistante. La seconde stratégie consistait à remplacer l'ion Cr^{3+} par l'ion Ni^{2+} , qui dans cette matrice présente une émission centrée à 1275 nm. La luminescence persistante de ces matériaux peut être observée à cette même longueur d'onde au cœur de la seconde zone de transparence des tissus biologiques. En revanche un photochromisme (changement de couleur du composé sous le rayonnement), probablement relié au changement d'état d'oxydation du nickel, vient altérer l'intensité d'émission des composés. Enfin, nous avons élaboré des nano-vitrocéramiques ZnGa_2O_4 co-dopés aux ions Cr^{3+} et Yb^{3+} . Cette dernière stratégie a conduit à l'élaboration de nano-luminophores persistants dans deux des trois fenêtres de transparence partielle des tissus biologiques. Les propriétés obtenues sont très prometteuses pour les applications d'imagerie optique *in vivo*.

Nous avons montré au cours de ce travail l'importance de l'utilisation de matériaux transparents pour les applications en extérieur. Bien que possédant des propriétés très intéressantes (luminescence persistante proche du blanc notamment), les matériaux développés et étudiés au cours de cette thèse ne possèdent pas encore des intensités et des temps de luminescence persistante suffisants pour pouvoir être utilisés en pratique. Des travaux sur la composition des matériaux pour améliorer ces propriétés sont en cours dans le cadre de l'ANR PERSIST qui se situe dans la continuité de ce travail. Les études des propriétés optiques de céramiques transparentes d'aluminosilicates de calcium et d'aluminosilicates de baryum dopés aux ions Eu^{2+} et co-dopés par un ion de terre rare trivalent sont en particulier en cours d'étude. Un couplage avec des cristaux photoniques pourrait également être une option pour rehausser les propriétés de luminescence persistante.

Bien que très prometteurs, les nano-luminophores persistants élaborés par la voie vitrocéramique suivie de la dissolution de la matrice vitreuse n'ont pas encore été utilisés en imagerie optique *in vivo*. C'est la prochaine étape de cette étude. Avant injection, les nanoparticules pourraient être fonctionnalisées afin de cibler une partie du corps ou une tumeur. Des travaux de recherches sont également en cours au laboratoire sur ce volet avec des collaborations (LCMCP de Sorbonne Université, UTCBS de Paris Descartes...) afin d'ajouter de nouvelles fonctionnalités aux nano-luminophores. Dans le but de contrôler et de traiter les tumeurs, des principes actifs ou des nanoparticules magnétiques (pour des traitements hyperthermiques) pourraient notamment être ajoutés. Enfin, on peut imaginer l'utilisation des nano-luminophores de gallate de zinc dopés aux ions Cr^{3+} et Yb^{3+} comme nano-thermomètres du fait de l'importante dépendance du rapport des émissions de luminescence des deux dopants avec la température. Ce volet pourrait être étudié dans le cadre du projet européen NanoTBTech.

Valorisation scientifique

Articles

○ One ion, many facets : Efficient, structurally and thermally sensitive luminescence of Eu^{2+} in binary and ternary strontium borohydride chlorides, T. Wylezich, A. D. Sontakke, V. Castaing, M. Suta, B. Viana, A. Meijerink, N. Kunkel, en révision dans *Chemistry of Materials*.

● Persistent energy transfer in $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$, a new strategy to design nano glass-ceramics featuring deep red and near infrared persistent luminescence, V. Castaing, A. D. Sontakke, J. Xu, A. J. Fernández-Carrión, C. Genevois, S. Tanabe, M. Allix, B. Viana, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019.

● Cathodoluminescence and microstructural analysis of amorphous Yttrium-Aluminum-Borate luminescent powders, A. D. Sontakke, L. I. D. J. Martin, V. Castaing, B. Viana, P. Smet, *Journal of Luminescence*, 2019.

● Lanthanide ions as local probes in ionic hydrides: a pulsed electron nuclear double resonance and thermoluminescence study of Eu-doped hydride perovskites, T. Wylezich, R. Bötcher, A. D. Sontakke, V. Castaing, B. Viana, A. Pöppel, N. Künkel, *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123, 8, 5031-5041.

● Luminescence properties of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ nanophosphors for thermometry applications, E. Glais, M. Pellerin, V. Castaing, D. Alloyeau, N. Touati, B. Viana, C. Chanéac, *RSC Advances*, 2018, 8, 41767-41774.

● Time-gated triplet-state optical spectroscopy to decipher organic luminophores embedded in rigid matrices, A. Sontakke, J. M. Mouesca, V. Castaing, A. Ferrier, M. Salaün, I. Gautier-Luneau, V. Maurel, A. Ibanez, B. Viana, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20, 23294-23300.

● Tunable trap depth for persistent luminescence by cationic substitution in $\text{Pr}^{3+}:\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ perovskites, L. Li, V. Castaing, D. Rytz, A. D. Sontakke, Y. Katayama, S. Tanabe, M. Peng, B. Viana, *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 00:1-11.

● Persistent luminescence of transition metal (Co, Ni...)-doped ZnGa_2O_4 phosphors for applications in the near-infrared range, M. Pellerin, C. Chanéac, V. Castaing, B. Viana, D. Gourier, *Proceedings of SPIE 10533 Oxide-based Materials and Devices IX*, 2018, 1053321.

● Persistent luminescence in both first and second biological windows in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ glass-ceramics, V. Castaing, A. D. Sontakke, A. J. Fernández-Carrión, M. Allix, J. Xu, S. Tanabe, B. Viana, *Proceedings of SPIE 10528 Optical Components and Materials XV*, 2018, 105280M.

● Persistent luminescence of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ transparent glass-ceramics: effects of excitation wavelength and excitation power, V. Castaing, A. D. Sontakke, A. J. Fernández-Carrión, N. Touati, L. Binet, M. Allix, D. Gourier, B. Viana, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 44, 5114-5120.

● Red persistent luminescence and traps control by cationic substitutions in $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, V. Castaing, L. Li, D. Rytz, Y. Katayama, A. D. Sontakke, S. Tanabe, M. Peng, B. Viana, *Proceedings of SPIE 10100-Optical Components and Materials XIV*, 2017, 101000F.

● Persistent luminescence in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ transparent glass-ceramics, V. Castaing, M. Pellerin, A. D. Sontakke, A. J. Fernández-Carrión, C. Chanéac, M. Allix, D. Gourier, B. Viana, *Proceedings of SPIE 10105 Oxide-based Materials and Devices VIII*, 2017, 101050R.

Présentations orales de V. Castaing

Valorisation scientifique

- Hexagonal $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ transparent ceramics exhibiting white persistent luminescence excitable by visible light, V. Castaing, PRE'19, Nice, France.
- Deep-red and near infrared persistent luminescence in $\text{Yb}^{3+},\text{Cr}^{3+}$ co-doped ZnGa_2O_4 nano glass ceramics, V. Castaing et al., CLEO Europe 2019, Munich, Germany.
- Deep red and near infrared persistent luminescence in RE3+ co-doped $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ glass ceramics, V. Castaing et al., ICOM 2018, Igalo, Montenegro.
- Persistent luminescence nano-crystals elaboration and characterizations, V. Castaing et al., Optique Toulouse 2018, Toulouse, France.
- Deep red persistent luminescence in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ transparent glass ceramics, V. Castaing et al., PS-IWASOM 2017, Gdańsk, Poland.

Posters présentés par V. Castaing

- Persistent luminescence features in hexagonal $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ transparent ceramics, V. Castaing et al. CLEO Europe 2019, Munich, Germany.
- Persistent luminescence emission shift in hexagonal phase $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, V. Castaing et al., ICOM 2018, Igalo, Montenegro.
- Red persistent luminescence in Pr^{3+} doped niobates, V. Castaing et al., PS-IWASOM 2017, Gdańsk, Poland.

ANNEXES

ANNEXE III

Annexe A.3.1

Tableau annexe A.3.1 : composition et phase des échantillons élaborés par cristallisation complète du verre.

$Sr_{1-x/2}Al_{2-x}Si_xO_4$				
x	phase	Eu ²⁺ (%)	Dy ³⁺ (%)	Sm ³⁺ (%)
0	monoclinique	1	2	0
0,1	hexagonal	1	2	0
0,2	hexagonal	1	2	0
0,2	hexagonal	1	0	0
0,2	hexagonal	0	2	0
0,3	hexagonal	1	2	0
0,3	hexagonal	1	0	0
0,3	hexagonal	0	2	0
0,4	hexagonal	1	2	0
0,4	hexagonal	1	0	0
0,4	hexagonal	0	2	0
0,5	hexagonal	1	5	0
0,5	hexagonal	1	2,5	0
0,5	hexagonal	1	2	0
0,5	hexagonal	1	1	0

ANNEXES

0,5	hexagonal	1	0,5	0
0,5	hexagonal	1	0,25	0
0,5	hexagonal	1	0	0
0,5	hexagonal	0	2	0
0,5	hexagonal	1		2

Annexe A.3.2

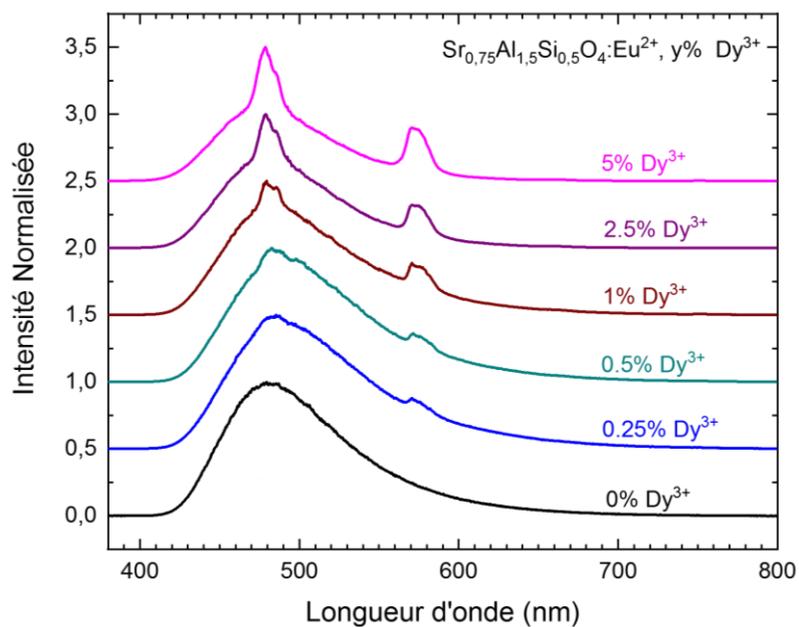


Figure A.3.2 : Spectres de photoluminescence du composé hexagonal $\text{Sr}_{0,75}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, y\% \text{Dy}^{3+}$ avec y allant de 0 à 5 avec $\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$ à 10 K.

Annexe A.3.3

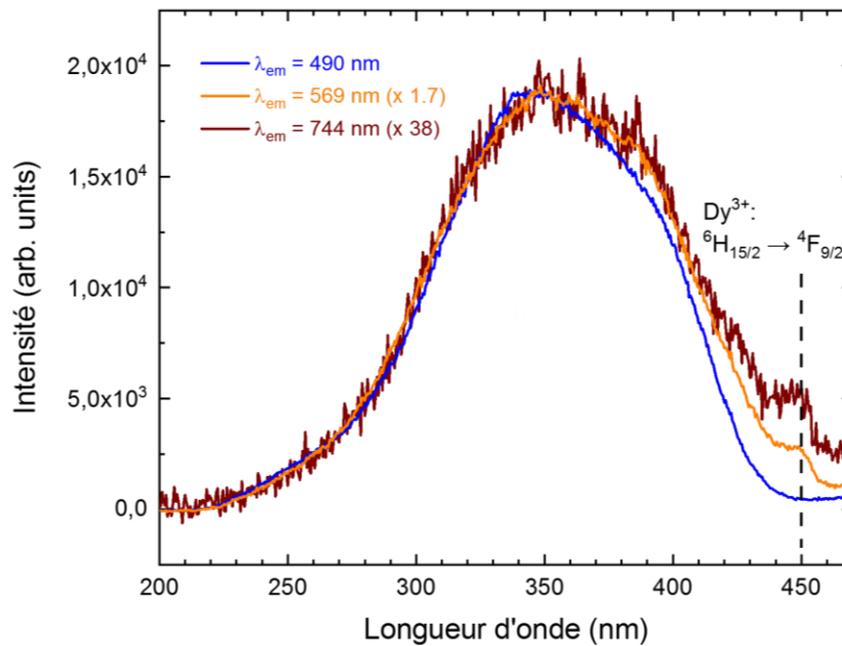


Figure A.3.3 : Spectres d'excitation de photoluminescence du composé hexagonal $\text{Sr}_{0,75}\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{0,5}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ pour différentes longueurs d'onde d'émission (490 nm, 569 nm et 744 nm).

Annexe A.3.4

DFT calculation method (description made K. Asami from Kyoto University):

The density functional theory (DFT) calculations of the structural and electronic properties of $\text{Sr}_{1-x}/2\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.2$ and 0.5) were performed using the CASTEP module of Materials Studio 2017[1] package and the GGA-PBE functionals[2]. The ionic core electrons were replaced by on-the-fly ultrasoft pseudopotentials implemented in the CASTEP with the following electronic configurations: [Kr] 4s2 4p6 5s2 for Sr, [Ne] 3s2 3p1 for Al, [Ne] 3s2 3p2 for Si and [He] 2s2 2p4 for O[3]. Relativistic effects were taken into account at the level of the Koelling-Harmon approximation of the Dirac equation[4]. The plane-wave basis energy cut-off was chosen as 630.0 eV and k-point grids were chosen as $3 \times 2 \times 2$ for $x = 0$ and $2 \times 2 \times 2$ for $x = 0.2$ and 0.5 . The convergence parameters were as follows: total energy tolerance 5.0×10^{-6} eV/atom, maximum force tolerance 0.01 eV/Å, maximum stress component 0.02 GPa and maximum displacement 5.0×10^{-4} Å.

References

- [1] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, *Zeitschrift Für Krist.* 220 (2005) 567–570.
- [2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [3] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7892–7895.
- [4] D.D. Koelling, B.N. Harmon, *J. Phys. C.* 10 (1977) 3107.

ANNEXES

Annexe A.3.5

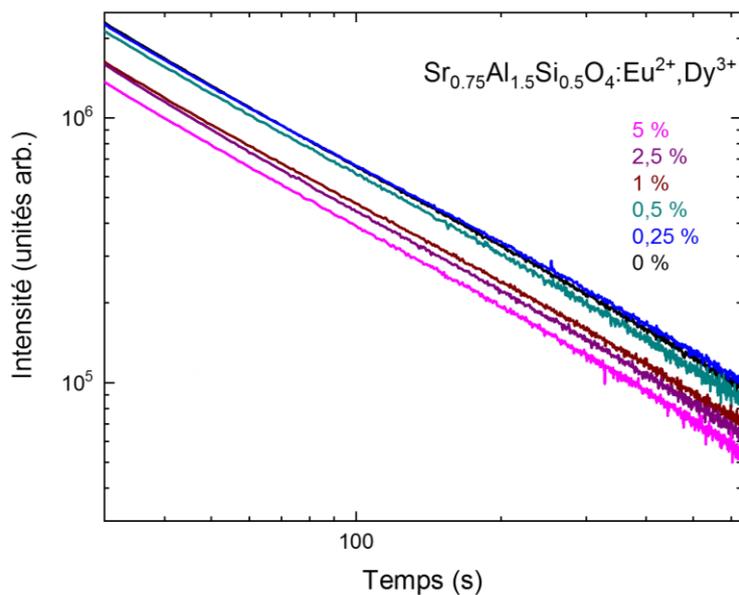


Figure A.3.5: Déclins de la luminescence persistante des composés $\text{Sr}_{0.75}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \gamma\% \text{Dy}^{3+}$ avec $0 \leq \gamma \leq 5$ enregistrés après excitation à 365 nm pendant 5 minutes.

ANNEXE IV :

Annexe A.4.1

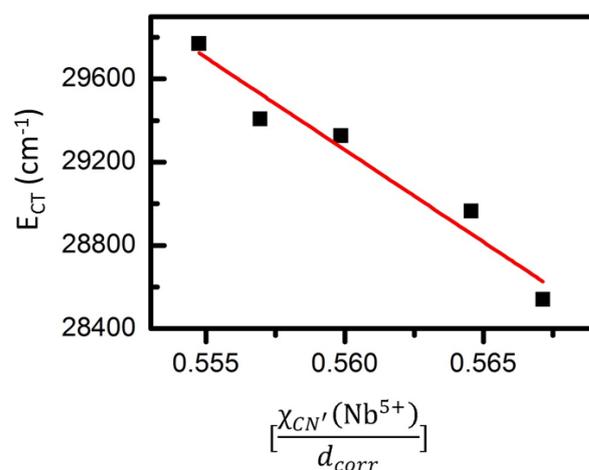


Figure A.4.1: Variation de l'énergie du transfert de charge en fonction du ratio $\chi_{CN'}(Nb^{5+})/d_{corr}$ pour le système $K_{1-x}Na_xNbO_3:Pr^{3+}$ ($x = 0.4, 0.5, 0.7, 0.9, 1$). On obtient alors : $R_s = 94.0\%$, $k_{CN'} = 62700 \pm 5000 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_{CN'}^{CN} = 1.41 \pm 0.06$.

Annexe A.4.2

Tableau A.4.2. Valeurs de d_{corr} utilisées et résultats calculs E_{CT} pour le système KNOP/ NNOP

KNOP/NNOP	d_{corr} (Å)	CT (cm ⁻¹)
KNNOP-0.4	3,5526	28540
KNNOP-0.5	3,5889	28964
KNNOP-0.7	3,6402	29327
KNNOP-0.9	3,6542	29408
NNOP	3,6862	29771

Annexe A.4.3

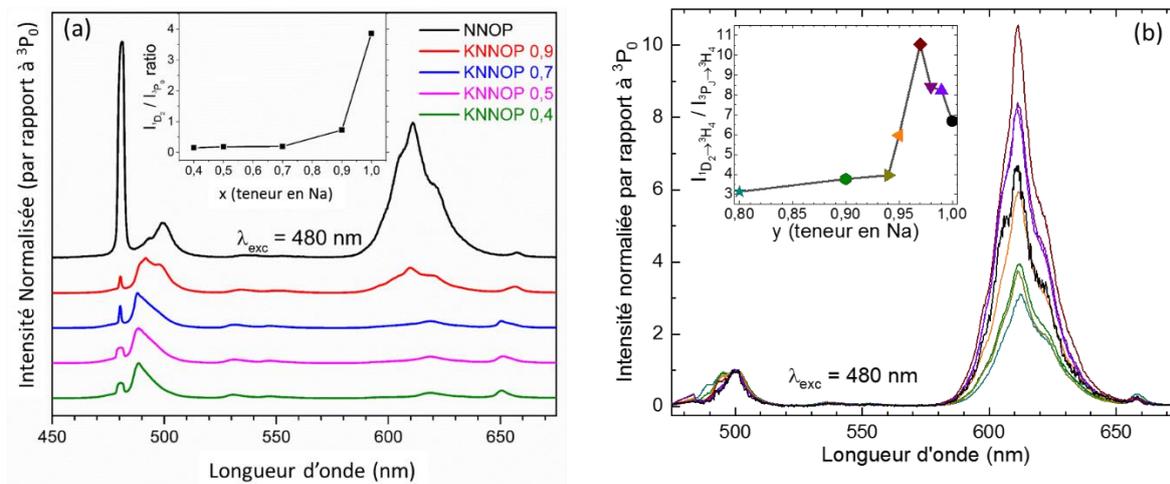


Figure A.4.3 : Spectres d'émission (a) des composés $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ et (b) des composés $\text{Li}_{1-y}\text{Na}_y\text{NbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ avec $\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$. En insert est représentée l'évolution de l'intensité de l'émission $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ comparé à $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ en fonction du taux de Na^+ .

ANNEXE V

Annexe A.5.1

Annexe A.5.2: Code Matlab utilisé pour obtenir simuler le spectre RPE de l'échantillon vitrocéramique élaboré à 1000 °C

```
clear;

Sys11.S=3/2;
Sys11.g=[1.977 1.977 1.955];
% D en cm-1
D=0.525;
% valeur de E/D
ED=0;
Sys11.D=[D*29979 D*ED*29979];
% Distribution de D (cm-1) et de E/D
DS=0.01;
EDS=0;
Sys11.DStrain=[DS*29979 D*EDS*29979];
Sys11.lwpp=20; % en mT
Exp11.mwFreq=34.060;
Exp11.Range=[0 1600]; % en mT
Exp11.ModAmp=1; % en mT
Options.nKnots=[90 4];
Exp11.nPoints=4096;
[Field11,Spec11]=pepper(Sys11,Exp11);

Sys12.S=3/2;
Sys12.g=[1.99 1.99 1.92];
D=0.512;
ED=0.025;
Sys12.D=[D*29979 D*ED*29979];
DS=0.00;
EDS=0.00;
Sys12.DStrain=[DS*29979 D*EDS*29979];
Sys12.lwpp=50; % en mT
[Field11,Spec12]=pepper(Sys12,Exp11);

Sys13.S=3/2;
Sys13.g=[2.0 2.0 1.97];
D=0.55;
ED=0.23;
Sys13.D=[D*29979 D*ED*29979];
DS=0.01;
EDS=0;
Sys13.DStrain=[DS*29979 D*EDS*29979];
Sys13.lwpp=10; % en mT
[Field11,Spec13]=pepper(Sys13,Exp11);

Sys14.S=3/2;
Sys14.g=[1.98 1.98 1.98];
D=0.54;
ED=0.30;
Sys14.D=[D*29979 D*ED*29979];
DS=0.01;
EDS=0.00;
```

ANNEXES

```
Sys14.DStrain=[DS*29979 D*EDS*29979];
Sys14.lwpp=10; % en mT
[Field11,Spec14]=pepper(Sys14,Exp11);

Sys15.S=3/2;
Sys15.g=[1.97 1.97 1.96];
D=0.54;
ED=1/3;
Sys15.D=[D*29979 D*ED*29979];
DS=0.015;
EDS=0;
Sys15.DStrain=[DS*29979 D*EDS*29979];
Sys15.lwpp=20; % en mT
[Field11,Spec15]=pepper(Sys15,Exp11);

Sys16.S=3/2;
Sys16.g=[1.98 1.98 1.98];
Sys16.lwpp=100; % en mT
[Field11,Spec16]=pepper(Sys16,Exp11);

Sys17.S=1/2;
Sys17.g=[1.97 1.97 1.97];
Sys17.lwpp=8; % en mT
[Field11,Spec17]=pepper(Sys17,Exp11);

figure
plot(Field11, (10*10e3)*Spec11+(3*10e4)*Spec12+(5*10e3)*Spec13+(0.60*10e4)*S
pec14+(0.5*10e4)*Spec16+(4.3*10e2)*Spec17+(3*10e3)*Spec15, 'r', 'LineWidth',1
);
axis([0 1550 -15000 30000]);
xlabel('Magnetic Field (mT)') % x-axis label;
```

Annexe A.5.2

Annexe A.5.2: Code Matlab utilisé pour obtenir l'estimation de la quantification des ions chrome dans les différents environnements.

```
function [DImax,DI,SI]=double_integration(X,Y,npts)
DX=X(2)-X(1);
SI=zeros(1,npts-1);
DI=zeros(1,npts-2);

for p=1:npts-1;
    SI(p)=0.;
    for i=1:p;
        SI(p)=SI(p)+0.5*DX*(Y(i)+Y(i+1));
    end
end

for p=1:npts-2;
    DI(p)=0.;
    for i=1:p
        DI(p)=DI(p)+0.5*DX*(SI(i)+SI(i+1));
    end
end
DImax=DI(npts-2);
end
```

Annexe A.5.3

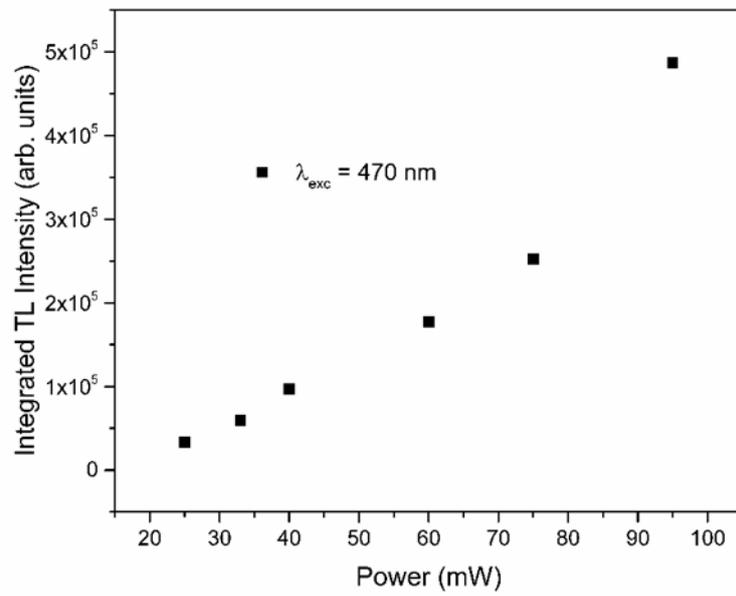


Figure A.5.3: Dépendance de l'intensité du pic de thermoluminescence avec la puissance d'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$).

ANNEXES

ANNEXE VI :

Annexe A.6.1

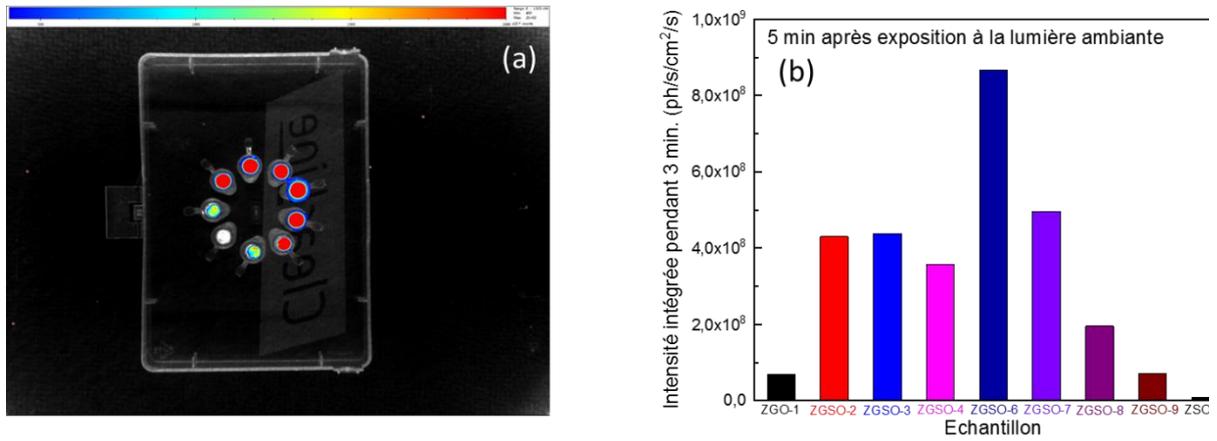


Figure A.6.1 : (a) Image des échantillons 5 minutes après exposition à la lumière ambiante. (b) Diagramme bâton représentant l'intensité d'émission persistante intégrée pendant 3 minutes des différents échantillons enregistrée 5 minutes après exposition à la lumière ambiante du laboratoire.

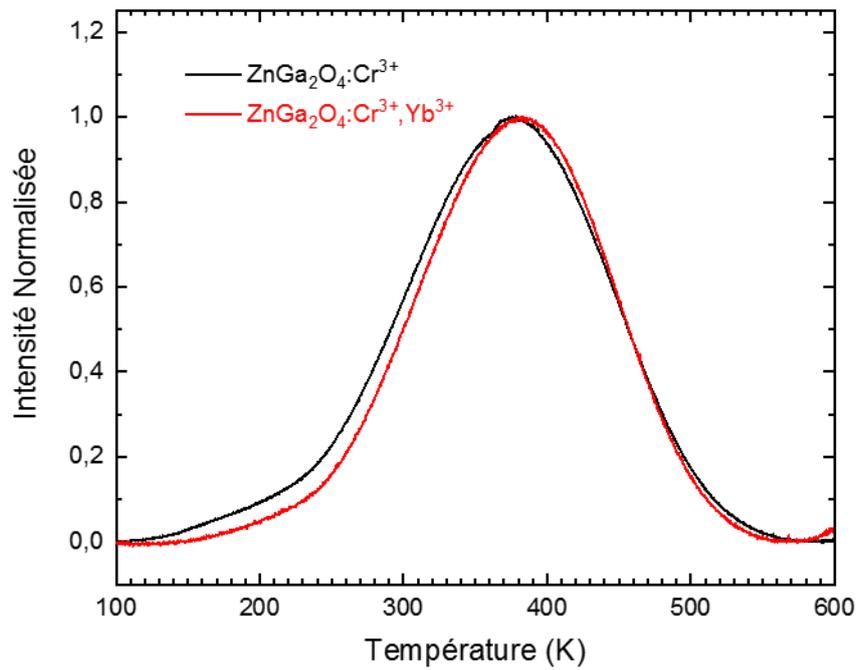


Figure A.6.2) : Profils de thermoluminescence des échantillons ZnGa₂O₄:Cr³⁺ (noir) et ZnGa₂O₄:Cr³⁺,Yb³⁺ (rouge) après excitation ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$) pendant 5 minutes à 15 K.

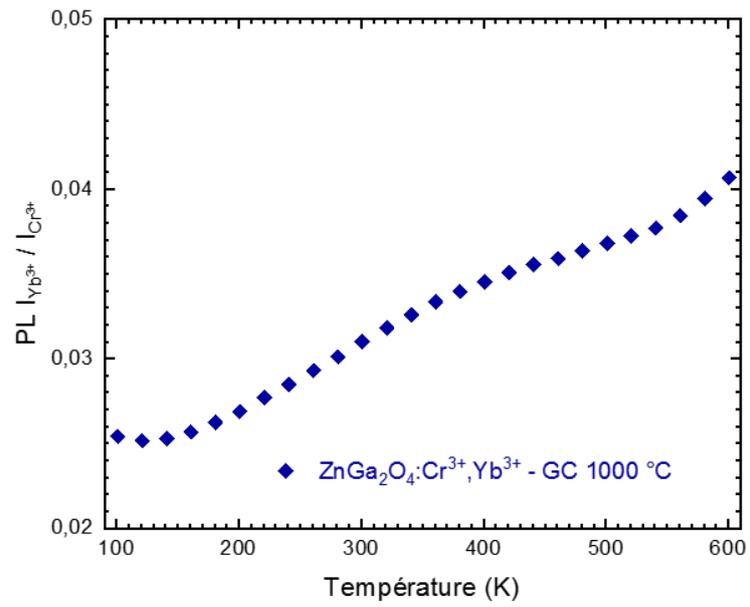


Figure A.6.3 : Dépendance en température du rapport de l'intensité de la photoluminescence de l'ion Yb³⁺ sur l'intensité de la photoluminescence de l'ion Cr³⁺ ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$).

RÉSUMÉ

Les matériaux à luminescence persistante couramment appelés « phosphorescents », se rencontrent dans différents objets de la vie quotidienne, notamment dans des indicateurs nocturnes sur les aiguilles des montres ou encore sur des jouets comme sur les étoiles ornant les plafonds de chambres d'enfants. En regardant leur émission s'atténuer avec le temps, il est difficile d'imaginer la complexité du processus mis en jeu ainsi que les applications possibles de ces matériaux.

Les matériaux à luminescence persistante sont pour le moment principalement utilisés pour des applications de design (montres, jouets, peintures...) ou pour des applications de signalisation (panneaux indiquant les issues de secours...) mais essentiellement en intérieur. Les matériaux utilisés pour ces applications sont $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ pour le vert et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ pour le bleu. Dans ce travail de thèse, des études sur les monocristaux de ces deux aluminates sont réalisées. Elles montrent en particulier les excellentes propriétés de ces matériaux ainsi que l'intérêt des matériaux transparents pour les applications. Par la suite, de nouvelles céramiques transparentes de $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ sont étudiées. Des propriétés intéressantes, notamment un décalage de l'émission persistante vers le blanc sont obtenues. L'évolution des propriétés optiques de ces matériaux avec la teneur en silicium est discutée.

Dans le but de diversifier les couleurs des matériaux à luminescence persistante pour ces applications, des matériaux dérivés de $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$, connu pour son émission persistante dans le rouge, sont étudiés. Les composés avec substitution du sodium par du potassium ou du lithium sont proposés. Les études spectroscopiques ont permis de montrer l'existence d'un composé optimal pour l'émission de luminescence persistante dans le rouge et les évolutions des propriétés de photoluminescence et de luminescence persistante sont expliquées schématiquement.

Un nouveau type d'application, l'imagerie optique *in vivo*, a émergé à la découverte d'un matériau à luminescence persistante dans le rouge profond, correspondant à une longueur d'onde pouvant passer à travers les tissus biologiques. Le $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ apparaît comme un candidat idéal pour ce type d'applications grâce à ses propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond et à la possibilité d'élaboration sous forme de nanoparticules. Cependant les propriétés de luminescence de ce matériau chutent à l'échelle nanométrique. Dans ce travail, nous proposons l'étude de nano-cristaux de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ élaborés par voie vitrocéramique. Grâce à cette méthode, des nano-cristaux aux excellentes propriétés de luminescence persistante ont pu être obtenus. Par ailleurs, des études spectroscopiques de ces matériaux nous ont permis de discuter du mécanisme de la luminescence persistante.

En parallèle, des modifications chimiques du ZnGa_2O_4 sont proposées dans le but d'obtenir de la luminescence persistante dans une fenêtre de transparence partielle des tissus biologiques dans le proche infrarouge, zone où le rayonnement est moins diffusé par les tissus biologiques. Trois différentes stratégies sont étudiées : une modification de la matrice hôte pour faire varier l'émission du chrome, un changement de dopant ainsi qu'un co-dopage. Les avantages et inconvénients de ces différentes stratégies sont discutés.

MOTS CLÉS

Matériaux, Luminescence, Spectroscopies optiques

ABSTRACT

Persistent luminescence materials, commonly called "phosphorescent materials" can be found in several daily life objects, particularly on watch needles or toys like the stars decorating children ceilings. Looking at the fading of their emission, it is difficult to imagine the complexity of the involved physical process and to imagine the possible applications of these materials.

The persistent luminescence materials are at the moment mainly used for indoor applications such as design (watches, toys, paints) or for signalization (exit panels...). The materials used for that purpose are $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ with green persistent emission and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ with blue persistent emission. Within this work, the single crystals of these two aluminates have been studied. These studies underline the excellent properties of these materials and the interest of transparent materials for persistent luminescence applications. Subsequently, new $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ transparent ceramics have been studied. These transparent ceramics have interesting properties especially a persistent emission shift towards near white. The evolution of their optical properties with the silicon content is discussed.

Aiming at varying the persistent luminescence colours for indoor design and signalization applications, $\text{NaNbO}_3:\text{Pr}^{3+}$ derivatives, known for its red persistent luminescence, have been studied. Compounds with sodium substitution by lithium and potassium have been proposed. The spectroscopic studies show the existence of one optimal compound for red persistent emission. The photoluminescence and persistent luminescence properties evolution have been studied and are tentatively explained with mechanism schemes.

Optical *in vivo* imaging is a new emerging application of persistent luminescence materials. The research on that topic was launched with the discovery of a compound with deep red persistent emission *i. e.* at wavelength that can go through the living tissues. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ appears as an ideal candidate for these applications thanks to its deep red persistent luminescence and the possibility of being elaborated at the nano-metric scale. Yet, the persistent luminescence properties of the nanomaterials are far weaker compared to the bulk material. Within this work, we propose the study of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nano-crystals elaborated by the glass-ceramic method. With this elaboration method, nano-crystals with excellent persistent luminescence properties have been obtained. In addition, spectroscopic analysis of these materials have been performed to discuss about the persistent luminescence mechanism in these compounds.

Concurrently, chemical modifications of ZnGa_2O_4 have been proposed with the aim to obtain persistent luminescence deeper in the deep red or near infrared ranges where there is less optical diffusion by the biological tissues and still in one biological window. Three different strategies have been studied : the modification of the host matrix to shift the Chromium emission, the dopant modification and the co-doping strategies to add a persistent emission. The advantages and disadvantages of these different strategies are discussed.

KEYWORDS

Matériaux, Luminescence, Optical Spectroscopies