



HAL
open science

Verres et céramiques luminescents pour améliorer le rendement des cellules solaires PV

Bo Fan

► **To cite this version:**

Bo Fan. Verres et céramiques luminescents pour améliorer le rendement des cellules solaires PV. Matériaux. Université Rennes 1, 2012. Français. NNT : 2012REN1S133 . tel-00794364

HAL Id: tel-00794364

<https://theses.hal.science/tel-00794364>

Submitted on 25 Feb 2013

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.

ANNÉE 2012



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

Ecole doctorale Science de la Matière

présentée par

Bo Fan

préparée au Laboratoire Verres & Céramiques
UMR CNRS 6226 Institut de Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Verres et céramiques
luminescents pour
améliorer le
rendement des
cellules solaires PV**

**Thèse soutenue à Rennes
le 23 octobre 2012**

devant le jury composé de :

Mohamed BOUZAOU

Professeur, Université de Lille 1 / *rapporteur*

Stéphane JOBIC

Directeur de recherche CNRS, Université de Nantes
/ *rapporteur*

Odile MERDRIGNAC-CONANEC

Maître de Conférences, Université de Rennes 1 /
examineur

Richard MONCORGÉ

Professeur, Université de Caen / *examineur*

Annie PRADEL

Directeur de recherche CNRS, Université de
Montpellier 2 / *examineur*

Xianghua ZHANG

Directeur de Recherche CNRS, Université de
Rennes 1 / *directeur de thèse*

Jean-Luc ADAM

Directeur de Recherche CNRS, Université de
Rennes 1 / *co-directeur de thèse*

RESUME

La présente étude a pour objectif de développer des matériaux luminescents avec un rendement quantique supérieur à 100% permettant d'améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques. Ces travaux sont basés sur des sulfures qui ont une faible énergie de phonon.

Les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopés par des terres-rares sont d'abord étudiés. Il a été démontré qu'un photon visible peut être divisé en deux photons infrarouges par les couples d'ions $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ou $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Cependant, le rendement quantique mesuré avec une sphère intégrante est beaucoup plus faible que 100%. Ceci est attribué aux impuretés qui jouent le rôle de centres de déséxcitation non-radiative, et à l'absorption du transfert de charge d' Yb^{3+} qui se situe dans le visible dans le cas des sulfures.

Grâce à l'électronégativité plus élevée de l'oxygène par rapport au soufre, la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} est repoussée vers l'UV dans des oxysulfures de terres-rares. Les oxysulfures très purs ont été préparés avec la méthode de combustion complétée par une sulfuration. La multiplication de photons dans l'IR a été observée dans le $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopé par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ou $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Un rendement quantique supérieur à 100% est pour la première fois directement mesuré dans le $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$.

Une structure «core-shell» est conçue pour sensibiliser des ions Er^{3+} dans les oxysulfures par des ions Ce^{3+} dans le YAG. Par une précipitation homogène, on a réussi à déposer du $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ sur des poudres fines de YAG: Ce^{3+} . Bien que la structure désirée ne soit pas encore obtenue due à la diffusion d' Er^{3+} dans le YAG, cette piste de recherche est intéressante pour développer des convertisseurs spectrales avec une bande d'absorption large et intense.

ABSTRACT

The objective of the present work is to develop luminescent materials with a quantum yield higher than 100% for improving the conversion efficiency of photovoltaic solar cells. The study is focused on rare-earth-doped sulfide-based materials with low phonon energy.

The multiplication of photons is firstly studied in rare-earths doped $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ glasses. It has been demonstrated that one visible photon can be divided into two NIR photons by the rare earth couples $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ or $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. However, the overall quantum yield measured with an integrating sphere is much lower than 100%. The low quantum yield is attributed to the high concentration of impurities acting as "luminescence killers" and to the charge-transfer absorption of the Yb^{3+} ions which is located in the visible region in sulfides.

The rare-earth oxysulfides are then introduced as matrix since the partial substitution of sulfur by oxygen shifts the charge transfer band of Yb^{3+} to the UV region. The oxysulfides with high purity are prepared by combustion method with subsequent sulfuration. The multiplication of photons in the NIR is confirmed in $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ doped with $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. To the best of our knowledge, it is the first time that quantum yield higher than 100% is directly measured in $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$.

A core-shell structure is designed to sensitize Er^{3+} in the oxysulfides by Ce^{3+} in the YAG. By homogeneous precipitation with urea, the $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ is well precipitated on the fine powders of YAG: Ce^{3+} . Although the desired structure is not yet obtained due to the diffusion of Er^{3+} into the YAG, further efforts on this subject seem promising to invent spectral converters with large and intense absorption band.

Acknowledgement

The research works presented here are accomplished in the Laboratoire de Verres et Céramiques of Université de Rennes 1. Firstly, I will express my gratitude to my Ph.D. supervisor, Mr. Xianghua Zhang for his patience and acknowledge that directed me through the three-year research experience. The sincere thanks are also given to my co-supervisor, Mr. Jean-Luc Adam. Although he has a lot of administrative affairs to deal with, so many scientific advices did I received from him.

I would like to thank Mr. Mohamed Bouazaoui of Université de Lille 1 and Mr. Stéphane Jobic of Université de Nantes, for their acceptance to be the reporters of my thesis. Meanwhile, I thank Mr. Richard Moncorgé of Université de Cean and Ms. Annie Pradel of Université de Montpellier 2 for participating in the Ph.D. defense committee.

I would like to give my sincere thanks to Ms. Odile Merdrignac-Conanec for her kindness and for the valuable discussion and demonstration about the synthesis of fine powders, to Ms. Virginie Nazabal for the demonstration about the synthesis of thin films, and to Ms. Hongli Ma for her helps both for my work and life.

I would like to thank all my colleagues in the Laboratoire de Verres et Céramiques. Especially I want to mention Christophe Clique. The collaboration with him is a precious memory for me. Thanks for sharing of acknowledges and the excitation of research with me. Special mentions also to my office mate Céline for her kindness, to Didier, Thierry J. and Thierry P. for the experimental equipments, and to my Chinese fellows Changgui Lin, Yinsheng Xu, Guang Yang and Shaoqian Zhang who made my life in France more colorful.

I would like to thank especially my beloved girlfriend Bai, for her helps for my daily works, and more for her company with me during the three years which gave me the feeling of family in this foreign country. My final thanks are addressed to my family. Their supports encouraged me throughout my studies.

Sommaire

Introduction générale..... 1

Chapitre 1 Matériaux pour réaliser la « down-conversion »

| | |
|---|-----------|
| 1. Introduction et motivation de la recherche sur la « down-conversion » | 4 |
| 2. Rappel théorique de la « down-conversion » | 8 |
| 2.1 Conception de la « down-conversion » | 8 |
| 2.2 Ions de terres-rares..... | 10 |
| 2.3 Transfert d'énergie entre les ions actifs | 12 |
| 2.4 Désexcitation non-radiative | 14 |
| 3. Matériaux de « down-conversion » de l'UV-V au visible | 16 |
| 3.1 « down- conversion » par cascade d'émissions des Pr ³⁺ | 16 |
| 3.2 « Down-conversion » dans des luminophores contenant Gd ³⁺ | 18 |
| 4. Matériaux de « down-conversion » du visible au proche infrarouge | 20 |
| 4.1 « Down-conversion » dans des luminophores codopés RE ³⁺ (terres-rares)-Yb ³⁺ | 20 |
| 4.2 « Down-conversion » dans des luminophores avec une absorption intense..... | 29 |
| 5. Techniques expérimentale de l'étude de matériaux du luminescents | 32 |
| 5.1 Spectre de luminescence..... | 32 |
| 5.2 Déclin de luminescence et transfert d'énergie..... | 32 |
| 5.3 Rendement quantique | 33 |
| 6. Conclusions | 35 |
| Référence | 37 |

Chapitre 2 « Down-conversion » du visible à l'infrarouge dans les verres et vitrocéramiques $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ dopés par les ions de terres-rares

| | |
|---|------------|
| 1. Introduction | 45 |
| 2. Verres de chalcogénures..... | 46 |
| 2.1 Propriétés et applications électriques | 47 |
| 2.2 Propriétés et applications optiques | 48 |
| 3. Verres et vitrocéramiques de chalco-halogénure à base de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ | 55 |
| 4. Synthèse des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopés par des ions de terres-rares..... | 57 |
| 5. Étude des propriétés optiques d'Yb^{3+} dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$..... | 59 |
| 5.1 Spectroscopies d'absorption et de fluorescence typiques | 60 |
| 5.2 Effets de la cristallisation sur les propriétés optiques | 62 |
| 5.3 Effets de la concentration en CsCl sur les propriétés optiques | 63 |
| 5.4 Origine de la fluorescence d' Yb^{3+} | 68 |
| 6. Étude du processus de « down-conversion » infrarouge dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ codopés par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ | 74 |
| 6.1 Analyse thermique..... | 75 |
| 6.2 Spectroscopies d'absorption..... | 76 |
| 6.3 Spectroscopies de fluorescence | 79 |
| 6.4 Durée de vie de fluorescence et efficacité de transfert d'énergie..... | 83 |
| 6.5 Analyse du rendement quantique | 85 |
| 7. Étude du processus de « down-conversion » infrarouge dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ codopés par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ | 88 |
| 7.1 Spectroscopies d'absorption et de fluorescence | 89 |
| 7.2 Analyse du rendement quantique..... | 95 |
| 8. Conclusions | 99 |
| Référence..... | 102 |

Chapitre 3 Luminescence des oxysulfures de terres rares aux rendements quantiques élevés

| | |
|--|------------|
| 1. Introduction | 108 |
| 2. Matériaux luminescents d'oxysulfure de terre-rare | 108 |
| 3. Étude de la synthèse d'oxysulfure de terre-rare..... | 112 |
| 3.1 Rappel de la méthode de combustion | 112 |
| 3.2 Préparation des poudres d'oxysulfure par la méthode de combustion | 112 |
| 3.3 Traitement thermique des produits de combustion..... | 114 |
| 4. Étude du processus de « down-conversion » infrarouge dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$... | 117 |
| 4.1 Spectroscopie de luminescence | 117 |
| 4.2 Analyse des courbes de déclin et du rendement quantique | 122 |
| 5. Étude du processus de « down-conversion » infrarouge dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$.. | 125 |
| 5.1 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ avec une faible concentration de dopage..... | 125 |
| 5.2 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ avec une importante concentration de dopage..... | 128 |
| 6. Étude du processus de « down-conversion » infrarouge dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$.. | 134 |
| 6.1 Spectroscopie de luminescence | 134 |
| 6.2 Analyse des courbes de déclin et du rendement quantique | 136 |
| 7. Amélioration du rendement quantique..... | 140 |
| 7.1 Amélioration de l'efficacité d'émission par un traitement thermique..... | 141 |
| 7.2 Effet de la matrice sur l'efficacité d'émission | 144 |
| 7.3 Sélection de l'ion absorbeur en tenant compte de l'efficacité d'émission | 148 |
| 8. Conclusions | 151 |
| Référence..... | 153 |

Chapitre 4 Sensibilisation de l'absorption des matériaux de « down-conversion » par l'ion Ce³⁺

| | |
|---|------------|
| 1. Introduction | 156 |
| 2. Transfert d'énergie entre Ce³⁺ et Er³⁺ dans le YAG..... | 157 |
| 2.1 Préparation d'échantillons | 157 |
| 2.2 Propriétés de luminescence..... | 157 |
| 3. Synthèse de « core-shell » de SiO₂@oxysulfure et de « core-shell » de SiO₂@YAG:Ce³⁺ | 159 |
| 3.1 Conception d'une structure « core-shell » | 159 |
| 3.2 Synthèse de structures « core-shell » de SiO ₂ @La ₂ O ₂ S et SiO ₂ @Y ₂ O ₂ S..... | 161 |
| 3.3 Synthèse de « core-shell » de SiO ₂ @YAG | 163 |
| 4. Synthèse et propriétés luminescentes de « core-shell » de YAG@Y₂O₂S..... | 165 |
| 5. Conclusions | 169 |
| Référence..... | 170 |
| | |
| <u>Conclusions générales</u> | 171 |

Introduction générale

L'énergie solaire est une source d'énergie inépuisable et respectueuse de l'environnement. De plus, l'énergie solaire qui inonde la Terre chaque année correspond à 10 000 ans d'énergie fossile au rythme de la consommation mondiale actuelle. Ainsi, elle est aujourd'hui l'objet d'intenses recherches et développement dans le monde entier. Des progrès importants ont été réalisés. Cependant le rendement des cellules solaires photovoltaïques (PV) reste encore faible, conduisant à un rapport coût/W élevé par rapport aux énergies traditionnelles. Par exemple, le coût de l'énergie solaire est aux USA de l'ordre de 0,20 \$/kWh comparé à 0,04\$/kWh pour l'électricité d'origine nucléaire.

Le rendement de conversion faible des cellules solaires est principalement dû au décalage entre le spectre solaire et la réponse spectrale des cellules solaires PV. En utilisant les cellules solaires de silicium cristallin (c-Si) qui dominent largement le marché actuel comme exemple, deux limitations spectrales intrinsèques existent. La limitation dans l'infrarouge ($\lambda > 1100$ nm) est due au gap du silicium qui ne peut absorber des énergies inférieures. En ce qui concerne les rayonnements de forte énergie (UV et bleue), la limitation de conversion vient des phénomènes de thermalisation des porteurs de charge et des pertes induites par l'excitation d'un électron Auger. En raison de ces décalages, le rendement des cellules solaires PV de c-Si est limité à environ 30%.

Avant de générer une fraction significative de la demande énergétique grâce à des cellules PV, l'augmentation du rendement de conversion de ces cellules est indispensable. Différentes approches ont été testées pour augmenter ce rendement généralement en accordant la réponse spectrale des cellules PV avec le spectre solaire. Le meilleur résultat est obtenu avec des cellules solaires PV ayant une structure multijonction. Ces cellules se composent généralement de 2-5 jonctions en série. Le gap des jonctions se rétrécit de haut en bas, ce qui permet d'utiliser efficacement l'énergie solaire dans différentes gammes spectrales. Cependant, cette technique est très compliquée et chère pour être compétitive économiquement. Une approche plus simple et intéressante est la modification du spectre solaire par ingénierie de luminescence. L'intérêt de cette approche est associé à la possibilité de s'appuyer sur la technologie silicium cristallin avec une étape supplémentaire dans le processus de fabrication des cellules. En déposant une couche luminescente de

« down-conversion » sur les cellules, on peut convertir les lumières UV/bleue inefficacement utilisées par les cellules en lumières proche infrarouge, très efficacement absorbées. Notamment, si l'on peut couper un photon UV/bleu en deux photons proche infrarouges avec la couche de « down-conversion », le rendement des cellules peut être significativement augmenté. Pour les cellules de c-Si, la limitation théorique passe de 30% à 36,6%.

Depuis 2005, des chercheurs ont démontré la possibilité de la multiplication de photons du visible à l'infrarouge dans plusieurs matrices d'oxydes et de fluorures co-dopés avec $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ or Tm^{3+}). L'ion de RE^{3+} joue le rôle de l'absorbeur, tandis que l' Yb^{3+} est l'émetteur. Grâce aux niveaux d'énergie riches des ions RE^{3+} , il est envisageable de diviser l'énergie absorbée en plusieurs parties et de transférer ces énergies aux ions Yb^{3+} . Et puis, Yb^{3+} émet uniquement une lumière vers 1000 nm très efficacement utilisée par des cellules solaires de Si.

Bien que les recherches actuelles démontrent que les matériaux de « down-conversion » peuvent multiplier une partie des photons absorbés, aucune étude publiée ne présente de matériau qui génère plus de photons dans l'infrarouge que les photons absorbés dans le visible (c'est-à-dire un rendement quantique externe supérieur à 100%). Avant d'utiliser la « down-conversion » pour les cellules solaires PV, il est indispensable d'avoir un matériau et une ingénierie de luminescence permettant d'obtenir des rendements quantiques élevés. La maîtrise de défauts dans le matériau, par une optimisation de processus de fabrication, est également nécessaire pour atteindre cet objectif.

Par rapport aux oxydes et aux fluorures, les sulfures ont des énergies de phonon plus basses. Par conséquent, les ions de terres-rares dans des sulfures ont généralement une efficacité d'émission plus élevée. Les sulfures co-dopés par des ions de terres-rares sont ainsi des matériaux prometteurs pour réaliser la « down-conversion » avec un rendement quantique élevé.

Ainsi, nous avons alors concentré nos efforts sur l'étude de la « down-conversion » dans les matrices de sulfures. Ces travaux de thèse visent à trouver les matériaux de « down-conversion » avec un rendement quantique externe supérieur à 100%. Le rendement quantique est le paramètre que nous privilégions dans l'étude et la sélection des matériaux

pendant cette thèse. Le mécanisme de la diminution du rendement quantique ainsi que le mécanisme de la multiplication de photons dans le processus de « down-conversion » seront au centre des discussions.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Le chapitre 1 est consacré à l'état de l'art des recherches portant sur les matériaux de « down-conversion » ainsi qu'aux techniques de caractérisation. Il a pour but de donner une vue d'ensemble sur ces matériaux.

Dans le chapitre 2, la « down-conversion » dans les verres et vitrocéramiques de chloro-sulfure $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ dopés par différents couples d'ions de terres-rares sera étudié. Notamment, la différence des propriétés luminescentes d' Yb^{3+} dans les verres de sulfure par rapport aux oxydes et aux fluorures sera discutée. Ensuite, l'utilité de sulfures comme matrice pour le « down-conversion » à l'infrarouge sera discutée.

Le chapitre 3 porte sur la « down-conversion » dans les oxysulfures de terres-rares dopés par différents couples d'ions de terres-rares. La discussion se concentrera sur l'augmentation de l'efficacité d'émission par l'optimisation de la composition des matériaux et des méthodes de synthèse.

Enfin, dans le chapitre 4, l'effort sur la sensibilisation du couple ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) dans des oxysulfures avec Ce^{3+} , avec une large bande d'absorption dans le visible, sera présenté. Une structure de « core-shell » est conçue pour réaliser le transfert d'énergie des ions Ce^{3+} dans le YAG aux ions Er^{3+} dans les oxysulfures. La synthèse de cette structure sera présentée.

Chapitre 1

Matériaux pour réaliser la « down-conversion »

1. Introduction et motivation de la recherche sur la « down-conversion »

Dans cette thèse, la « down-conversion » est considéré comme un processus de luminescence permettant de multiplier le nombre de photons.

Les luminophores sont une catégorie de matériaux fonctionnels qui peuvent convertir l'énergie sous une certaine forme (habituellement électrique, électronique ou optique) en énergie optique. Cette catégorie de matériaux est largement utilisée dans les systèmes d'éclairage et d'affichage, comme les tubes fluorescents, imagerie de rayon-X et les téléviseurs couleur. Quand on parle de la conversion d'énergie, il est toujours important de considérer l'efficacité de conversion. Il y a plusieurs définitions de l'efficacité pour les luminophores. L'efficacité radiante est définie comme le rapport de la puissance d'émission à la puissance absorbée par les luminophores de la radiation d'excitation et le rendement quantique est défini comme le rapport entre le nombre de quanta (photons) émis et le nombre de quanta (photons) absorbés. L'efficacité radiante est toujours inférieure à 100% en raison de la conservation d'énergie. Dans la plupart des cas, le rendement quantique est inférieur à 100%. Cependant, il peut être supérieur à 100% si l'énergie d'un quantum absorbé est divisée en plusieurs parts et émise par deux ou plus quanta. Si la source est l'énergie optique, la relation entre l'efficacité radiante η_r et rendement quantique η_{QY} est décrite par la formule ci-dessous :

$$\eta_r = \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{em}} \eta_{QY} \quad (\text{Equation 1.1})$$

où λ_{ex} est la longueur d'onde de la radiation incidente et λ_{em} est la longueur d'onde de l'émission.

Le processus de luminescence qui possède un rendement quantique supérieur à 100% est appelé « quantum-cutting » ou « down-conversion ». Lorsque on parle de « down-conversion », on insiste particulièrement que le processus est l'opposition du « up-conversion », processus où l'énergie d'un photon émis est l'addition de deux ou plusieurs photons absorbés, qui fut découvert par Auzel en 1966 [1]. Le processus de « down-conversion » fut prédit par Dexter en 1957 [2]. Il a proposé qu'il y ait deux

possibilités pour obtenir deux photons visibles de chaque photon ultraviolet. La première est réalisée dans un seul ion actif qui a au moins trois niveaux d'énergie. Le photon ultraviolet excite l'ion au niveau le plus haut, et ensuite l'ion relaxe radiativement au niveau intermédiaire et au niveau fondamental l'un après l'autre. Ce processus est aussi appelé cascade d'émission. La deuxième possibilité, qui a été profondément discuté par Dexter, est réalisée par un émetteur et un couple des absorbeurs. L'écart d'énergie de l'absorbeur est deux fois de celui de l'émetteur. L'absorbeur transfère l'énergie à deux émetteurs et chaque émetteur accepte la moitié de l'énergie de l'absorbeur et émet dans le visible.

L'attention des chercheurs est principalement concentrée sur les ions de terres-rares trivalents, qui possèdent de riches niveaux d'énergie $4f^n$, lorsqu'ils choisissent l'absorbeur pour la « down-conversion ». La démonstration expérimentale de la « down-conversion » a été mise en œuvre en 1974. Une cascade d'émissions a été observée pour la première fois dans certains fluorures dopés par Pr^{3+} et il a été démontré que dans $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ le rendement quantique est d'environ 140% sous excitation à 185 nm [3-5].

La recherche sur les luminophores de « down-conversion » s'est intensifiée depuis les années 1990. Ceci a été stimulé par la demande de nouvelles sources pour les tubes fluorescents. Dans les tubes fluorescents traditionnels, la source excitatrice est la radiation ultraviolet à 253,7 nm et 184,9 nm générée par la décharge de la vapeur du mercure. Cette radiation ultraviolet excite les luminophores sur la paroi du tube et les fait émettre dans le visible. Cette technique très mature et inventée avant la Deuxième Guerre mondiale présente quand même plusieurs inconvénients. Tout d'abord, le mercure n'est pas respectueux de l'environnement. Deuxièmement, il faut attendre quelques secondes pour évaporer le mercure après la mise sous tension du tube. Cela empêche l'utilisation de tubes fluorescents au mercure dans des dispositifs demandant une réponse rapide. Un remplaçant au mercure est le plasma de Xe. Ce dernier possède une efficacité de décharge de 65% qui s'approche la valeur de 75% du premier [6].

La radiation dans l'ultraviolet sous vide (UV-V), générée par le plasma de Xe est entre 147 nm et 190 nm. Sa longueur d'onde est plus courte que celle du plasma du mercure (245 nm). Si les luminophores convertissent un photon ultraviolet à un photon visible (longueur

d'onde moyenne est d'environ 500 nm), d'après l'Equation 1.1, l'efficacité radiante maximale diminuerait de 50% à 30% lorsque on remplace le plasma du mercure par le plasma de Xe. L'idée pour augmenter l'efficacité de luminescence est de convertir un photon ultraviolet à deux photons visibles par des luminophores de « down-conversion ». Ceci augmenterait le rendement quantique η_{QY} jusqu'à 200% et doublerait alors l'efficacité radiante η_r . Ainsi, les luminophores de « down-conversion » attirent récemment beaucoup d'attentions.

Un autre facteur stimulant les recherches sur les luminophores de « down-conversion » est le développement de la connaissance des niveaux d'énergie des ions de terres-rares, qui est très importante pour concevoir de nouveaux processus de « down-conversion » et pour éclairer le mécanisme de la « down-conversion ». Les premières études systématiques des niveaux d'énergie des ions de terres-rares ont été menées par l'équipe de Dieke dans les années 1950 à 1960. Ils ont mesuré les niveaux d'énergie 4f de tous les ions de lanthanides trivalents dopés dans LaCl_3 jusqu'à $40\,000\text{ cm}^{-1}$ (250 nm) [7]. Les diagrammes de niveaux d'énergie obtenus, dits diagrammes de Dieke, sont de bonnes références pour les ions de lanthanides indépendamment de la matrice hôte, parce que les niveaux 4f des lanthanides changent peu dans différents environnements.

Dû à l'absence des sources réglables intenses dans l'UV-V, pendant longtemps, aucun effort systématique n'a été fait pour étendre les diagrammes de Dieke à la région d'énergie plus élevée. Depuis les années 1990, l'utilisation de la radiation dans l'UV-V par le synchrotron a offert l'opportunité d'étudier les niveaux d'énergie plus élevés. En 2000, Wegh *et al.* ont publié les diagrammes de Dieke systématiques jusqu'à $70\,000\text{ cm}^{-1}$ (140 nm) [8]. Ce développement a donné la référence importante pour les études de la « down-conversion » de l'UV-V au visible.

Une avancée significative a été atteinte en 1999, par l'équipe de Meijerink. Ils ont démontré que la « down-conversion » de l'ultraviolet au visible peut être réalisé dans les fluorures comme $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ et $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ par le transfert d'énergie de Gd^{3+} à Eu^{3+} [9, 10]. Deux photons rouge ($\sim 590\text{ nm}$) sont émis par l'absorption de chacun photon dans l'UV-V. Un rendement quantique interne de l'ordre de 190% a été observé dans $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ après l'excitation des ions Gd aux niveaux ${}^6\text{G}_J$ autour de 200 nm. Depuis lors, on commence à plus

apprécier le rôle important du transfert d'énergie dans le processus de « down-conversion ». Jusqu'à présent, Gd^{3+} s'est trouvé dans une grande quantité de systèmes de « down-conversion » où Gd^{3+} est un élément de la matrice hôte et le transfert d'énergie se produit via Gd^{3+} . L'idée du transfert d'énergie a été également appliquée dans les systèmes contenant Pr^{3+} , qui ont permis de réaliser la « down-conversion » par la cascade d'émission pour la première fois. Parce qu'une des deux émissions créées par la cascade d'émission de Pr^{3+} est à 407 nm attribuée à la transition $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ n'est pas efficace pour l'éclairage, le transfert d'énergie de Pr^{3+} vers Eu^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Mn^{2+} et Cr^{3+} a été introduit pour convertir le photon à 407 nm en photon visible approprié.

Récemment, les recherches de « down-conversion » s'étendent à l'infrarouge pour les applications sur les cellules solaires photovoltaïques de 3^{ème} génération. En 2002, Trupke et al ont proposé que le rendement puisse être amélioré par une couche de « down-conversion » devant des cellules. D'après leur calcul, une couche de « down-conversion » idéale qui coupe chaque photon solaire de haute énergie (UV/bleu) en deux photons dans le proche infrarouge pourra augmenter la limite du rendement des cellules de 30% à 36.6% [11].

En 2005, la première démonstration expérimentale a été réalisée dans $YPO_4:Tb^{3+}, Yb^{3+}$ par Vergeer [12]. Le processus est similaire à la « down-conversion » de l'ultraviolet vers le visible : Tb^{3+} absorbe un photon bleu à 485 nm par le niveau 7F_6 et transfère l'énergie à deux ions Yb^{3+} qui émettent deux photons à 980 nm. Sans considérer la désexcitation par concentration d' Yb^{3+} , le rendement quantique interne peut atteindre 188%. Par la suite, la « down-conversion » du visible à l'infrarouge a été observé dans une grande quantité de systèmes activés par différents couples des ions de terres-rares comme $Pr^{3+}-Yb^{3+}$, $Tm^{3+}-Yb^{3+}$, $Er^{3+}-Yb^{3+}$, $Ho^{3+}-Yb^{3+}$, $Nd^{3+}-Yb^{3+}$, etc... Dans ces systèmes, Yb^{3+} est toujours choisi comme l'ion émetteur pour deux raisons. Premièrement, le diagramme de niveaux d'énergie d' Yb^{3+} se compose seulement de deux niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$. Ce diagramme simple diminue la probabilité de la désexcitation nonradiative entre les ions Yb^{3+} par eux-mêmes. Deuxièmement, l'émission unique d' Yb^{3+} se situe autour de 980 nm. Cette émission est justement au-dessus de l'énergie de bande interdite de Si et elle est donc très efficace pour des cellules solaires de Si (qui dominent actuellement le marché des cellules photovoltaïques).

La section efficace d'absorption des ions de lanthanides trivalents est relativement faible. De plus, leurs pics d'absorption sont étroits. Par conséquent, les luminophores de « down-conversion » à base de couples de RE^{3+} - Yb^{3+} ne sont pas très efficaces pour l'application sur des cellules solaires. La sensibilisation de l'absorption des luminophores de « down-conversion » devient un sujet de recherche important depuis ces deux dernières années. Plusieurs centres actifs avec une bande d'absorption large et intense dans l'UV/bleu, par exemple, Ce^{3+} et Eu^{2+} sont introduits dans les systèmes de « down-conversion ». Ceux-ci sont utilisés pour sensibiliser les couples de RE^{3+} - Yb^{3+} [13] ou dans la plupart des cas, transfèrent l'énergie directement à Yb^{3+} [14-16].

Jusqu'à présent, les recherches sur la « down-conversion » infrarouge reste encore au stade de recherche des luminophores possédant une possibilité de « down-conversion ». Souvent, cette possibilité est caractérisée par le rendement quantique interne. Le rendement quantique externe, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par le luminophores obtenu par des mesures directes, est rarement rapporté. Ceci empêche l'application pratique des luminophores de « down-conversion ». En effet, le rendement quantique mesuré est souvent beaucoup plus faible que le rendement quantique interne qui est obtenu par l'analyse théorique [17-19]. De plus, il reste plusieurs controverses sur le mécanisme du processus de « down-conversion ». Par exemple, est-ce que l'ion Pr^{3+} peut vraiment transférer l'énergie à deux ions Yb^{3+} dans les luminophores codopés par Pr^{3+}/Yb^{3+} ou il transfère seulement l'énergie à un ion Yb^{3+} et perd l'énergie restante par lui-même [20]? Est-ce que le transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Yb^{3+} est une vraie « down-conversion » ou seulement un processus lié à l'état de transfert de charge Ce^{4+} - Yb^{2+} [14]? En conclusion, beaucoup d'efforts sont encore nécessaires pour réaliser l'application pratique des luminophores de « down-conversion » pour les cellules solaires.

2. Rappel théorique de la « down-conversion »

2.1 Conception de la « down-conversion »

La « down-conversion » est le processus de photoluminescence qui multiplie le nombre de photons absorbés. La multiplication peut être généralement réalisée par trois différentes

voies comme montrées sur la Figure 1.1.

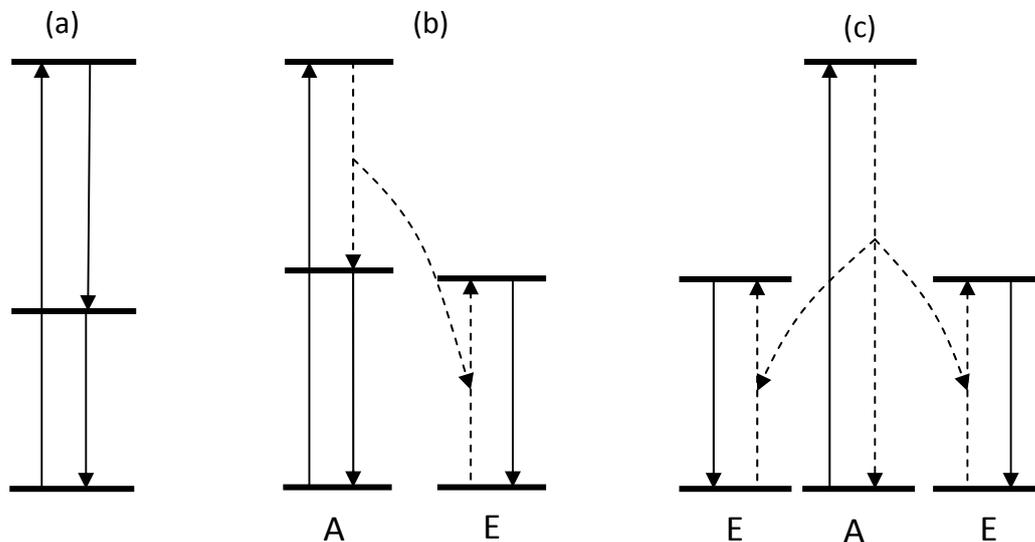


Figure 1.1 Schéma montrant les trois voies pour réaliser la multiplication du nombre de photons. Les flèches pleines représentent l'absorption ou l'émission de lumière, et les flèches en pointillé représentent la transition non-radiative.

La première voie se produit avec un seul centre luminescent possédant au moins trois niveaux d'énergie. Après être excité au plus haut niveau, ce centre luminescent relaxe d'abord au niveau intermédiaire, et ensuite au niveau fondamental. Ces relaxations radiatives par deux étapes émettent deux photons (Figure 1.1 (a)). Ce processus est également appelé une cascade d'émission.

La deuxième voie est réalisée par un couple de centres luminescents (Figure 1.1 (b)). Un centre joue le rôle de l'absorbeur et l'autre centre joue le rôle de l'émetteur. Tout d'abord, l'absorbeur qui possède trois niveaux d'énergie absorbe la lumière. Puis, il transfère une part d'énergie à l'émetteur. A la fin, les deux centres relaxent aux niveaux fondamentaux en émettant respectivement un photon. Le transfert d'énergie entre les centres est un processus nonradiatif. En raison de la conservation d'énergie, la transition de l'absorbeur et celle de l'émetteur doivent avoir la fréquence s'approchant. Ceci est connu comme une des conditions pour réaliser un transfert de l'énergie résonant.

La troisième voie est réalisée par trois centres luminescents. Parmi eux, l'un joue le rôle d'absorbeur et deux autres jouent le rôle d'émetteur. Dans ce cas, il n'y a pas de niveau intermédiaire dans l'absorbeur. Par contre, l'écart d'énergie entre les niveaux de l'absorbeur est deux fois plus grand que celui de l'émetteur. L'absorbeur transfère l'énergie absorbée simultanément aux deux émetteurs (Figure 1.1 (c)). C'est un processus du second ordre. Sa probabilité est donc plus faible par rapport au transfert résonant.

2.2 Ions de terres-rares

Le groupe des terres-rares est composé de la famille des lanthanides, qui s'étend du lanthane La ($Z = 57$) au lutétium Lu ($Z = 71$), à laquelle on ajoute le scandium Sc et l'yttrium Y du fait de leurs propriétés chimiques voisines. Ces éléments se trouvent le plus souvent sous la forme d'ions trivalents de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^N$, N étant le nombre d'électrons de la couche f. Ces ions sont connus pour leurs propriétés magnétiques et surtout pour leurs propriétés de luminescence, leur conférant de nombreuses applications en optique. L'originalité de ces ions réside dans la faible expansion radiale de leurs orbitales 4f. Celles-ci sont en effet écrantées par les couches externes 5s et 5p. Les électrons de valence sont donc très peu sensibles à l'environnement chimique et les transitions issues des niveaux d'énergie de la configuration incomplète 4f engendrent des raies intenses (traduites par des bandes d'absorption et d'émission allant de l'UV à l'infrarouge moyen).

Les spectres optiques des ions de terres-rares sont dus aux transitions entre les niveaux appartenant à la configuration fondamentale $4f^N$. Les positions de ces niveaux résultent de la combinaison de différentes interactions : interaction électrons-noyau, répulsion coulombienne entre les électrons, couplage spin-orbite et interaction avec le champ cristallin. Les levées de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet de ces perturbations ainsi que les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentées sur la figure 1.2.

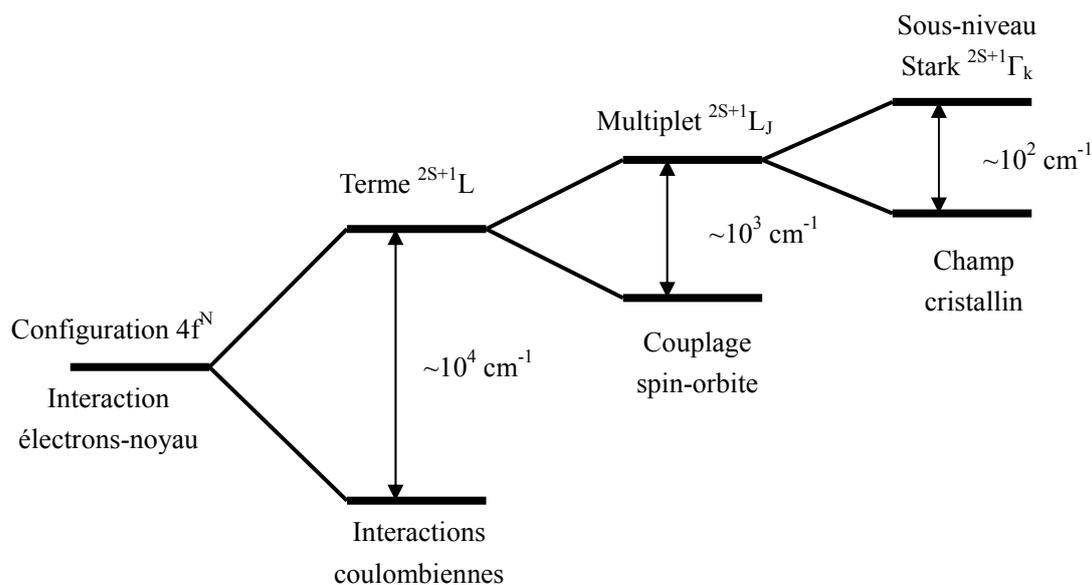


Figure 1.2 Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare suivant la nature de l'interaction.

La transition optique obéit à certaines règles de sélection. Une règle importante, dite règle de sélection de parité, mentionne que la transition entre deux états électroniques avec la même parité est interdite. Par exemple, les transitions à l'intérieur de la couche d, à l'intérieur de la couche f, et entre les couches d et s sont interdites. Alors, pourquoi des émissions et des absorptions des ions de terres rares dues aux transitions $4f$ sont fréquemment observées dans l'état solide? Van Vleck et al expliqua ce mystère déjà en 1937 : Malgré l'écrantage des couches externes, les électrons dans la couche $4f$ sont encore influencés par le champ cristallin de la matrice. Les composantes impairs du champ cristallin introduisent un peu d'états impairs dans les états $4f^n$ (pair), comme l'état $4f^{n-1}5d$ et l'état de transfert de charge. Ceci lève l'interdiction de la transition entre niveaux $4f$ dans une certaine mesure.

A base de la théorie du champ cristallin, Judd et Ofelt ont proposé une théorie pour le calcul des intensités spectroscopiques des transitions entre les niveaux $4f$ [21, 22]. Cette théorie a été plus développée par la suite et a été largement utilisée pour l'analyse quantitative des transitions $4f$ des ions de terres-rares. D'après cette théorie, le taux de transition entre les niveaux $4f$ est caractérisé par une force de transition qui est calculé par la formule ci-dessous [23]:

$$S_{cal}[(S,L)J;(S',L')J'] = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S,L)J || U^{(t)} || (S',L')J' \rangle \right|^2 \quad (\text{Equation 1.1})$$

Ici, $\langle (S,L)J |$ et $| (S',L')J' \rangle$ sont les fonctions d'onde des états initial et final, $\langle (S,L)J || U^{(t)} || (S',L')J' \rangle$ est l'élément de la matrice réduite de la transition électronique, et Ω_t sont les paramètres phénoménologiques de Judd-Ofelt. Les éléments de la matrice réduite sont virtuellement indépendants de l'environnement des ions de terres-rares. Ils sont connus et peuvent être trouvés dans des publications. Par exemple, la Référence [23] présente des données d' Er^{3+} . Les trois paramètres de Judd-Ofelt montrent l'influence de la matrice hôte sur la probabilité de transition optique, parce qu'ils contiennent implicitement l'effet des termes de champ cristallin sur la symétrie impaire.

A partir de la force de transition, on peut calculer les autres paramètres de transitions optiques, tels que la section efficace d'absorption, la durée de vie radiative et la section efficace d'émission stimulée. Voici les formules pour l'intensité de l'absorption et la durée de vie radiative (en négligeant l'effet de la transition de dipôle magnétique) [23]:

$$\int \alpha(\lambda) d\lambda [(S,L)J;(S',L')J'] = \frac{8\pi^3 \lambda e^2 N_0}{3ch(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{cal}[(S,L)J;(S',L')J'] \quad (\text{Equation 1.2})$$

$$\tau_{rad}[(S,L)J] = \left\{ \sum_{S',L',J'} \frac{64\pi^4 e^3}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{cal}[(S,L)J;(S',L')J'] \right\}^{-1} \quad (\text{Equation 1.3})$$

Normalement, l'intensité de l'absorption est facilement obtenue par les spectres d'absorption. Par l'Equation 1.2, on peut donc calculer inversement les paramètres de Judd-Ofelt dans la matrice étudiée. Puis, on peut utiliser ces paramètres pour calculer les autres paramètres de transitions optiques.

2.3 Transfert d'énergie entre les ions actifs [2, 12, 24, 25]

D'après l'histoire de développement des luminophores de « down-conversion » on peut

constater que le transfert d'énergie entre les ions actifs joue un rôle important dans le processus de « down-conversion ».

Selon la théorie de la perturbation dépendante du temps de la mécanique quantique, quand un système est sous l'effet d'une perturbation d'énergie, il ne restera plus dans un état quantique propre. Le taux de la transition aux autres états peut être calculé par la règle d'or de fermi : $(2\pi/\hbar)\left|\langle\Psi_i|\hat{H}_1|\Psi_f\rangle\right|^2\rho_E$, où \hbar est la constante de Plank, ρ_E est la densité d'état, \hat{H}_1 est l'hamiltonien de la perturbation d'énergie, Ψ_i et Ψ_f est les fonctions propres de l'état initial et l'état final.

On peut considérer que le transfert d'énergie entre deux ions actifs est un processus de la transition sous l'effet d'une perturbation d'énergie. L'état initial de ce système est $\varphi_d^*\varphi_a$, et l'état final est $\varphi_d\varphi_a^*$. Ici, φ_d et φ_a sont les états fondamentaux du donneur et de l'accepteur, et φ_d^* et φ_a^* sont les états excités des deux ions. La perturbation est l'interaction entre les deux ions qui n'existe pas quand les deux ions sont séparés. Elle peut être l'interaction de multipole électronique, ou l'interaction d'échange (si la superposition des fonctions d'onde des deux ions est notable).

Si la perturbation est l'interaction de dipôle-dipôle, on peut obtenir le taux de transfert d'énergie par la formule :

$$A_{da}(dd) = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi n^4} \frac{Q_a A_d}{R^6} \int \frac{f_d(E)F_a(E)}{E^4} dE \quad (\text{Equation 1.4})$$

D'après l'Equation 1.4, on note que le rapport entre le taux de transfert d'énergie A_{da} et le taux de relaxation radiative A_d est principalement déterminé par trois facteurs. Ils sont R la distance entre le donneur et l'accepteur, Q_a l'intégral de la section efficace d'absorption de l'accepteur (unité $\text{J} \cdot \text{cm}^2$), et $\int f_d(E)F_a(E)dE$ la superposition spectrale entre le profil du pic d'émission du donneur et le profil du pic d'absorption de l'accepteur. Afin d'augmenter l'efficacité de transfert d'énergie (ou le rapport entre A_{da} et A_d), il faut diminuer la distance R , augmenter la superposition spectrale et l'absorption de l'accepteur.

Le transfert d'énergie à base de l'interaction de dipôle-dipôle est caractérisé par la

dépendance en $1/R^6$. Cette dépendance devient $1/R^n$ ($n=8, 10, \dots$) pour l'interaction de multi-pôle du plus haut ordre. Pour le transfert d'énergie à base de l'interaction d'échange, la dépendance de distance entre les ions est exponentielle, ce qui implique que l'interaction d'échange s'affaiblit beaucoup plus rapidement que l'interaction multi-pôle avec l'augmentation de la distance. Normalement, quand la distance est longue (quelques nanomètres), le transfert à base de l'interaction de dipôle-dipôle prédomine.

Les transferts d'énergie mentionnés ci-dessus sont tous liés à la superposition spectrale entre le profil du pic d'émission du donneur et le profil du pic d'absorption de l'accepteur. Ceci stipule que l'énergie donnée par un seul donneur doit être égale à celle absorbée par un seul accepteur ce qui constitue une condition du transfert d'énergie résonant. En plus, le transfert d'énergie du plus haut ordre peut également se produire. Dans ce cas, l'énergie donnée par un seul donneur est deux (ou plusieurs) fois de l'énergie absorbée par un seul accepteur. L'énergie est transférée d'un donneur à deux (ou plus) accepteurs simultanément. La conservation d'énergie de ce processus s'exprime par le fait que le taux de transfert d'énergie est proportionnel à la superposition spectrale entre le profil du pic d'émission du donneur et la convolution du pic d'absorption des deux accepteurs. Le transfert d'énergie du second ordre peut être réalisé par deux voies : le transfert coopératif et le transfert accumulé. La dépendance en distance des deux processus est respectivement $1/R_{da_1}^6 R_{da_2}^6$ et $1/R_{da_1}^6 R_{a_1 a_2}^6$, où R_{ij} est la distance entre l'ion i et l'ion j , et d indique le donneur, a_1 et a_2 indiquent les accepteur. On note que la dépendance en distance du transfert d'énergie du second ordre est plus forte que celle du transfert résonant. Ceci indique que le taux de transfert d'énergie du premier est plus faible que celui du dernier.

2.4 Désexcitation non-radiative

La désexcitation non-radiative est une voie par laquelle les centres luminescents excités se relaxent vers l'état fondamental sans émettre une lumière. La désexcitation non-radiative diminue donc l'efficacité de luminescence des centres luminescents. Ce processus est nuisible pour la « down-conversion » dont l'objectif est d'obtenir un rendement quantique supérieur à

100%.

Pour les ions de terres-rares, la désexcitation non-radiative se passe principalement par trois voies. La première est la relaxation multiphonon, où les ions se désexcitent en dissipant l'énergie vers le réseau par la création de phonons. Pour les transitions entre les niveaux 4f des ions de terres-rares, la dépendance en température du taux non-radiatif est

$$W(T) = W(0)(n+1)^p$$

$$n = [\exp(\hbar\omega / kT) - 1]^{-1} \quad (\text{Equation 1.5})$$

où $\hbar\omega$ est l'énergie de phonon, n est le nombre de phonon en équilibre thermique à T , et l'indice $p = \Delta E / \hbar\omega$, ΔE est l'écart d'énergie entre les niveaux concernés [25]. Le taux non-radiatif à 0 K $W(0)$ est

$$W(0) = \beta \exp[-(p-2)\alpha\hbar\omega_{\max}] \quad (\text{Equation 1.6})$$

Les paramètres β et $\alpha\hbar\omega_{\max}$ sont approximativement constants pour les transitions 4f des ions de terres-rares dans différentes matrices. La variation des paramètres est moins d'un ordre de grandeur. β est d'environ $2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha\hbar\omega_{\max}$ est d'environ 3,4 [26]. Compte tenu du fait que le taux radiatif des transitions 4f des ions de terres-rares est d'environ 10^3 s^{-1} , la règle empirique dit que le taux non-radiatif sera comparable avec le taux radiatif quand l'écart d'énergie est moins de cinq fois l'énergie de phonons la plus élevée de la matrice. En plus, l'Equation 1.6 indique que la probabilité de la relaxation multiphonon est plus faible dans une matrice à basse énergie de phonon, parce que la désexcitation d'un niveau vers un autre fera appel à plus de phonons.

La deuxième voie de désexcitation est le transfert d'énergie vers des centres de désexcitation. Il existe plusieurs types de centres de désexcitation. Certains ions de métaux de transition, comme Fe, Co et Cu, jouent les rôles de centres de désexcitation dès que la concentration dépasse quelques ppm. L'énergie absorbée est émise dans l'infrarouge moyen ou convertie en énergie thermique [27]. Les ions de terres-rares peuvent également être les centres de désexcitation. Par exemple, la présence de Tm^{3+} et Er^{3+} peuvent dissiper l'énergie d' Yb^{3+} par la « up-conversion » et diminuer l'émission d' Yb^{3+} [28]. De plus, les surfaces peuvent désexciter la luminescence à cause de la grande quantité d'états de surface [29]. Ceci conduit normalement à une luminescence relativement faible dans les nano-luminophores en

raison de leur grande surface spécifique [30]. Les centres de désexcitation peuvent aussi être les agrégats des ions actifs. Dans les luminophores avec une concentration élevée des ions actifs, la désexcitation se produit par un transfert d'énergie assisté par des phonons entre deux ions actifs proches [26]. Il faut noter que le transfert d'énergie vers des centres de désexcitation est favorisé par la migration d'énergie parmi les ions actifs, c'est-à-dire le transfert résonant entre deux ions actifs identiques. Par conséquent, la désexcitation par les centres de désexcitation est favorisée dans les luminophores avec une concentration élevée d'ions actifs.

La troisième voie de la désexcitation est la relaxation croisée entre les ions actifs. Un ion excité peut relaxer au niveau plus bas en transférant l'énergie à un ion au niveau fondamental, si les écarts d'énergie du premier ion et du deuxième ion sont très proches. Ce processus ressemble à celui décrit dans la Figure 1.1 (b), mais il se produit ici entre deux ions identiques. Ce processus désexcite donc la luminescence du niveau initial du premier ion. Par exemple, la luminescence du niveau ${}^4S_{3/2}$ d' Er^{3+} peut être désexcitée par la relaxation croisée $\text{Er}^{3+}({}^4S_{3/2}) + \text{Er}^{3+}({}^4I_{15/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}({}^4I_{9/2}) + \text{Er}^{3+}({}^4I_{13/2})$ parce que l'écart d'énergie entre ${}^4S_{3/2}$ et ${}^4I_{9/2}$ est presque égal à celui entre ${}^4I_{15/2}$ et ${}^4I_{13/2}$.

La relaxation multiphonon est indépendante de la concentration des ions actifs, tandis que les deux dernières voies de désexcitation sont favorisées dans un luminophore avec une concentration élevée des ions actifs. Ce phénomène est normalement appelé « extinction par concentration », ce qui limite la concentration des ions actifs dans les luminophores.

3. Matériaux de « down-conversion » de l'UV-V au visible

3.1 « down- conversion » par cascade d'émissions des ions Pr^{3+}

La cascade d'émissions de Pr^{3+} est la première « down-conversion » observé expérimental. Le mécanisme de ce processus est schématisé sur la Figure 1.3. Après l'excitation de Pr^{3+} dans l'état $4f5d$ par une radiation dans l'UV-V, l'état 1S_0 sera peuplé par la relaxation multiphonon de l'état $4f5d$. Pendant la relaxation de l'état 1S_0 à l'état fondamental, la cascade d'émission se produit via une transition à deux étapes entre les états $4f$: ${}^1S_0 \rightarrow {}^1I_6$ (3P_J) tout d'abord et ${}^3P_J \rightarrow ({}^3F_J, {}^3H_J)$ par la suite. La première étape génère l'émission autour de

400 nm et la deuxième génère l'émission entre 480-700 nm.

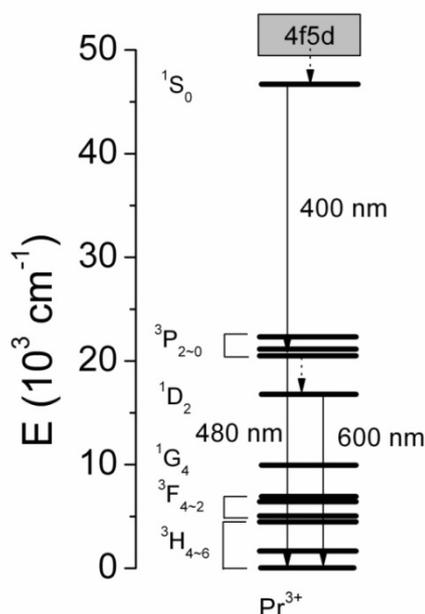


Figure 1.3

Le diagramme de niveaux d'énergie de Pr^{3+} schématisant le mécanisme de la cascade d'émissions de Pr^{3+} sous excitation dans l'UV-V. Les flèches pleines indiquent des émissions de la lumière, et les flèches en pointillé indiquent la relaxation multiphonon.

La cascade d'émissions de Pr^{3+} de l'UV-V au visible n'est pas toujours observée. La première recherche sur ce sujet a été effectuée avec des matrices hôtes comme CaF_2 et BaF_2 , dans lesquels le niveau $4f5d$ est en-dessous du niveau 1S_0 en raison d'un champ cristallin fort. Dans ce cas, la cascade d'émissions à partir du niveau 1S_0 n'est pas obtenue. Au lieu de cela, les bandes d'émission larges dues à la transition $4f5d \rightarrow 4f^2$ ont été observées [4]. Pour que le niveau $4f5d$ soit au-dessus du niveau 1S_0 , deux conditions doivent être satisfaites : l'électronégativité des anions doit être élevée et le champ cristallin doit être faible. Ainsi, la plupart des matrices dans lesquelles la cascade d'émissions de Pr^{3+} est observée sont des fluorures, comme YF_3 , BaMgF_4 , KMgF_3 , NaMgF_3 , SrAlF_5 , LiSrAlF_6 et NaYF_4 [3-5, 31-36]. Mais elle est également observée dans certaines oxydes avec un faible champ cristallin, comme $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, BaSO_4 [37, 38] etc...

Théoriquement, la cascade d'émissions de Pr^{3+} conduit à un rendement quantique supérieur à 100%. Mais cette valeur n'est pas facile à atteindre expérimentalement. Normalement, les émissions dues à la transition $^3P_J \rightarrow (^3F_J, ^3H_J)$ ne sont pas aussi efficaces que celles dues à la transition $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$. La grande quantité de niveaux d'énergie entre 3P_J et 3H_J favorise la désexcitation de luminescence entre les deux niveaux. Par exemple, dans

$\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ qui présente des émissions efficaces de la première étape de la cascade, l'émission du niveau $^3\text{P}_J$ n'est pas observée [39]. Ceci est attribué à la relaxation multiphonon du niveau $^3\text{P}_J$ au niveau $^1\text{D}_2$ en raison de l'énergie de phonon élevée de la matrice hôte (1400 cm^{-1}). De plus, quand la concentration de Pr^{3+} est élevée ($\sim >1\%$), la relaxation croisée désexcite en outre la luminescence du niveau $^3\text{P}_J$ et du niveau $^1\text{D}_2$.

En plus de la faible efficacité d'émission du niveau $^3\text{P}_J$, il y a un autre inconvénient intrinsèque qui empêche l'application des luminophores de « down-conversion » dopés seulement par Pr^{3+} : Bien que l'efficacité de l'émission $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ ($^3\text{P}_J$) ($\sim 400 \text{ nm}$) soit élevée, son utilité pour l'éclairage est très faible dans le cas de tube fluorescent. Une solution prometteuse est le codopage avec un autre ion actif qui peut convertir l'émission à 400 nm en émission plus utile. Afin de réaliser le transfert d'énergie, il faut que certains pics d'absorption des ions codopés superposent aux pics d'émission de Pr^{3+} , notamment le pic à 400 nm . Plusieurs combinaisons ont été recherchées, comme $\text{Pr}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ [40], $\text{Pr}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ [41], $\text{Pr}^{3+}-\text{Mn}^{3+}$ [42] et $\text{Pr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ [43]. Un transfert d'énergie efficace a été observé dans les couples $\text{Pr}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Pr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ dû à la bonne superposition entre leurs bandes d'absorption des ions codopés et les pics d'émission de Pr^{3+} . Un rendement quantique interne calculé jusqu'à $\sim 150\%$ est proposé avec ces deux couples d'ions. Malheureusement, certaines voies de relaxation inefficace, l'absorption de l'état de transfert de charge dans l'UV-V par exemple [43] sont en concurrence avec la cascade d'émissions, conduisant à un rendement quantique toujours inférieur à 100% .

3.2 « Down-conversion » dans des luminophores contenant Gd^{3+}

Bien que la cascade d'émissions existe dans les luminophores dopés seulement par Gd^{3+} , ils ne sont pas très utiles parce qu'un des deux photons créés par ce processus se situe dans l'ultraviolet ($\sim 313 \text{ nm}$) [44]. La « down-conversion » plus prometteur est observé dans les luminophores contenant le couple (Gd^{3+} , Eu^{3+}). La Figure 1.4 schématise le mécanisme de la « down-conversion » par le transfert d'énergie entre Gd^{3+} et Eu^{3+} : après excitation de Gd^{3+} au niveau $^6\text{G}_J$, une relaxation croisée se passe (Figure 1.4 étape 1). Ceci conduit à la désexcitation de Gd^{3+} au niveau $^6\text{P}_J$ et l'excitation d'un ion Eu^{3+} du niveau fondamental au

niveau 5D_0 . Ce dernier émet un photon dans le rouge dû à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Par la suite, Gd^{3+} au niveau 6P_J transfère l'énergie à un autre ion Eu^{3+} (Figure 1.4 étape 2). Eu^{3+} est excité au niveau 5H_J . Il relaxe rapidement au niveau 5D_3 à l'aide des phonons de la matrice. Un deuxième photon est émis dû à la transition $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$. Ainsi, le photon absorbé dans l'UV-V est divisé en deux photons dans le rouge.

Les fluorures possèdent une bande interdite large et leur énergie de phonon est faible. Ils sont les matrices hôtes idéales pour la « down-conversion » de l'UV-V au visible. Un transfert d'énergie efficace entre le couple (Gd^{3+} , Eu^{3+}) est principalement trouvé dans les fluorures $nMF-mGdF_3$ (M =métal alcalin) [10, 45, 46] et xAf_2-yGdF_3 (A =alcalino-terreux) [47]. Les recherches dans les matrices d'oxyde ont été aussi mises en œuvre. Les résultats révèlent que la large bande de transfert de charge de $Eu^{3+}-O^{2-}$ se situe autour de 230 nm, qui superpose au pic d'absorption 6G_J de Gd^{3+} [48, 49]. Ceci rend les matrices d'oxyde inappropriées pour la « down-conversion ».

Il faut noter que le rendement quantique externe du système $Gd^{3+}-Eu^{3+}$ est différent de celui déterminé par l'efficacité de transfert d'énergie entre Gd^{3+} et Eu^{3+} (ou rendement quantique interne). Par exemple, le rendement quantique externe dans $LiGdF_4:Eu^{3+}$ mesuré par Feldmann et al. est égale à 32%, avec un rendement quantique interne pouvant atteindre 195% [50]. Cette différence très importante résulte de la négligence des processus non-radiatifs dans le calcul du rendement quantique interne. En effet, une grande quantité de photons dans l'UV-V est absorbée par les défauts ou impuretés dans la matrice hôte et à la fin est désexcitée nonradiativement [50]. L'amélioration de la qualité du matériau est essentielle pour obtenir un rendement quantique supérieur à 100%.

Différente de celle de Pr^{3+} , l'absorption de Gd^{3+} dans l'UV-V est réalisée par la transition interdite $4f \ ^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_J$ dont le pic d'absorption est étroit et faible. La sensibilisation de Gd^{3+} par un centre actif qui possède une absorption importante et une superposition spectrale avec le pic d'absorption 6G_J de Gd^{3+} est donc nécessaire pour l'application pratique. Il a été tenté d'utiliser la transition $4f \rightarrow 5d$ de Pr^{3+} [51], Tm^{3+} [52], Nd^{3+} [53] et Tb^{3+} [54] pour sensibiliser les ions Gd^{3+} . L'ajout des sensibilisateurs conduit à la coexistence de trois types de centres actifs dans la matrice. Par conséquent, le transfert d'énergie devient très compliqué et

malheureusement certains processus inattendus se produisent, ce qui diminue l'efficacité de la « down-conversion ». Par exemple, Tm^{3+} peut sensibiliser Gd^{3+} dans l'UV-V, mais il désexcite en même temps la luminescence dans le visible par la relaxation croisée de Gd^{3+} à Tm^{3+} [52]. L'autre exemple est Pr^{3+} . La coexistence de Pr^{3+} et Eu^{3+} dans les fluorures conduit au transfert de charges entre métal-métal (Pr^{4+} - Eu^{3+}) qui désexcite l'énergie de Pr^{3+} [55]. La sensibilisation de Gd^{3+} par Pr^{3+} ne peut pas être réalisée. Plus d'efforts doivent être faits pour mieux contrôler le transfert d'énergie avant une sensibilisation efficace de Gd^{3+} .

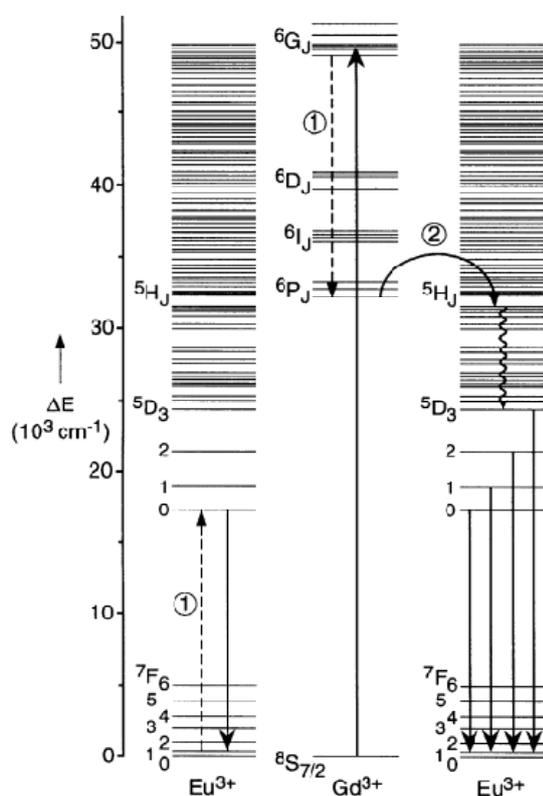


Figure 1.4

Le diagramme de niveaux d'énergie de Gd^{3+} et Eu^{3+} , schématisant le mécanisme de « down-conversion » par un transfert d'énergie en deux étapes après l'excitation de Gd^{3+} au niveau $6G_J$ [9].

4. Matériaux de « down-conversion » du visible au proche infrarouge

4.1 « Down-conversion » dans des luminophores codopés RE^{3+} (terres-rares)- Yb^{3+}

4.1.1 Tb^{3+} - Yb^{3+}

La « down-conversion » du visible au proche infrarouge a été pour la première fois observé dans $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ par Vergeer et al [12]. En excitant Tb^{3+} au niveau $5D_4$ par une

lumière bleue à 489 nm, l'émission d' Yb^{3+} à 1000 nm est observée, ce qui indique un transfert d'énergie de Tb^{3+} à Yb^{3+} . Par l'analyse du comportement du déclin du niveau $^5\text{D}_4$ de Tb^{3+} , Vergeer et al confirmèrent que le transfert d'énergie entre Tb^{3+} et Yb^{3+} est un transfert coopératif, mais non un transfert résonant. Si l'on examine le diagramme de niveaux d'énergie de Tb^{3+} et Yb^{3+} , on note que l'écart d'énergie entre le niveau $^5\text{D}_4$ et les niveaux en bas ne concordent pas avec l'écart entre les niveaux $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} . Ceci empêche donc le transfert résonant. D'autre part, l'écart entre $^5\text{D}_4$ et $^7\text{F}_6$ (niveau fondamental) de Tb^{3+} est deux fois plus grand que celui entre $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} . Ceci permet de transférer simultanément l'énergie de Tb^{3+} à deux Yb^{3+} . La probabilité du transfert coopératif est beaucoup plus faible que le transfert résonant. Ainsi, une concentration importante d' Yb^{3+} est nécessaire pour un transfert efficace. Dans YPO_4 , quand le rapport $\text{Yb}/(\text{Yb}+\text{Y})$ est de 99 mol%, une efficacité de transfert d'énergie jusqu'à 88% peut être obtenue.

Jusqu'à présent, la « down-conversion » par le couple ($\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) a été observé dans différentes matrices telles que phosphate [12], borate [56, 57], oxychlorure [58], vitrocéramique d'oxyfluorure [18, 59] etc... Par rapport à la « down-conversion » de l'UV-V au visible, le choix de matrice est plus large pour la « down-conversion » de ($\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) pour deux raisons. Premièrement, la « down-conversion » de ($\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) utilise les photons dans le visible où l'absorption due à la matrice (les oxydes et les fluorures) n'est pas importante. Deuxièmement, les écarts d'énergie de Tb^{3+} et Yb^{3+} mis en jeu sont relativement larges et par conséquent la relaxation multiphonon n'est pas importante. Ceci permet d'observer la « down-conversion » de ($\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) dans des matrices même avec une haute énergie de phonon comme le phosphate (1200 cm^{-1}) et le borate (1400 cm^{-1}) [57].

Remarquablement, les vitrocéramiques ont été utilisées comme des matrices hôtes pour augmenter l'efficacité du transfert d'énergie de la « down-conversion » entre Tb^{3+} et Yb^{3+} . Normalement, la formation des cristaux avec une basse énergie de phonon dans la matrice vitreuse peut significativement augmenter l'efficacité des émissions. Il a été démontré que la formation de BaF_2 dans les verres d'oxyfluorure [18] et la formation de HfO_2 dans les verres $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ [60] ont effectivement augmenté les émissions infrarouges comme attendu. Compte tenu du fait que l'influence de l'énergie de phonon sur la « down-conversion » entre

Tb^{3+} et Yb^{3+} n'est pas importante, l'augmentation de l'efficacité dans les vitrocéramiques est attribué à l'insertion des Tb^{3+} et Yb^{3+} dans les cristaux ce qui augmente la concentration locale et donc l'efficacité de transfert d'énergie.

4.1.2 Pr^{3+} - Yb^{3+}

Deux ans après la découverte de la « down-conversion » du visible au proche infrarouge entre Tb^{3+} - Yb^{3+} , Zhang et al trouvèrent un autre couple pour réaliser la même fonction [61]: le couple (Pr^{3+} , Yb^{3+}). De plus, en comparant l'efficacité du transfert d'énergie du couple (Pr^{3+} , Yb^{3+}) et du couple (Tb^{3+} , Yb^{3+}) dans la même matrice $GdAl_3(BO_3)_4$, ils ont révélé que le premier couple est plus efficace. Une efficacité de 65% peut être obtenue avec une concentration d' Yb^{3+} de 2 mol% pour le couple (Pr^{3+} , Yb^{3+}). Pour (Tb^{3+} , Yb^{3+}), 10 mol% d' Yb^{3+} est nécessaire pour obtenir la même efficacité. D'après ces auteurs, l'écart d'énergie entre le niveau 3P_0 et le niveau fondamental de Pr^{3+} est environ deux fois plus large que celui entre les niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ d' Yb^{3+} . Comme le couple (Tb^{3+} , Yb^{3+}), l'énergie de Pr^{3+} au niveau 3P_0 peut être simultanément transférée à deux ions Yb^{3+} proches (Figure 1.5 (a)).

Un transfert d'énergie efficace entre Pr^{3+} et Yb^{3+} a été également observé dans SrF_2 par l'équipe de Meijerink [62]. Ils ont trouvé qu'une efficacité de transfert de 77% et de 99% peut être obtenue dans les échantillons dopés par 5 mol% et 17 mol% d' Yb^{3+} respectivement. En outre, en comparant l'intensité intégrale d'émission des échantillons avant et après le codopage d' Yb^{3+} , qui est proportionnelle au nombre de photons émis, ils ont démontré que dans SrF_2 : Pr^{3+} (0,1 mol%), Yb^{3+} (5 mol%), le nombre de photons émis est 1,4 fois de celui émis dans SrF_2 : Pr^{3+} , ce qui offre une évidence plus convaincante de la multiplication des photons via la « down-conversion » entre Pr^{3+} et Yb^{3+} . Afin d'expliquer l'efficacité du transfert d'énergie plus élevée que celle entre Tb^{3+} et Yb^{3+} , ils ont proposé que le transfert d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} soit résonant qui se passe à l'aide du niveau intermédiaire 1G_4 de Pr^{3+} : Tout d'abord, une relaxation croisée $Pr^{3+}(^3P_0)+Yb^{3+}(^2F_{7/2})\rightarrow Pr^{3+}(^1G_4)+Yb^{3+}(^2F_{5/2})$ transfère la moitié de l'énergie de $Pr^{3+}(^3P_0)$ à un ion Yb^{3+} à côté. Puis, l'ion Pr^{3+} relaxé au niveau 1G_4 transfère son énergie à l'autre ion Yb^{3+} . Enfin, deux ions Yb^{3+} sont désexcités en émettant deux photons à 1000 nm. Cette hypothèse a en outre été soutenue par leur calcul de

Judd-Ofelt qui a démontré que dans LiYF_4 , la probabilité du transfert résonant est beaucoup plus élevé (~ 50 fois) que celle du transfert coopératif [63].

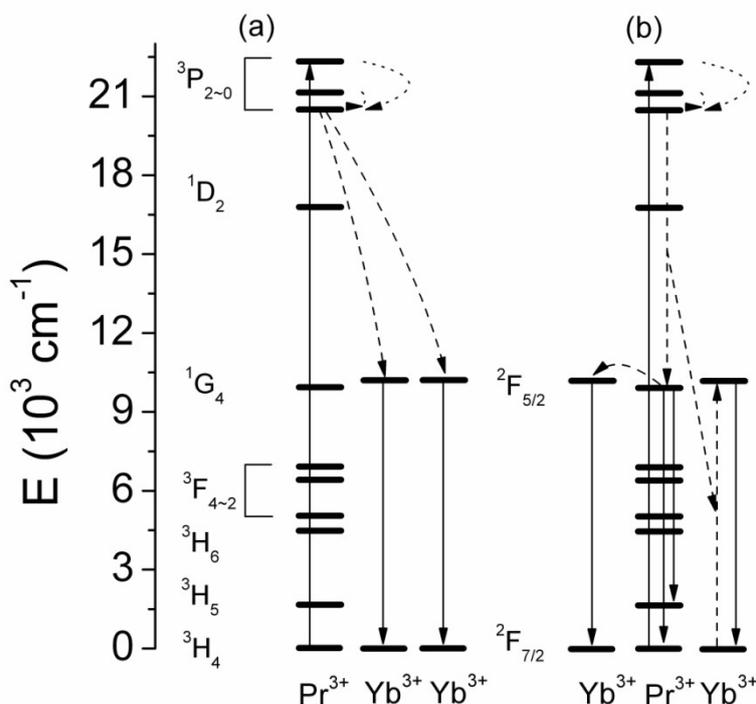


Figure 1.5 Deux mécanismes de la « down-conversion » entre Pr^{3+} et Yb^{3+} , (a) par transfert d'énergie coopératif et (b) par transfert d'énergie résonant.

Grâce au transfert d'énergie efficace entre Pr^{3+} et Yb^{3+} , les luminophores codopés par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sont considérés comme des matériaux de « down-conversion » infrarouge qui sont prometteurs pour améliorer le rendement des cellules solaires photovoltaïques. Zhou et al ont étudié l'effet de cette « down-conversion » sur les cellules solaires de silicium [64]. Ils ont placé une plaque de vitrocéramique qui contient des cristaux CaF_2 dopés par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sur une cellule solaire de silicium et ont étudié le changement du rendement de la cellule. D'après l'efficacité du transfert d'énergie calculée, le rendement quantique interne de la plaque s'élève à 158%. Malheureusement, aucune augmentation du rendement de la cellule n'a été observée avec cette plaque de « down-conversion ». Ceci est dû, d'une part, à la structure géométrique

de la plaque sans optimisation qui conduit à la perte de la lumière incidente et de la lumière émise. D'autre part, le rendement quantique externe de la plaque pourrait être bien plus faible que 158%.

Récemment, deux études portant sur le rendement quantique externe du processus de « down-conversion » en utilisant une sphère intégrante dans des oxyfluorures codopée par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ont conduit à la même conclusion : le rendement quantique externe mesuré par la sphère intégrante est beaucoup plus faible que le rendement quantique interne calculé à partir de l'efficacité du transfert d'énergie [17, 19]. Par exemple, le rendement quantique interne de $40\text{SiO}_2\text{-}30\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}18\text{Na}_2\text{O}\text{-}11\text{LaF}_3\text{-}0,5\text{PrF}_3\text{-}0,5\text{YbF}_3$ est égale à 137% et le rendement quantique externe est seulement de 17% dont 5% est dû à l'émission visible de Pr^{3+} et 12% est dû à l'émission d' Yb^{3+} [19]. Visiblement, les voies de désexcitation non-radiative prédominent dans ce processus de « down-conversion », ce qui conduit à une diminution importante du rendement quantique. Les désexcitations non-radiatives peuvent se produire pendant l'absorption de la lumière par Pr^{3+} , indiqué par le rendement quantique faible de l'échantillon dopé seulement par Pr^{3+} [19], ou pendant l'émission de la lumière par Yb^{3+} confirmé par la diminution de la durée de vie d' Yb^{3+} [65]. Une récente étude a démontré que le codopage d' Yb^{3+} conduit à l'augmentation d'émission du niveau $^1\text{G}_4$ de Pr^{3+} [20]. Ce résultat indique que la deuxième étape de « down-conversion » comme proposée par l'équipe de Meijerink (Figure 1.5 (b)) n'est pas si efficace. Au lieu de transférer l'énergie à Yb^{3+} , Pr^{3+} au niveau $^1\text{G}_4$ désexcite l'énergie en émettant par lui-même ou en relaxant non-radiativement. Ainsi, la validité de la « down-conversion » par le codopage $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ pour l'application aux cellules solaires doit être vérifiée.

4.1.3 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$

Grâce au bon transfert d'énergie résonant entre le niveau $^2\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} et le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ d' Er^{3+} , le couple ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) est bien connu pour sa propriété de « up-conversion » de l'infrarouge au visible [1, 66]. Ainsi, on peut naturellement imaginer qu'en inversant le processus de « up-conversion » d' Yb^{3+} à Er^{3+} on obtient la « down-conversion » d' Er^{3+} à Yb^{3+} . Le processus de « down-conversion » espéré est montré sur la Figure 1.6. Après l'excitation

des Er^{3+} au niveau ${}^4\text{F}_{7/2}$ (~ 488 nm), le transfert d'énergie peut se réaliser en deux étapes. Dans la première étape, le transfert d'énergie du niveau ${}^4\text{F}_{7/2}$ d' Er^{3+} (${}^4\text{I}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) à Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$) avec le peuplement du niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$. Dans la deuxième étape, le transfert d'énergie à un deuxième ion Yb^{3+} se passe du niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ d' Er^{3+} et il est également possible que les ions Er^{3+} émettent un photon autour de 1000 nm à partir du niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$. Afin de réaliser ce processus de « down conversion », il faut empêcher la relaxation multiphonon du niveau ${}^4\text{F}_{7/2}$ au niveau ${}^2\text{H}_{11/2}$. L'écart d'énergie entre les deux niveaux est d'environ 1300 cm^{-1} . Compte tenu de la règle empirique de 5-phonons mentionné dans la Section 2.4, l'énergie de phonon de la matrice hôte doit être moins que 260 cm^{-1} pour empêcher la relaxation multiphonon.

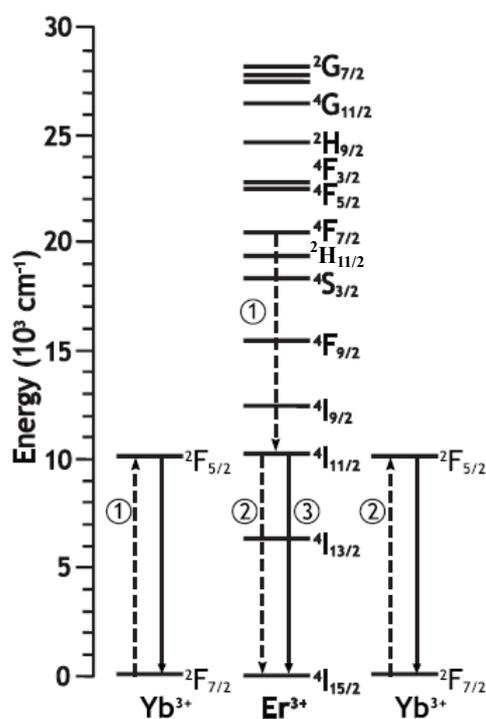


Figure 1.6
Diagrammes de niveaux d'énergie d' Er^{3+} et d' Yb^{3+} montrant le mécanisme possible de « down-conversion » [67].

Plusieurs matrices avec une basse énergie de phonon ont été testées, comme NaYF_4 ($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$) [67], KPb_2Cl_5 ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$) [68] et $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9$ ($\sim 180 \text{ cm}^{-1}$) [69]. Les résultats ont démontré que la relaxation multiphonon de ${}^4\text{F}_{7/2}$ à ${}^2\text{H}_{11/2}$ peut être totalement empêchée dans $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9$ et le processus de « down-conversion » montré sur la Figure 1.6 peut être réalisé très efficacement. Par contre, dans les deux autres matrices, la majorité des ions Er^{3+} relaxent rapidement au niveau ${}^2\text{H}_{11/2}$ et puis au niveau ${}^4\text{S}_{3/2}$. Dans ce cas, l'énergie d' Er^{3+} au niveau ${}^4\text{S}_{3/2}$

n'est pas suffisante pour produire deux photons à 1000 nm. A la place, un photon à 1000 nm et un photon à 1550 nm sont créés. Ce processus n'est pas efficace dû au décalage entre l'énergie absorbée et l'énergie émise [67, 68].

En plus du processus décrit dans la Figure 1.6, d'autres processus de « down-conversion » ont été découverts dans le système de Er^{3+} - Yb^{3+} . Après l'excitation des Er^{3+} au niveau ${}^4\text{G}_{11/2}$ (~ 380 nm), la relaxation croisée entre $\text{Er}^{3+}({}^4\text{G}_{11/2})$ et $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2})$ peuple le niveau ${}^4\text{F}_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} et le niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} . Ceci conduit à l'émission d' Yb^{3+} et augmente l'émission d' Er^{3+} à 660 nm [67, 70]. Un autre processus est la relaxation croisée entre les ions Er^{3+} : $\text{Er}^{3+}({}^4\text{S}_{3/2}/{}^2\text{H}_{11/2}) + \text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{15/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{9/2}) + \text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{13/2})$. Er^{3+} au niveau ${}^4\text{I}_{9/2}$ relaxe en suite au niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ / ${}^4\text{I}_{13/2}$ ou transfère l'énergie à Yb^{3+} , ce qui produit des photons dans l'infrarouge [71]. Cette relaxation croisée est bien connue comme une des raisons de la désexcitation de l'émission verte d' Er^{3+} . Mais maintenant, elle est potentiellement utile pour augmenter le rendement des cellules solaires de germanium [72].

4.1.4 Ho^{3+} - Yb^{3+}

Depuis 2011, l'équipe de Zhang a mis en œuvre une étude de la luminescence d' Ho^{3+} pour développer des nouveaux systèmes de « down-conversion » infrarouge. D'après leur étude dans $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, il y a deux processus de « down-conversion » prédominants dans le système Ho^{3+} - Yb^{3+} [73, 74] (Figure 1.7 (a)). Le premier est le transfert d'énergie coopératif après l'excitation d' Ho^{3+} au niveau ${}^5\text{F}_J$ ($J=1, 2, 3$). L'énergie du niveau ${}^5\text{F}_3/{}^5\text{S}_2$ d' Ho^{3+} est environ deux fois plus grande que celle du niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} . Comme Tb^{3+} , il est possible que $\text{Ho}^{3+}({}^5\text{F}_3/{}^3\text{K}_8)$ transfère simultanément l'énergie à deux ions Yb^{3+} . Cette hypothèse s'appuie sur le fait que la durée de vie du niveau ${}^5\text{F}_3/{}^3\text{K}_8$ diminue légèrement après le codopage d' Yb^{3+} . Ceci indique également que ce processus n'est pas efficace. Le deuxième processus de « down conversion » est la relaxation croisée $\text{Ho}^{3+}({}^5\text{S}_2/{}^5\text{F}_4) + \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow \text{Ho}^{3+}({}^5\text{I}_6) + \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2})$, suivie par la relaxation de $\text{Ho}^{3+}({}^5\text{I}_6)$ et $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2})$ aux niveaux fondamentaux, émettant un photon à 985 nm et un photon à 1180 nm. L'émission maximale de l'ion Yb^{3+} est obtenue quand la concentration d' Yb^{3+} est de 10%, avec une efficacité de transfert d'énergie de 82%, indiquant un rendement quantique interne de 182% [74].

D'autres résultats dans ce domaine ont démontré l'existence d'une cascade d'émissions dans les luminophores dopés seulement par Ho^{3+} qui peut diviser un photon UV/visible en plusieurs photons dans le proche infrarouge [75-77] (Figure 1.7 (b)). En excitant Ho^{3+} au niveau $^3\text{G}_3$ (287 nm), trois photons dans l'infrarouge sont créés à l'aide de deux niveaux intermédiaire $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4$ et $^5\text{I}_6$. L'autre cascade d'émissions se passe après l'excitation de l' Ho^{3+} au niveau $^5\text{F}_J$ ($J=1, 2, 3$). Ho^{3+} relaxe d'abord au niveau $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4$ à l'aide des phonons. Puis, il relaxe au niveau $^5\text{I}_6$ en émettant un photon à 1013 nm. Enfin, il revient au niveau fondamental en émettant un autre photon à 1180 nm. L'efficacité de la cascade d'émissions est contrôlée par le rapport de branchement des niveaux concernés, qui peut être déterminé par la théorie de Judd-Ofelt. L'efficacité de la cascade d'émissions générant trois photons est de 124% [75] et l'efficacité de la cascade d'émissions générant deux photons est de 110% [77]. Il faut noter que le spectre solaire ne s'étend pas au-delà de 300 nm et la cascade d'émissions par excitation à 287 nm est donc inutile pour des cellules solaires. Cependant, l'introduction de la cascade d'émissions dans la recherche de « down-conversion » du visible à l'infrarouge est inspirante.

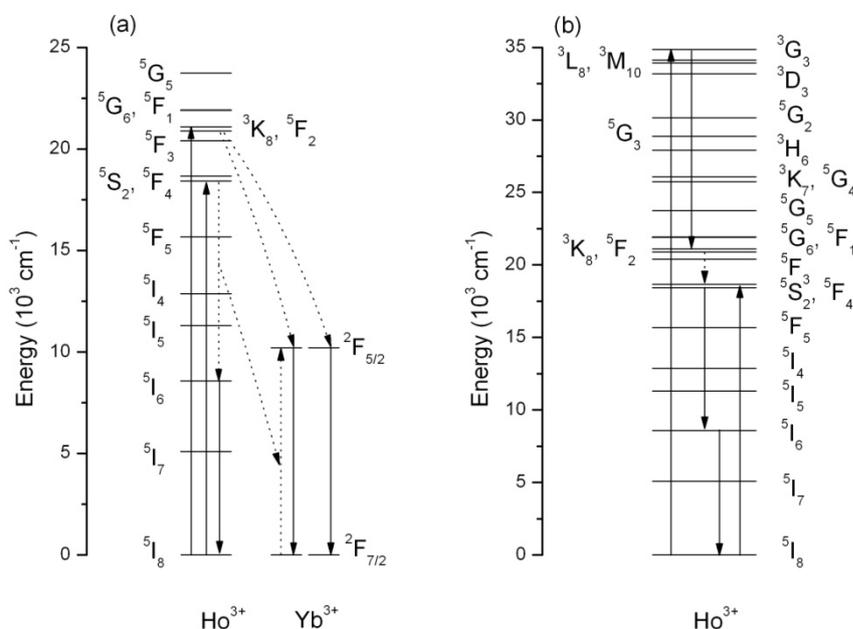


Figure 1.7 Diagrammes de niveaux d'énergie d' Ho^{3+} et d' Yb^{3+} montrant le mécanisme de « down- conversion » (a) par le transfert d'énergie entre Ho^{3+} et Yb^{3+} et (b) par la cascade d'émission d' Ho^{3+} .

4.1.5 Autres couples RE³⁺-Yb³⁺

La « down-conversion » entre Tm³⁺ et Yb³⁺ est similaire à celle entre Tb³⁺ et Yb³⁺, réalisé par le transfert d'énergie coopératif entre ces deux ions, dû à la similarité de leurs niveaux d'énergie. L'énergie du niveau ¹G₄ de Tm³⁺ est deux fois de celle du niveau ²F_{5/2} d'Yb³⁺ et il manque les niveaux d'énergie avec le même écart que celui entre les niveaux ²F_{5/2} et ²F_{7/2} d'Yb³⁺. L'écart entre le niveau ¹G₄ et le prochain niveau ³F₂ est de 5700 cm⁻¹. L'énergie de phonon de la matrice ne peut pas être très élevée pour éviter la désexcitation multi-phonon du niveau ¹G₄ au niveau ³F₂. La « down-conversion » entre Tm³⁺ et Yb³⁺ a été observé dans les phosphates [78] et les germinates [79].

La réalisation de la « down-conversion » entre Nd³⁺ et Yb³⁺ a été tentée dans YF₃ [80]. En examinant le diagramme de niveaux d'énergie de Nd³⁺, on note que l'écart entre les niveaux ⁴G_{9/2} et ⁴F_{3/2} et l'écart entre les niveaux ⁴F_{3/2} et ⁴I_{11/2} coïncident bien avec l'écart entre ²F_{5/2} et ²F_{7/2} d'Yb³⁺. On peut donc espérer une « down-conversion » par un transfert d'énergie résonant en deux étapes. Cependant, les niveaux entre ⁴G_{9/2} et ⁴F_{3/2} sont tous proches, ce qui conduit à la relaxation multiphonon rapide du niveau ⁴G_{9/2} au ⁴F_{3/2}. Par conséquent, pas de « down-conversion » espérée a été observée dans ce système.

En conclusion, la « down-conversion » infrarouge entre RE³⁺-Yb³⁺ peut être réalisé par un transfert d'énergie résonant en deux étapes ou par un transfert d'énergie coopératif. Pour ce premier, des niveaux intermédiaires sont nécessaires pour créer deux écarts d'énergie entre le niveau absorbé et le niveau fondamental qui sont proches de l'écart entre ²F_{5/2} et ²F_{7/2} d'Yb³⁺. Pour le dernier, l'énergie du niveau absorbé doit être deux fois de l'énergie du niveau ²F_{5/2} d'Yb³⁺. Selon ces deux critères, les ions de terres-rares Pr³⁺, Er³⁺, Ho³⁺, Nd³⁺, Tb³⁺ et Tm³⁺ ont été choisis comme l'ion absorbeur. En outre, pour l'application sur des cellules solaires photovoltaïques, les points suivants sont importants à considérer : 1. L'écart entre le niveau excité et le niveau juste en dessous doit être assez large pour éviter une relaxation multiphonon; 2. L'excitation doit être au delà de 300 nm, de préférence entre 400 – 550 nm. 3. En plus de l'efficacité du transfert d'énergie, l'efficacité de l'émission doit également être optimisée afin d'obtenir un bon rendement quantique externe/réel.

4.2 « Down-conversion » dans des luminophores avec une absorption intense

Limitée par la nature des transitions 4f, les pics d'absorption des ions de terres-rares trivalents sont presque tous étroits et faibles. Les processus de « down-conversion » entre RE^{3+} - Yb^{3+} présentés ci-dessus ne peuvent donc pas être très utiles pour améliorer le rendement des cellules solaires. Afin de convertir plus de photons du visible, la bande d'absorption des luminophores de « down-conversion » doit être large et intense. Ainsi, plusieurs centres actifs avec une absorption intense ont été introduits et le transfert d'énergie vers les ions Yb^{3+} a été étudié.

Ce^{3+} est bien connu pour sa luminescence et son absorption dues à une transition 4f-5d. Parce que cette transition est permise par la règle de sélection sur la parité, l'absorption de Ce^{3+} est intense. De plus, dû à l'interaction entre l'électron dans l'orbite 5d et la matrice hôte, les bandes d'absorption et d'émission sont larges et ajustables. Dans certaines matrices propres, telles que yttrium-aluminium-grenat (YAG), un rendement quantique d'émission de Ce^{3+} jusqu'à 90% peut être obtenu [81]. Il est donc prometteur de sensibiliser le couple RE^{3+} - Yb^{3+} par Ce^{3+} .

Huang et al ont étudié l'effet de Ce^{3+} sur la « down-conversion » entre Tb^{3+} et Yb^{3+} dans $GdBO_3$ [13]. Ils ont trouvé une coexistence de plusieurs transferts d'énergie dans ce système, comme $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, $Ce^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ et $Tb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$. Les résultats ont démontré que l'émission d' Yb^{3+} dans $GdBO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}, Yb^{3+}$ est 4 fois plus élevée que dans $GdBO_3:Ce^{3+}, Yb^{3+}$, indiquant le processus dominant $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$, qui convertit la lumière absorbée par Ce^{3+} autour de 360 nm en émission d' Yb^{3+} à 970 nm. Le transfert d'énergie direct entre Ce^{3+} et Yb^{3+} est plus souvent étudié et a été observé dans différentes matrices telles que YAG [14, 82], YBO_3 [83], Y_2SiO_5 [84] et les verres de borates [85]. La différence de l'intensité du champ cristallin conduit au décalage de la bande d'absorption de Ce^{3+} de 330 nm (borate) à 450 nm (YAG) dans différentes matrices, couvrant la région UV et bleue. Le transfert d'énergie à Yb^{3+} d'autres ions actifs avec une bande d'absorption large tels que Eu^{2+} [15, 86], Bi^{3+} [87, 88], Yb^{2+} [16] a également été observé.

Le mécanisme de ce type de transfert d'énergie n'est pas encore complètement clair. Certains chercheurs proposent que ce processus est un transfert d'énergie coopératif compte

tenu de la superposition entre l'émission des ions absorbeurs et l'absorption coopérative de deux ions Yb^{3+} . Ainsi, deux photons infrarouges sont créés après l'absorption d'un photon ultraviolet par les ions Yb^{3+} [15, 16, 82, 87]. D'autres chercheurs proposent que ce transfert d'énergie est lié à l'existence d'un état de transfert de charge d' Yb^{3+} (Figure 1.8) [14, 20]: Le premier état excité est celui dans lequel seulement le centre actif A est excité ($\text{A}^* + \text{Yb}^{3+}$ (${}^2\text{F}_{7/2}$)). A plus haute énergie, on trouve l'état de transfert de charge $\text{A}^+ + \text{Yb}^{2+}$ avec un plus grand décalage de la position équilibrée. Bien que $\text{A}^* + \text{Yb}^{3+}$ (${}^2\text{F}_{7/2}$) soit au-dessous de $\text{A}^+ + \text{Yb}^{2+}$ à R_0 (ce qui est démontré par les spectres d'absorption), l'énergie à la position d'équilibre du premier état est plus haute que celle du dernier. Le système change donc de l'état $\text{A}^* + \text{Yb}^{3+}$ (${}^2\text{F}_{7/2}$) à l'état de transfert de charge. Puis, le système relaxe à l'état $\text{A} + \text{Yb}^{3+}$ (${}^2\text{F}_{5/2}$) nonradiativement et ensuite à l'état fondamental en émettant à 1000 nm [14, 20, 25]. Il semble que ce deuxième mécanisme est plus réaliste pour le couple (Ce^{3+} , Yb^{3+}) dû à la tendance de Ce^{3+} à perdre un électron. Notamment dans le YAG, la bande d'émission de Ce^{3+} est au-delà de 500 nm et donc la superposition spectrale entre cette bande d'émission et l'absorption coopératives de deux Yb^{3+} est faible. Le transfert d'énergie coopératif ne devrait pas être efficace. Ceci favorise l'hypothèse d'un transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Yb^{3+} via l'état de transfert de charge.

Afin d'obtenir une absorption efficace dans l'UV, la sensibilisation de l'émission d' Yb^{3+} directement par l'absorption de la matrice hôte a également été étudiée. Deux types d'absorption de la matrice ont été recherchés. Le premier est l'absorption par des groupes anioniques de la matrice, comme VO_4^{3-} [89, 90] et MoO_4^{2-} [91]. Parce que l'état excité des groupes anioniques (où un électron est transféré de O^{2-} à V^{5+} ou Mo^{6+}) après l'absorption de la lumière est localisé, le processus du transfert d'énergie vers Yb^{3+} est similaire à celui entre les cations actifs et Yb^{3+} .

Le deuxième type est l'absorption inter-bande des semi-conducteurs, comme ZnO [92-94]. Ye et al ont préparé un luminophore hybride ZnO-LiYbO_2 par une réaction à l'état solide. Ils ont trouvé que la formation de LiYbO_2 favorise le dopage d' Yb^{3+} dans ZnO, ce qui favorise donc le transfert d'énergie de ZnO à Yb^{3+} [92]. Deux mécanismes ont été identifiés :

1. Le transfert d'énergie coopératif à deux Yb^{3+} après la recombinaison de paires

électrons-trous. 2. Le transfert d'énergie des excitons aux défauts liés à Li et ensuite à Yb^{3+} [94]. Un phénomène semblable a été observé par Shestakov et al [93]. La différence est qu'ils ont préparé les échantillons avec la voie humide. Une plus basse température pendant la préparation limite l'agrégation de Li, ce qui n'est pas le cas de la réaction solide-solide à haute température, qui crée un nouveau centre de luminescence, des grappes moléculaires de Li. Le transfert d'énergie coopératif de ZnO aux grappes moléculaires a été observé et il multiplie les photons à 770 nm. Lorsque l'on considère l'application du transfert d'énergie du semi-conducteur à Yb^{3+} sur des cellules solaires, il faut examiner l'efficacité de la création de paires électron-trou par l'excitation. Dans les semi-conducteurs massifs, à cause de la perte thermique après la création des porteurs, l'énergie du photon excitateur doit être trois fois supérieure à la bande interdite pour créer une paire électron-trou. L'absorption inter-bande est normalement moins de 100%, ce qui limite le rendement final du transfert d'énergie du semi-conducteur vers Yb^{3+} .

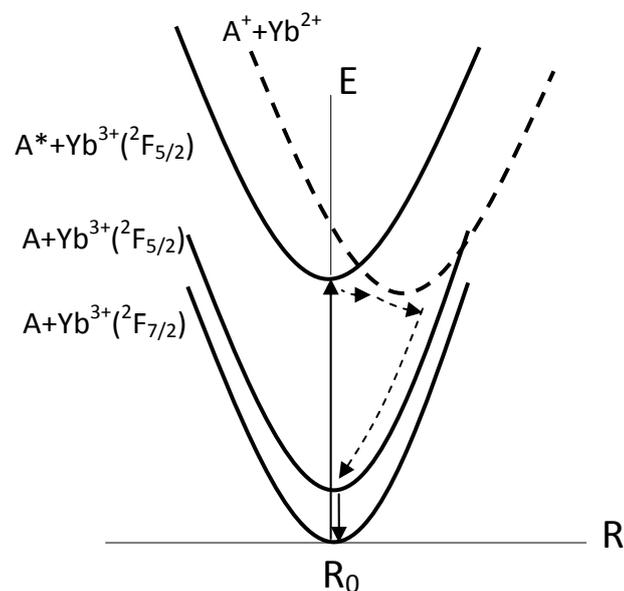


Figure 1.8 Diagramme de coordonnées configurationnelles schématisant le transfert d'énergie des ions actifs avec une large bande d'absorption à Yb^{3+} via l'état de transfert de charge [14, 25].

5. Techniques expérimentale de l'étude de matériaux luminescents

5.1 Spectre de luminescence

Le spectre de luminescence contient le spectre d'émission et le spectre d'excitation. Le spectre d'émission est obtenu en traçant la relation entre la longueur d'onde et l'intensité d'émission d'un échantillon excité par une source d'excitation avec l'énergie constante. Le spectre est obtenu par un détecteur approprié et couplé avec un monochromateur. D'autre part, le spectre d'excitation enregistre le changement de l'intensité d'émission à une longueur d'onde fixe alors que la longueur d'onde d'excitation est variée grâce à un monochromateur.

Le spectre de luminescence est nécessaire pour étudier la « down-conversion » réalisé par un transfert d'énergie entre deux ions actifs. Pour ce faire, on prépare une série d'échantillons en fixant la concentration de l'ion absorbeur et en changeant la concentration de l'ion émetteur. La diminution de l'émission de l'absorbeur et l'augmentation de l'émission de l'émetteur avec l'augmentation de la concentration de l'émetteur signifie l'existence de transfert d'énergie entre les deux espèces. En analysant le mécanisme du transfert d'énergie en relation avec le diagramme de niveaux d'énergie, on peut savoir si le transfert d'énergie peut raisonnablement conduire au processus de « down-conversion ».

5.2 Déclin de luminescence et transfert d'énergie

La courbe de déclin enregistre la dépendance temporelle de l'intensité d'émission lumineuse après une excitation très brève des luminophores. Cette luminescence décroît continuellement en fonction du temps.

En supposant que le taux de déclin est constant, la dépendance temporelle de l'intensité de la luminescence est exponentielle :

$$I = I_0 \exp(-Wt) \quad (\text{Equation 1.7})$$

Ici W est le taux de déclin, caractérisant le pourcentage des centres excités et relaxés pendant le temps unitaire. $\tau = 1/W$ donne la durée de vie du centre luminescent excité.

Avant un codopage, le taux de déclin de l'absorbeur excité est l'addition du taux de

relaxation radiative et nonradiative : $W_A = W_r + W_{nr}$. Après le codopage, le transfert d'énergie crée une nouvelle voie de relaxation de l'absorbeur. Ceci accélère le taux de déclin de l'absorbeur : $W_{A-E} = W_r + W_{nr} + W_{TE}$. D'après les courbes de déclin de l'absorbeur avant et après le codopage de l'émetteur, on peut calculer l'efficacité de transfert d'énergie :

$$\eta_{ET} = \frac{W_{ET}}{W_r + W_{nr} + W_{ET}} = 1 - \frac{1/\tau_A}{1/\tau_{A-E}} = 1 - \frac{\tau_{A-E}}{\tau_A} \quad (\text{Equation 1.8})$$

Ici τ_A et τ_{A-E} sont la durée de vie de l'absorbeur respectivement avant et après le codopage.

D'une façon générale, le transfert d'énergie rend la courbe de déclin nonexponentielle. Dans ce cas, la durée de vie moyenne est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} I(t) / I_0 dt \quad (\text{Equation 1.9})$$

Si l'on néglige les autres processus nonradiatifs, le rendement quantique d'un processus de « down-conversion » est égal à $(1-\eta_{ET})+2\eta_{ET}$. Ce rendement, dit « rendement quantique interne », donne la limite supérieure du rendement quantique en supposant que le transfert d'énergie donne lieu à une multiplication de photons.

5.3 Rendement quantique

Comme mentionné auparavant, le rendement quantique externe est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. C'est une caractéristique qui mesure l'efficacité de conversion des matériaux luminescents. La mesure du nombre de photons absorbés et émis par des luminophores n'est pas toujours facile. Un des facteurs est par exemple l'influence du milieu sur l'intensité d'émission détectée, comme illustré sur la Figure 1.9 dans le cas d'une solution. On peut constater que la réfraction à l'interface entre la solution et l'air conduit à une redistribution de l'émission du centre luminescent dans l'espace. Par conséquent, dans le milieu avec un plus grand index de réfraction, moins d'émission peut arriver au détecteur. Cet effet est plus compliqué dans le cas d'un milieu solide. En plus de la réfraction, la diffusion dans le solide rend la redistribution de l'émission dans l'espace imprévisible.

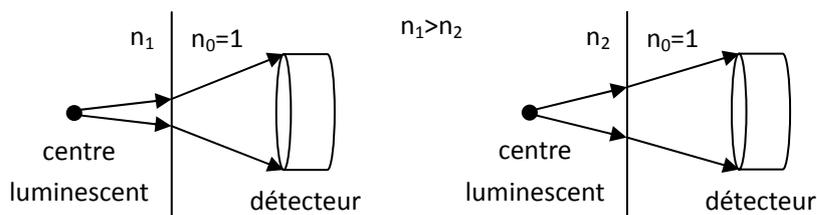


Figure 1.9 Influence de la réfraction d'une solution sur l'intensité d'émission détectée d'un centre luminescent.

Afin d'éliminer la redistribution de l'émission due au milieu, une sphère intégrante est souvent nécessaire. La paroi de cette sphère est revêtue d'une couche hautement réfléchissante. Pendant la mesure, l'échantillon est placé au milieu de la sphère. La multiple réflexion diffuse de l'émission de l'échantillon par la paroi crée un champ lumineux homogène à l'intérieur de la sphère, ce qui élimine la redistribution de l'émission. Un petit trou sur la paroi permet la fuite d'une part de la lumière, qui est détectée par le détecteur.

Un autre problème de la mesure du nombre de photons est la réponse spectrale de l'équipement. La réponse spectrale résulte de plusieurs aspects. Premièrement, la réflectivité de la paroi pour la lumière de différente longueur d'onde n'est pas la même. Deuxièmement, le rendement du monochromateur change également avec la longueur d'onde. Troisièmement, la réponse spectrale du détecteur n'est pas toujours constante. La réponse spectrale de l'appareil peut être calibrée par une source lumineuse standard placée au milieu de la sphère intégrante. Le spectre de la source standard est connu. En comparant ce spectre avec le spectre mesuré par l'appareil, on peut obtenir la réponse spectrale de l'équipement.

Une fois le nombre de photons est précisément mesuré, on peut déterminer le rendement quantique externe. Deux méthodes peuvent être utilisées. La première méthode est de comparer les spectres d'émission et d'absorption de l'échantillon avec ceux d'un luminophore standard dont le rendement quantique est connu. La deuxième méthode est de mesurer directement le nombre de photons émis et absorbé de l'échantillon et de calculer son rendement quantique. Dans ce travail de thèse, généralement, nous utiliserons la deuxième méthode avec le fluoromètre FLS920 équipé d'une sphère intégrante.

La mesure se compose de deux étapes et de l'enregistrement de quatre spectres. Les quatre spectres donnent la relation entre le nombre de photons et la longueur d'onde :

Etape1 : Placer une référence blanche au centre de la sphère intégrante. La référence est un disque de sulfate de baryum ayant la même taille que le porte-échantillon. Le faisceau d'excitation est projeté sur la référence blanche. Puis, le spectre de diffusion de la lumière d'excitation $D_r(\lambda)$ et le baseline $E_r(\lambda)$ sont enregistrés.

Etape2 : Placer l'échantillon au centre de la sphère intégrante. Le faisceau d'excitation est projeté sur l'échantillon. Le spectre de diffusion de la lumière d'excitation $D_e(\lambda)$ et le spectre d'émission de l'échantillon $E_e(\lambda)$ sont enregistrés.

Tous les quatre spectres obtenus ont été corrigés par les courbes de correction fournies par le fabricant Edinburgh Instruments. Les courbes de correction sont obtenues par la calibration d'une lampe au tungstène standard. Elles permettent d'éliminer l'influence de l'appareil tel que la réponse spectrale des détecteurs et grilles optiques, et la dépendance spectrale de la réflectivité de la sphère intégrante, etc..

Enfin, le rendement quantique est calculé par l'équation ci-dessous :

$$\eta_{\text{QY}} = \frac{\int [E_e(\lambda) - E_r(\lambda)] d\lambda}{\int D_r(\lambda) d\lambda - \int D_e(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Equation 1.10})$$

Ici, la différence entre le nombre de photons diffusés par la référence blanche et celui par l'échantillon est égale au nombre de photons absorbés par l'échantillon. Ainsi l'Equation 1.10 donne le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés, c'est-à-dire le rendement quantique externe.

Nous avons examiné l'exactitude de cette mesure en mesurant le rendement quantique des poudres YAG :Ce commerciales (Hongda Co. Ltd., Chine) dont la valeur connue est d'environ 90%. La valeur mesurée est de 98%, un peu plus élevée que la valeur connue. Ceci vérifie l'exactitude de cette méthode.

6. Conclusions

Ce chapitre a passé en revue les recherches sur les matériaux de « down-conversion ». Deux types de matériaux de « down-conversion » sont particulièrement étudiés. Les matériaux de « down-conversion » de l'UV-V au visible pour augmenter l'efficacité de l'éclairage et ceux du visible à l'infrarouge pour augmenter l'efficacité des cellules solaires photovoltaïques. Généralement, ces matériaux contiennent deux centres actifs, l'absorbeur pour absorber la lumière à convertir et l'émetteur pour émettre la lumière avec la longueur d'onde désirée. Le transfert d'énergie entre les deux centres joue un rôle important dans le processus de « down-conversion ».

La recherche bibliographique montre que les recherches se concentrent principalement sur l'identification des couples de centres actifs qui ont une bonne efficacité de transfert d'énergie et qui permettent le mécanisme de la « down-conversion ». Le rendement quantique interne, calculé avec les durées de vie, est souvent utilisé pour caractériser l'efficacité des matériaux de « down-conversion ». Pour des applications réelles, deux points sont importants à prendre en considération. Premièrement, le rendement quantique externe doit être utilisé prioritairement dans la recherche de matériaux pour la « down-conversion », ce qui est de plus en plus le cas aujourd'hui. Des études récentes montrent que le rendement quantique externe est souvent bien plus faible que le rendement quantique interne calculé. Afin de diminuer la différence entre les deux rendements, il faut minimiser les processus de désexcitation nonradiative en choisissant une bonne matrice et en minimisant les défauts. Deuxièmement, une sensibilisation efficace de l'absorption des luminophores de « down-conversion » est également nécessaire. Ces deux points sont les clés pour obtenir un rendement quantique élevé.

Référence

- [1] F. Auzel, Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical reviews*, 104 (2004): 139-173.
- [2] D. L. Dexter, Possibility of luminescent quantum yields greater than unity. *Physical Review*, 108 (1957): 630-633.
- [3] W. W. Piper and F. S. Ham, Cascade fluorescent decay in Pr³⁺-doped fluorides: achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light. *Journal of Luminescence*, 8 (1974): 344-348.
- [4] J. L. Sommerdijk and A. Bril, Luminescence of Pr³⁺-activated fluorides. *Journal of Luminescence*, 9 (1974): 288-296.
- [5] J. L. Sommerdijk, A. Bril, and A. W. de Jager, Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. *Journal of Luminescence*, 8 (1974): 341-343.
- [6] P. Vergeer, Luminescence spectroscopy of quantum cutting phosphors - Materials, measurements and mechanisms, Thèse de doctorat, Debye Institute, Utrecht University, Utrecht, 2005.
- [7] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied optics*, 2 (1963): 675-686.
- [8] R. T. Wegh, A. Meijerink, R.-J.Lamminmäki, and J. Hölsä, Extending Dieke's diagram. *Journal of Luminescence*, 87-89 (2000): 1002-1004.
- [9] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, and A. Meijerink, Visible quantum cutting in Er³⁺-doped gadolinium fluorides via downconversion. *Journal of Luminescence*, 82 (1999): 93-104.
- [10] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, and A. Meijerink, Visible quantum cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ through downconversion. *Science*, 283 (1999): 633-666.
- [11] T. Trupke, M. A. Green, and P. Würfel, Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *Journal of Applied Physics*, 92 (2002): 1668-1674.
- [12] P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. d. Hertog, J. P. J. M. van der Eerden, and A. Meijerink, Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb_xY_{1-x}PO₄:Tb³⁺. *Physical Review B*, 71 (2005): 014119.

-
- [13] X. Huang, D. Yu, and Q. Zhang, Enhanced near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3:\text{Tb}^{3+}$, Yb^{3+} phosphors by Ce^{3+} codoping. *Journal of Applied Physics*, 106 (2009): 113521.
- [14] J. Ueda and S. Tanabe, Visible to near infrared conversion in Ce^{3+} - Yb^{3+} co-doped YAG ceramics. *Journal of Applied Physics*, 106 (2009): 043101.
- [15] J. Zhou, Y. Zhang, S. Ye, Y. Teng, G. Lin, B. Zhu, J. Xie, and J. Qiu, Broadband downconversion based infrared quantum cutting by cooperative energy transfer from Eu^{2+} to Yb^{3+} in glasses. *Applied Physics Letters*, 2009 (2009): 141101.
- [16] Y. Teng, J. Zhou, X. Liu, S. Ye, and J. Qiu, Efficient broad near-infrared quantum cutting for solar cells. *Optics Express*, 18 (2010): 9671-9676.
- [17] Y. Katayama and S. Tanabe, Near infrared downconversion in Pr^{3+} - Yb^{3+} codoped oxyfluoride glass ceramics. *Optical Materials*, 33 (2010): 176-179.
- [18] S. Ye, Y. Katayama, and S. Tababe, Down conversion luminescence of Tb^{3+} - Yb^{3+} codoped SrF_2 presipitated glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2010): 2268-2271.
- [19] Y. Xu, X. Zhang, S. Dai, B. Fan, H. Ma, J.-L. Adam, J. Ren, and G. Chen, Efficient near-infrared down-conversion in Pr^{3+} - Yb^{3+} codoped glasses and glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011): 13056-13062.
- [20] E. van der Kolk, O. M. T. Kate, J. W. Wiegman, D. Biner, and K. W. Krämer, Enhanced $^1\text{G}_4$ emission in $\text{NaLaF}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ and charge transfer in $\text{NaLaF}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ studied by fourier transform luminescence spectroscopy. *Optical Materials*, 33 (2011): 1024-1027.
- [21] B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 127 (1962): 750-761.
- [22] G. S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *Journal of Chemical Physics*, 37 (1962): 511-520.
- [23] H. Desirena, E. d. I. Rosa, L. A. Díaz-Torres, and G. A. Kumar, Concentration effect of Er^{3+} ion on the spectroscopic properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped phosphate glasses. *Optical Materials*, 28 (2006): 560-568.
- [24] D. L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids. *Physical Review*, 21 (1953): 836-850.
- [25] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*. 1994, New York: Springer-Verlag Telos.

-
- [26] F. Auzel, A fundamental self-generated quenching center for lanthanide-doped high-purity solids. *Journal of Luminescence*, 100 (2002): 125-130.
- [27] G. A. Slack and B. M. O'Meara, Infrared luminescence of Fe^{2+} in ZnS. *Physical Review*, 163 (1967): 335-341.
- [28] F. Auzel, D. Meichenin, F. Pellé, and P. Goldner, Cooperative luminescence as a defining process for RE-ions clustering in glasses and crystals. *Optical Materials*, 4 (1994): 35-41.
- [29] J. M. Flaherty and R. C. Powell, Concentration quenching in $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$. *Physical Review B*, 19 (1979): 32-42.
- [30] X. Luo and W. Cao, Ethanol-assistant solution combustion method to prepare $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb},\text{Pr}$ nanometer phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, 460 (2008): 529-534.
- [31] I. Sokólska and S. Kück, Observation of photon cascade emission in Pr^{3+} -doped perovskite KMgF_3 . *Chemical Physics Letters*, 270 (2001): 355-362.
- [32] S. Kück and I. Sokólska, Observation of photon cascade emission in Pr^{3+} -doped LuF_3 and BaMgF_4 . *Chemical Physics Letters*, 364 (2002): 273-278.
- [33] S. Kück and I. Sokólska, High energetic transitions in Pr^{3+} -doped polycrystalline LiCaAlF_6 and LiSrAlF_6 . *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002): J27-J30.
- [34] A. P. Vink, P. Dorenbos, J. T. M. de Hass, H. Donker, P. A. Rodnyi, A. Gavanosov, and C. W. E. van Eijk, Photon cascade emission in $\text{SrAlF}_5:\text{Pr}^{3+}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (2002): 8889-8899.
- [35] N. J. M. L. Masson, A. P. Vink, P. Dorenbos, A. J. J. Bos, C. W. E. van Eijk, and J. P. Chaminade, Ce^{3+} and Pr^{3+} 5d-energy levels in the (pseudo) perovskites KMgF_3 and NaMgF_3 . *Journal of Luminescence*, 101 (2003): 175-183.
- [36] D. Wang, S. Huang, F. You, S. Qi, Y. Fu, G. Zhang, J. Xu, and Y. Huang, Vacuum ultraviolet spectroscopic properties of Pr^{3+} in MYF_4 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) and LiLuF_4 . *Journal of Luminescence*, 122-123 (2006): 450-452.
- [37] A. M. Srivastava and W. W. Beers, Luminescence of Pr^{3+} in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$: observation of two photon luminescence in oxide lattice. *Journal of Luminescence*, 71 (1997): 285-290.
- [38] E. van der Kolk, P. Dorenbos, A. P. Vink, R. C. Perego, C. W. E. van Eijk, and A. R. Lakshmanan, Vacuum ultraviolet excitation and emission properties of Pr^{3+} and Ce^{3+} in MSO_4 [$\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{and Ca}$] and predicting quantum splitting by Pr^{3+} in oxides and fluorides. *Physical Review B*, 64 (2001): 195129.

- [39] E. van der Kolk, P. Dorenbos, and C. W. E. van Eijk, Vacuum ultraviolet excitation of 1S_0 and 3P_0 emission of Pr^{3+} in $Sr_{0.7}La_{0.3}Al_{11.7}Mg_{0.3}O_{19}$ and SrB_4O_7 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13 (2001): 5471-5486.
- [40] P. Vergeer, V. Babin, and A. Meijerink, Quenching of $Pr^{3+}S_0$ emission by Er^{3+} and Yb^{3+} . *Journal of Luminescence*, 114 (2005): 267-274.
- [41] X. Wang, S. Huang, L. Lu, W. Yen, A. M. Srivastava, and A. A. Setlur, Energy transfer in Pr^{3+} - and Er^{3+} -codoped $CaAl_{12}O_{19}$ crystal. *Optics Communications*, 2001 (2001): 405-410.
- [42] Y. Chen, C. Shi, W. Yan, Z. Qi, and Y. Fu, Energy transfer between Pr^{3+} and Mn^{2+} in $SrB_4O_7:Pr, Mn$. *Applied Physics Letters*, 88 (2006): 061906.
- [43] Z. Nie, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, X. Ren, G. Zhang, and X. Wang, Photon cascade luminescence in $CaAl_{12}O_{19}:Pr, Cr$. *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007): 2933-2941.
- [44] Y. Zhou, S. P. Feofilov, H. J. Seo, J. Y. Jeong, D. A. Keszler, and R. S. Meltzer, Energy transfer to Gd^{3+} from the self-trapped exciton in $ScPO_4:Gd^{3+}$: dynamics and application to quantum cutting. *Physical Review B*, 77 (2008): 075129.
- [45] F. You, Y. Wang, J. Lin, and Y. Tao, Hydrothermal synthesis and luminescence properties of $NaGdF_4:Eu$. *Journal of Alloys and Compounds*, 343 (2002): 151-155.
- [46] F. You, S. Huang, S. Liu, and Y. Tao, VUV excited luminescence of $MGdF_4:Eu^{3+}$ ($M=Na, K, NH_4$). *Journal of Luminescence*, 110 (2004): 95-99.
- [47] B. Liu, Y. Chen, C. Shi, H. Tang, and Y. Tao, Visible quantum cutting in $BaF_2:Gd, Eu$ via downconversion. *Journal of Luminescence*, 101 (2003): 155-159.
- [48] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, and M. Férid, Luminescent properties of some ortho- and pentaphosphates doped with $Gd^{3+}-Er^{3+}$: potential phosphors for vacuum ultraviolet excitation. *Optical Materials*, 31 (2009): 678-684.
- [49] J. Zhong, H. Liang, Q. Su, J. Zhou, Y. Huang, Z. Gao, Y. Tao, and J. wang, Luminescence properties of $NaGd(PO_3)_4:Eu^{3+}$ and energy transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+} . *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 98 (2010): 139-147.
- [50] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, and D. U. Wiechert, Quantum efficiency of down-conversion phosphor $LiGdF_4:Eu$. *Journal of Luminescence*, 92 (2001): 245-254.
- [51] S. P. Feofilov, Y. Zhou, J. Y. Jeong, D. A. Keszler, and R. S. Meltzer, Sensitization of Gd^{3+} and the dynamics of quantum splitting in $GdF_3:Pr, Eu$. *Journal of Luminescence*, 122-123 (2007): 503-505.

- [52] P. S. Peijzel, W. J. M. Schrama, and A. Meijerink, Thulium as a sensitizer for the Gd^{3+}/Eu^{3+} quantum cutting couple. *Molecular Physics*, 102 (2004): 1285-1290.
- [53] E. van der Kolk, P. Dorenbos, P. Krämer, D. Biner, and H. U. Güdel, High-resolution luminescence spectroscopy study of down-conversion routes in $NaGdF_4:Nd^{3+}$, $NaGdF_4:Tm^{3+}$ using synchrotron radiation. *Physical Review B*, 77 (2008): 125110.
- [54] T. Hirai, N. Ohno, S. Hashimoto, and S. Sakuragi, Luminescence of $NaGdF_4:Tb^{3+}$, Eu^{3+} under vacuum ultraviolet excitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412 (2006): 894-897.
- [55] P. Vergeer, V. Babin, and A. Meijerink, Quenching of $Pr^{3+}S_0$ emission by Eu^{3+} and Yb^{3+} . *Journal of Luminescence*, 114 (2005): 267-274.
- [56] Q. Zhang, C. Yang, and Y. Pan, Cooperative quantum cutting in one-dimensional $(Yb_xGd_{1-x})Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ nanorods. *Applied Physics Letters*, 90 (2007): 021107.
- [57] J. Ueda and S. Tanabe, Sensitization mechanisms of 1 μm luminescence in Tb^{3+} - Yb^{3+} co-doped borate glasses. *Physica Status Solidi A*, 208 (2011): 1827-1832.
- [58] Q. Zhang, J. Wang, G. Zhang, and Q. Su, UV photon harvesting and enhanced near-infrared emission in novel quantum cutting $Ca_2BO_3Cl:Ce^{3+}$, Tb^{3+} , Yb^{3+} phosphor. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009): 7088-7092.
- [59] S. Ye, B. Zhu, J. Chen, J. Luo, and J. Qiu, Infrared quantum cutting in Tb^{3+} , Yb^{3+} codoped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. *Applied Physics Letters* 92 (2008): 141112.
- [60] G. Alombert-Gogeta, C. Armellini, S. Berneschi, A. Chiappinina, A. Chiasera, M. Ferraria, S. Guddalaa, E. Mosere, S. Pellic, D. N. Raof, and G. C. Righini, Tb^{3+}/Yb^{3+} co-activated Silica-Hafnia glass ceramic waveguides. *Optical Materials*, 33 (2010): 227-230.
- [61] Q. Zhang, G. F. Yang, and Z. H. Jiang, Cooperative downconversion in $GdAl_3(BO_3)_4:RE^{3+}$, Yb^{3+} ($RE=Pr, Tb, \text{ and } Tm$). *Applied Physics Letters*, 91 (2007): 051903.
- [62] B. M. van der Ende, L. Aarts, and A. Meijerink, Near-infrared quantum cutting for photovoltaics. *Advanced Materials*, 21 (2009): 3073-3077.
- [63] J. T. van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T. J. H. Vlught, M. F. Reid, and A. Meijerink, Energy transfer mechanism for downconversion in the (Pr^{3+}, Yb^{3+}) couple. *Physical Review B*, 81 (2010): 155112.
- [64] J. Zhou, Y. Teng, S. Ye, G. Lin, and J. Qiu, A discussion on spectral modification from

visible to near-infrared based on energy transfer for silicon solar cells. *Optical Materials*, 34 (2012): 910-905.

[65] D. Serrano, A. Braud, J.-L. Doualan, P. Camy, A. Benayad, V. Ménard, and R. Moncorgé, Ytterbium sensitization in $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ for silicon solar cells efficiency enhancement. *Optical Materials*, 33 (2010): 1028-1031.

[66] J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Krämer, C. Reinhard, and H. U. Güdel, Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion. *Optical Materials*, 27 (2005): 1111-1130.

[67] L. Aarts, B. M. van der Ende, and A. Meijerink, Downconversion for solar cells in $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$. *Journal of Applied Physics*, 106 (2009): 023522.

[68] L. Aarts, S. Jaecx, B. M. van der Ende, and A. Meijerink, Downconversion for the $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ couple in KPb_2Cl_5 -A low-phonon frequency host. *Journal of Luminescence*, 131 (2011): 608-613.

[69] J. J. Eilers, D. Biner, J. T. van Wijngaarden, K. Krämer, H.-U. Güdel, and A. Meijerink, Efficient visible to infrared quantum cutting through downconversion with the $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ couple in $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9$. *Applied Physics Letters*, 96 (2010): 151106.

[70] S. Xiao, X. Yang, and J. Ding, Red and near infrared down-conversion in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YF_3 performed by quantum cutting. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 99 (2010): 769-773.

[71] V. D. Rodríguez, V. K. Tikhomirov, J. Méndez-Ramos, A. C. Yanes, and V. V. Moshchalkov, Towards broad range and highly efficient down-conversion of solar spectrum by $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped nona-structured glass-ceramics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (2010): 1612-1617.

[72] X. Chen, J. Wu, X. Xu, Y. Zhang, N. Sawanobori, C. Zhang, Q. Pan, and G. Salamo, Three-photon infrared quantum cutting from single species of rare-earth Er^{3+} ions in crystalline $\text{Er}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{VO}_4$. *Optics letters*, 34 (2009): 887-889.

[73] X. Chen, W. Zhang, and Q. Zhang, Towards efficient upconversion and downconversion of $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors. *Physica B*, 406 (2011): 1248-1252.

[74] D. Yu, X. Huang, S. Ye, and Q. Zhang, Efficient first-order resonant near-infrared quantum cutting in $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011): 9919-9923.

- [75] D. Yu, X. Huang, S. Ye, M. Peng, and Q. Zhang, Three-photon near-infrared quantum splitting in $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}$. *Applied Physics Letters*, 99 (2011): 161904.
- [76] D. Yu, X. Huang, S. Ye, Q. Zhang, and J. Wang, A sequential two-step near-infrared quantum splitting in Ho^{3+} singly doped NaYF_4 . *AIP Advances*, 1 (2011): 042161.
- [77] W. Zhang, D. Yu, J. Zhang, Q. Qian, S. Xu, Z. Yang, and Q. Zhang, Near-infrared quantum splitting in $\text{Ho}^{3+}:\text{LaF}_3$ nanocrystals embedded germanate glass ceramic. *Optical Materials Express*, 2 (2012): 636-642.
- [78] L. Xie, Y. Wang, and H. Zhang, Near-infrared quantum cutting in $\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ via cooperative energy transfer. *Applied Physics Letters*, 94 (2009): 061905.
- [79] Q. Zhang, B. Zhu, Y. Zhuang, G. Chen, X. Liu, G. Zhang, J. Qiu, and D. Chen, Quantum cutting in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped lanthanum aluminum germanate glasses. *Journal of American Ceramic Society*, 93 (2010): 654-657.
- [80] J. Meijer, L. Aarts, B. M. van der Ende, T. J. H. Vlugt, and A. Meijerink, Downconversion for solar cells in $\text{YF}_3:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. *Physical Review B*, 81 (2010): 035107.
- [81] A. A. Setlur, Phosphors for LED-based solid-state lighting. *Electrochemical Society's Interface*, 18 (2009): 32-36.
- [82] H. Lin, S. Zhou, H. Teng, Y. Li, W. Li, X. Hou, and T. Jia, Near infrared quantum cutting in heavy Yb doped $\text{Ce}_{0.03}\text{Yb}_{3x}\text{Y}_{(2.97-3x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics for crystalline silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 107 (2010): 043107.
- [83] J. Chen, H. Guo, Z. Li, H. Zhang, and Y. Zhuang, Near-infrared quantum cutting in $\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ co-doped YBO_3 phosphors by cooperative energy transfer. *Optical Materials*, 32 (2010): 998-1001.
- [84] H. Zhang, X. Liu, F. Zhao, L. Zhang, Y. Zhang, and H. Guo, Efficient visible to near-infrared energy transfer in $\text{Ce}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped Y_2SiO_5 phosphors. *Optical Materials*, 34 (2012): 1034-1036.
- [85] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, and F. Weng, Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Ce^{3+} to Yb^{3+} in borate glasses. *Journal of Applied Physics*, 104 (2008): 116105.
- [86] H. Lin, D. Chen, Y. Yu, Z. Shan, P. Huang, A. Yang, and Y. Wang, Broadband UV excitable near-infrared downconversion luminescence in $\text{Eu}^{2+}/\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2$ nanocrystals embedded glass ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011): 3363-3366.

-
- [87] M. Qu, R. Wang, Y. Chen, Y. Zhang, K. Li, and H. Yan, Broadband near infrared quantum cutting in Bi-Yb codoped Y_2O_3 transparent films on crystalline silicon. *Journal of Luminescence*, 132 (2012): 1285-1289.
- [88] X. Huang and Q. Zhang, Near-infrared quantum cutting via cooperative energy transfer in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors. *Journal of Applied Physics*, 107 (2010): 063505.
- [89] X. Wei, S. Huang, Y. Chen, C. Guo, M. Yin, and W. Xu, Energy transfer mechanisms in Yb^{3+} doped YVO_4 near-infrared downconversion phosphor. *Journal of Applied Physics*, 107 (2010): 103107.
- [90] X. Cheng, L. Su, Y. Wang, X. Zhu, X. Wei, and Y. Wang, Near-infrared quantum cutting in $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ thin-films via downconversion. *Optical Materials*, 34 (2012): 1102-1106.
- [91] X. Cao, T. Wei, Y. Chen, M. Yin, C. Guo, and W. Zhang, Increased downconversion efficiency and improved near infrared emission by different charge compensations in $\text{CaMoO}_4:\text{Yb}^{3+}$ powders. *Journal of Rare Earths*, 29 (2011): 1029-1035.
- [92] S. Ye, N. Jiang, F. He, X. Liu, B. Zhu, Y. Teng, and J. Qiu, Intense near-infrared emission from ZnO-LiYbO_2 hybrid phosphors through efficient energy transfer from ZnO to Yb^{3+} . *Optics Express*, 18 (2010): 639-644.
- [93] M. V. Shestakov, V. K. Tikhomirov, D. Kirilenko, A. S. Kuznetsov, L. F. Chibotaru, A. N. Baranov, G. van Tendeloo, and V. V. Moshchalkov, Quantum cutting in Li (770 nm) and Yb (1000 nm) co-dopant emission bands by energy transfer from the ZnO nano-crystalline host. *Optics Express*, 19 (2011): 15955-15964.
- [94] S. Ye, S. Tanabe, N. Jiang, and D. Wang, Broadband spectral conversion due to cooperative and phonon-assistant energy transfer from ZnO to Yb^{3+} . *Applied Physics B: Lasers and Optics*, (2012): 1-6.

Chapitre 2

« Down-conversion » du visible à l'infrarouge dans les verres et vitrocéramiques $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ dopés par les ions de terres-rares

1. Introduction

Les verres optiques constituent une grande famille de matériaux optiques. Ils possèdent plusieurs avantages, tels que la transparence, la facilité de mise en forme, et la flexibilité de la composition des verres. Les verres optiques sont divisés en deux parties, les verres optiques actifs et passifs. Les verres optiques actifs sont des verres contenant des centres de luminescence, qui peuvent transformer une énergie d'excitation en lumière à des longueurs d'onde spécifiques. Ces matériaux sont vastement utilisés dans les sources laser, par exemple les verres de phosphate dopés par des ions de terres-rares, et les amplificateurs optiques, par exemple les fibres de silice dopées Er^{3+} .

Pour optimiser l'efficacité de conversion d'énergie, en plus de la bonne transparence dans le domaine spectral concerné, les verres optiques actifs nécessitent une bonne solubilité des centres de luminescence et une énergie de phonon faible. Les verres de chalcogénures sont des verres à base de soufre, sélénium et tellure. Ils possèdent des liaisons faibles dans le réseau vitreux, ce qui conduit à une énergie de phonon plus faible que celles des verres d'oxyde ou de fluorure. Ces verres dopés par des centres de luminescence (terres-rares et métaux de transition) ont donc été étudiés pour leur application potentielle en tant que nouveaux matériaux pour l'optique active.

Cependant, les verres de chalcogénures possèdent d'une faible bande interdite, ce qui entraîne une mauvaise transparence dans le visible. Le développement des verres de chalco-halogénure donne une solution à ce problème. Par l'ajout d'halogénures d'alcalins, notamment chlorure et bromure de césium, aux verres de chalcogénures, on peut élargir la bande interdite sans sacrifier leur basse énergie de phonon. Cette modification étend le domaine de travail des verres de chalcogénures.

La fonction des matériaux « down-conversion » consiste à transformer efficacement des photons visibles en photons proche-infrarouges. Tel que décrit dans le Chapitre 1, plusieurs verres comme les verres d'oxy-fluorure et les verres de germanate sont déjà étudiés en tant que matrices candidates pour la « down-conversion ». Si l'on considère la transparence dans le visible et l'énergie de phonon plus faible, les verres de chalco-halogénures sont des matrices plus prometteuses pour la « down-conversion ».

Dans l'étude de ce chapitre, le processus de « down-conversion » sera recherché dans les verres de chloro-sulfure $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl}$ (GGC) dopés par différents couples d'ions de terres-rares, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ et $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Après quelques rappels sur les verres de chalco-halogénure, on présentera tout d'abord le comportement optique d' Yb^{3+} dans les verres de GGC. Puis, les propriétés des verres de GGC dopés par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ et $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ seront étudiées, respectivement. Notamment, le transfert d'énergie entre les couples d'ions de terres-rares sera discuté en détail. Celui-ci est à l'origine du phénomène de « down-conversion ». Par ailleurs, les vitrocéramiques se forment intentionnellement ou involontairement durant la préparation des échantillons. Leurs effets seront aussi étudiés.

2. Verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont des verres à base d'un ou plusieurs éléments de la colonne **VI A** (sauf O) du tableau périodique : soufre, sélénium ou tellure. Ils se distinguent des verres d'oxydes par leurs liaisons chimiques plus covalentes. Ordinairement, en plus des éléments S, Se et Te, plusieurs éléments de la colonne **III A**, **IV A** et **V A**, comme Ga, Ge, As, Sb, etc, sont combinés pour faciliter la formation vitreuse ou améliorer certaines propriétés des verres.

La structure des verres de chalcogénures est différente de celle des verres traditionnels de silicates constituée d'un réseau vitreux tridimensionnel. La structure des verres d'éléments purs de chalcogène sont en forme de chaîne. As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 et GeSe_2 sont localement en forme de lamelle. De plus, en raison de la présence des liaisons homopolaires (e.g. S-S, Se-Se), des verres non-stoechiométriques peuvent exister et l'excès d'atomes de chalcogène forme des chaînes. Les chaînes ou les lamelles sont reliées par des liaisons faibles de van der Waals [1], ce qui conduit à la structure flexible des verres de chalcogénures.

Une conséquence de la flexibilité structurale des verres de chalcogénures est leurs mauvaises propriétés mécaniques et thermiques : faible dureté, basse température de transition vitreuse et coefficient de dilatation thermique élevé. Cela limite, dans une certaine mesure, le développement d'applications utilisant les verres de chalcogénures. En dépit de ces inconvénients, leurs propriétés optiques et électriques uniques appellent tout de même

beaucoup d'attention de la part des chercheurs.

2.1 Propriétés et applications électriques

En comparant avec les verres d'oxyde, les éléments des verres de chalcogénures sont plus lourds et plus métalliques. Par conséquent, ils possèdent des bandes interdites plus étroites, d'environ 1-3 eV. Les verres de chalcogénures sont donc considérés comme des semi-conducteurs amorphes. A la différence des structures électroniques des cristaux, le désordre structural des semi-conducteurs amorphes crée des états électroniques localisés entre les bandes de valence et de conduction. Un modèle simple qui peut décrire la structure électronique des verres de chalcogénures a été développé par Cohen, Davis, Mott *et al* [2, 3].

Il y a deux types d'états électroniques localisés dans les verres de chalcogénures. Les états localisés dûs à l'absence d'ordre à longue distance forment les « queues » des bandes de valence et de conduction (région ① dans la Figure 2.1). Les démarcations entre les « queues » et les bandes étendues, E_v et E_c , où le comportement des porteurs change brusquement, définissent l'écart de mobilité des verres de chalcogénures. Les autres états se situant au milieu de l'écart de mobilité sont dûs aux liaisons non-pontantes neutres (région ② dans la Figure 2.1). En raison de la grande quantité de défauts intrinsèques dans les verres (environ $10^{19}/\text{cm}^3$ [2]), le niveau de Fermi est presque invariable vis-à-vis d'un dopage extrinsèque, et est fixé autour du centre de l'écart de mobilité. Par conséquent, les verres de chalcogénures ne peuvent pas être utilisés pour fabriquer des composants électroniques à base de jonction PN. Cependant, la possibilité de fabriquer des commutateurs ovoniques par les verres de chalcogénures a été recherchée depuis les années 1960s. Ovshinsky a démontré que le changement réversible entre l'état de haute résistivité et de basse résistivité peut être réalisé en contrôlant l'intensité de champ électronique dans les verres TeAsSiGe [4]. Une longue durée de vie de ce dispositif a été prouvée par plus de 120 milliards de cycles de commutation. Cette performance de commutation excellente est attribuée au grand nombre de défauts intrinsèques et à la flexibilité des verres de chalcogénures, qui permet de faciliter la création et l'annihilation des charge d'espace, et de changer facilement la résistivité par la suite [5].

Normalement, le transport électrique dans les verres de chalcogénure est réalisé par des

trous. En dopant les verres de chalcogénures par des métaux (e.g. Cu, Li) ou leurs composés (e.g., AgI, CuS, Li₂S), ils peuvent se comporter comme des conducteurs ioniques [6], voire des conducteurs ioniques rapides (fast ionic conductors) [7]. Le mécanisme dans des verres Ag-Ge-Se(S) a été bien étudié. On a constaté que la bonne conductivité ionique dans ces verres est due à la formation de la phase secondaire Ag₂Se(S) [8, 9]. Grâce à la conductivité des verres de chalcogénures, on peut développer de nouveaux électrolytes solides pour les batteries solides et des électrodes électrochimiques sélectives [10] à base des verres de chalcogénures.

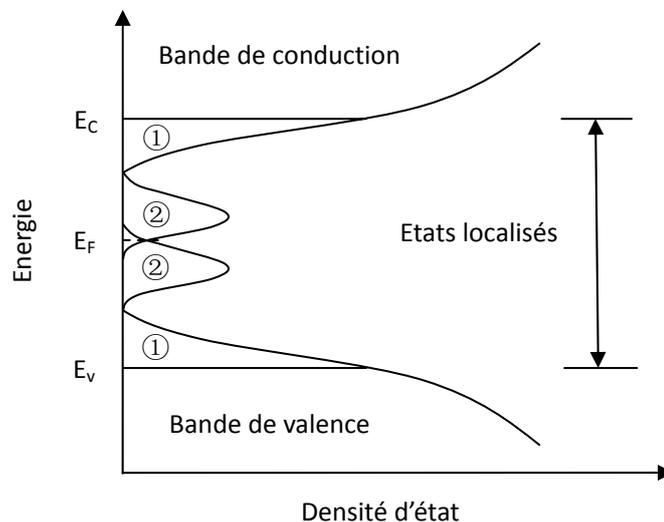


Figure 2.1 Représentation schématique de la structure électronique d'un composé amorphe

2.2 Propriétés et applications optiques

En plus des applications liées aux propriétés électriques, les verres de chalcogénures sont plus connus pour leurs applications en optique. Cherchant de nouveaux matériaux optiques transparents dans le moyen infrarouge, Frerichs a étudié des verres de As₂S₃ en 1950 [11], ce qui marque le début de la recherche systématique des verres de chalcogénures. Depuis lors, les propriétés optiques des verres de chalcogénure ont été intensément étudiées pour développer de nouvelles applications dans les différents domaines de l'optique.

Principalement, ces recherches sont axées sur trois domaines de l'optique : l'optique passive, l'optique active et l'optique non-linéaire. Elles sont toutes reliées aux propriétés optiques uniques des verres de chalcogénures : basse énergie de phonon, bonne transparence dans l'infrarouge moyen et lointain, haut indice de réfraction, phénomènes photoinduits remarquables, forte non linéarité du troisième ordre, etc...

L'optique passive fait appel à des matériaux qui ne font que guider la lumière, sans la modifier, exception faite bien entendu des pertes par absorption, réflexion ou diffusion dues aux propriétés intrinsèques et extrinsèques des matériaux. Le motif initial de la recherche sur les matériaux passifs concernant les verres de chalcogénures est de trouver des remplaçants moins chers au germanium monocristallin, qui est le matériau de fenêtre ou de lentille utilisé dans les systèmes d'imagerie thermique. Les radiations émises par un corps noir à température ambiante sont maximum dans la bande 8-12 μm . Cela exige donc que les matériaux possèdent une bonne transparence dans l'infrarouge moyen.

La limite de transmission vers les grandes longueurs d'onde est communément appelée coupure multiphonon, qui est déterminée par l'énergie de phonon de ce matériau, ou fréquence de vibration des liaisons chimiques entre les atomes constituant le matériau. En raison de la structure désordonnée des verres, le calcul précis de l'énergie de phonon est difficile, mais il est possible d'expliquer ce phénomène par un modèle d'oscillateur harmonique :

$$E_{\text{phonon}} = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (\text{Equation 2.1})$$

Avec : ν : fréquence de vibration

M : masse réduite des atomes

(pour un oscillateur diatomique de masses m_1 et m_2 , on a $M = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)}$)

k : constante de force de la liaison

Par rapport aux verres de silice et de fluorures, les verres de chalcogénures sont constitués d'éléments plus lourds. En outre, leurs liaisons chimiques sont plus faibles que

celles de la silice et des fluorures. D'après l'Equation. 2.1, on peut supposer que les verres de chalcogénures possèdent une plus basse énergie de phonon, et par conséquent, la coupure multiphonon se décale vers les plus grandes longueurs d'onde, comme présenté en Figure 2.2.

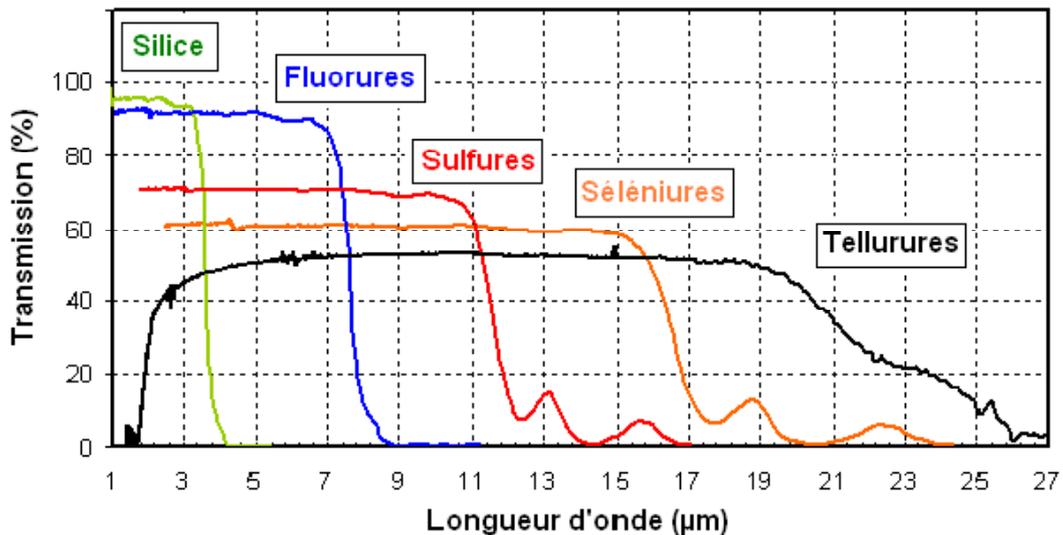


Figure 2.2 Coupures multiphonon des verres de chalcogénures par rapport à la silice et aux verres de fluorures.

En Figure 2.2, on peut voir que les coupures multiphonon des verres de sélénures et tellures sont à plus grande longueur d'onde que celles des verres de sulfures. Ainsi, durant les deux décennies suivant le développement de As_2S_3 , les verres à base de Se et Se-Te ont été développés pour l'optique passive [12]. Parmi les sélénures, les compositions typiques contiennent les verres As-Se, Ge-As-Se et Ge-Sb-Se, où les éléments As, Ge, Sb sont ajoutés pour améliorer fortement les propriétés thermiques et mécaniques des verres [13-15]. En ajoutant Te dans les verres de sélénures, on obtient les verres mixtes sélénures-tellures. Ce type de verre possède une coupure multiphonon plus lointaine par rapport aux verres de sélénures, ainsi qu'un indice de réfraction un peu plus élevé et une dispersion un peu plus faible. Mais l'ajout de Te réduit la capacité de vitrification, et, de ce fait, seulement les verres Ge-As-Se-Te sont connus pour leur stabilité vis-à-vis de la dévitrification [16]. Ces verres ont été développés pour la commercialisation sous forme de produits massifs, comme l'IG 2 ($Ge_{33}As_{12}Se_{55}$) et l'IG 3 ($Ge_{20}As_{12}Se_{32}Te_{25}$) de la société Vitron, le GASIR 1 ($Ge_{22}As_{20}Se_{58}$) et

le GASIR 2 ($\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$) de la société Umicore IR Glass.

En plus de l'utilisation en tant que composants infrarouges massifs, depuis 1980, beaucoup d'attention a été axée sur la fabrication des fibres IR en verres de chalcogénures [12]. Malgré la basse énergie de phonon, l'extention significative de la queue d'Urbach (qui est relative aux états électroniques localisés à l'intérieur de la bande interdite) vers l'infrarouge entraîne que la perte optique des fibres dans l'infrarouge moyen est de quelques dB/m. Cette valeur est beaucoup plus élevée que la valeur de quelques dB/km nécessaire pour la communication par fibre optique [17]. Les fibres à base de verres de chalcogénures sont donc utiles pour les applications à courte distance :

a) Transport de puissance de laser infrarouge, comme le laser CO_2 à $10,6 \mu\text{m}$, applicable à la soudure en industrie et à la micro-chirurgie [12].

b) Transmission des signaux infrarouges, ce qui permet de surveiller la température dans une région lointaine ou dangereuse. Par exemple, les fibres à base de Se-Te peuvent transmettre l'émission thermique d'un objet lointain vers un détecteur IR de HgCdTe. La résolution est d'environ 1°C à la température ambiante, et de $0,2^\circ\text{C}$ à 200°C [17].

c) Capteur optique pour détecter certaines matières organiques. La zone de l'empreinte digitale des matières organiques se situe de 2 à $12 \mu\text{m}$. Grâce à la bonne transmission dans ce domaine, on peut fabriquer des capteurs optiques en verres de chalcogénures basés sur l'absorption de l'onde évanescente [18].

Différent de l'optique passive, le domaine de l'optique active se caractérise par une modification de la longueur d'onde de la lumière. Une application des verres de chalcogénures en optique active est l'amplification optique à fibre. Ces verres sont aussi intéressants pour fabriquer des nouvelles sources laser. Le principe des amplificateurs à fibre est schématisé sur la Figure 2.3. Le composant de base de ce dispositif est une fibre dopée par des ions de terres-rares. Les ions de terres-rares absorbent l'énergie du faisceau laser incident, et émettent ensuite la lumière avec la même longueur d'onde que celle du signal d'entrée par le processus d'émission stimulée, provoquant l'amplification du signal.

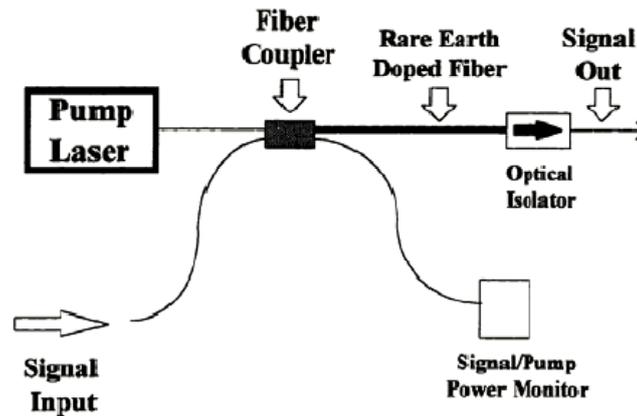


Figure 2.3 Le schéma du principe de l'amplificateur à fibre.

La plupart des amplificateurs à fibre utilisés actuellement sont des amplificateurs à fibre dopée erbium à base de silice, dont la zone de travail est autour de $1,55 \mu\text{m}$. Pour élargir la bande de communication, il est nécessaire de chercher de nouveaux amplificateurs à fibre qui travaillent à d'autres longueurs d'onde dans la fenêtre de communication $1,2 - 1,6 \mu\text{m}$. De ce point de vue, plusieurs ions de terres-rares comme Pr^{3+} [19, 20], Dy^{3+} [21] émettant à $1,35 \mu\text{m}$ et Tm^{3+} [22] émettant à $1,45$ et $1,65 \mu\text{m}$ sont intéressants en tant que centre de luminescence dans la fibre. Cependant, les transitions radiatives sont en forte compétition avec les relaxations multiphonons dans la silice. Par exemple, l'écart entre les niveaux $^1\text{G}_4$ et $^3\text{F}_4$ de Pr^{3+} est environ 3000 cm^{-1} . L'énergie de phonon de la silice est environ 1100 cm^{-1} . D'après une « energy gap law », si l'écart entre deux niveaux d'énergie est inférieur à cinq fois l'énergie de phonon de la matrice, la relaxation multiphonon surpasserait la relaxation radiative [23]. Donc l'efficacité d'émission de Pr^{3+} à $1,35 \mu\text{m}$ (la transition de $^1\text{G}_4$ vers $^3\text{H}_5$) est trop faible dans le verre de silice. Par rapport au verre de silice, l'énergie de phonon des verres de chalcogénures est très inférieure, de l'ordre de 400 cm^{-1} . Ces derniers sont donc prometteurs comme matrices de nouveaux amplificateurs à fibre.

En plus de l'énergie de phonon faible, la transparence dans le proche infrarouge et la solubilité des ions de terres-rares sont aussi des paramètres importants. Comme mentionné ci-dessus, la bande interdite des verres de chalcogénure est environ $1-3 \text{ eV}$. Parce que les photons dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite sont intensément

absorbés par la matière à cause de la transition interbande, les verres de chalcogénure ne sont pas très transparents dans le visible, voire dans le proche infrarouge. La transmission aux courtes longueurs d'onde diminue dans l'ordre sulfure>séléniure>tellure. Seuls les verres à base de S ou S-Se sont utiles pour l'optique active dans le proche infrarouge.

Bien que les verres de chalcogénures à base de As et Sb soient bien utilisés dans le domaine de l'optique passive, comme mentionné ci-dessus, ils ne sont pas adaptés pour l'amplificateur à fibre. Le caractère de molécules polymériques de ces verres conduit à la mauvaise solubilité des ions de terres-rares [17]. En présence de terres-rares, ces verres tendent à se cristalliser. Heureusement, deux autres catégories de verres de chalcogénures sont connues pour l'optique active.

La première est les verres de chalcogénures combinés avec le lanthane. Il est facile de comprendre que les ions de terres-rares actives peuvent se substituer sur les sites de lanthane grâce à leurs propriétés et tailles semblables, et en conséquence, ce type de verres possède une bonne solubilité des terres-rares. Cette catégorie de verres contient typiquement les verres de $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Al}_2\text{S}_3$ et $\text{La}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Du fait de la nature réfractaire de La_2S_3 , ce type de verres possède une meilleure stabilité thermique que les autres verres de chalcogénures, c'est-à-dire qu'ils possèdent une plus haute température de transition vitreuse et un plus petit coefficient de dilatation thermique [24]. En contrepartie, leur plus haute température de fusion augmente la difficulté de la synthèse. Pour la préparation de la plupart des verres de chalcogénures, les éléments de départ réagissent et sont fondus à une température située entre 600°C et 900°C (dépendante de la composition) dans des ampoules de silice fermées sous vide. Ensuite les ampoules sont trempées dans l'eau froide pour obtenir des verres. Différemment, les produits de départ des verres de chalcogénures à base de lanthane sont des poudres de sulfure. Les poudres réagissent à environ 1200°C dans un creuset en carbone vitreux placé dans un tube de silice fermé sous vide. Enfin, les verres sont obtenus en trempant des produits fondus dans l'eau froide [24, 25].

Bien que les verres de $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Al}_2\text{S}_3$ possèdent un relativement grand domaine de formation vitreuse de 63-82 mol% Al_2S_3 et qu'ils soient transparents jusqu'à $6\ \mu\text{m}$, l'ajout de Al_2S_3 conduit à l'hygroscopicité et ces verres peuvent être détruits par l'humidité de l'air.

Cela limite leurs applications dans une grande mesure [24]. Par rapport aux verres de $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Al}_2\text{S}_3$, les verres de $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ sont plus prometteurs pour l'optique active. Ils possèdent une large fenêtre de transmission de 0,5 à 10 μm et une basse énergie de phonon d'environ 400 cm^{-1} . Leur solubilité en ions de terres-rares jusqu'à 10 mol% a été démontrée [25]. De plus, ils possèdent aussi une bonne stabilité thermique et durabilité chimique. La température de transition vitreuse est jusqu'à 620°C [26]. Les propriétés de luminescence des ions de terres-rares dans ce type de verres ont été largement étudiées. Par exemple, on a observé que la durée de vie radiative de Nd^{3+} à 1077 nm est 100 μs dans ces verres, ce qui est plus court par rapport à 170-1090 μs dans les silicates. Cette relaxation radiative plus rapide peut augmenter le rendement de luminescence en supposant que le taux de la relaxation non radiative soit similaire [24]. Un autre exemple est le verre de $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ dopé par Pr^{3+} . Par analyse de Judd-Ofelt, il a été trouvé que le rendement de luminescence à 1,3 μm peut atteindre 53% dans ces verres. Cette valeur est plus élevée que celle dans les verres d'halogénures [27].

La deuxième catégorie de verres pour l'amplification optique est les verres à base de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$. La recherche de la luminescence des ions de terres-rares dans ces verres avait commencé au début des années 1990s, plus tard que les verres à base de lanthane. Wei *et al* ont premièrement étudié la luminescence des ions de terres-rares dans les verres de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ dopés par Dy^{3+} et Pr^{3+} pour trouver de nouveaux matériaux émettant à 1,3 μm [20, 28]. Une concentration des ions de terres-rares jusqu'à 1 % massique a été démontrée dans leurs études. Cette valeur est plus élevée que les 0,4 % massique obtenu avec le verre Ge-As-S. De plus, Ils ont découvert que dans ces verres le rendement d'émission du niveau $^1\text{G}_4$ de Pr^{3+} est d'environ 70%, et la section efficace d'émission stimulée est plus importante par rapport au verre ZBLAN. Par la suite, le groupe de Heo a mené beaucoup de recherches sur ce sujet [29-31]. En profitant de la bonne solubilité des ions de terres-rares dans ce type de verre, ils ont mené la première étude systématique quant au transfert d'énergie entre Tm^{3+} et Ho^{3+} dans les verres de chalcogénures [31]. Ils ont aussi donné une explication de cette bonne solubilité basée sur l'analyse de la structure des verres de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ [30] : Il y a deux unités structurales défavorables énergétiquement dans ces verres, les liaisons de Ga(Ge)-Ga(Ge) et les tétraèdres partageant des arêtes. L'ajout de RE_2S_3 (RE=ions de terres-rares) peut dissocier

les deux unités en fournissant des soufres non-pontants, et donc diminuer l'énergie du système. Les ions de RE^{3+} jouent le rôle de compensateur de charge pour les soufres non-pontants. Par conséquent, la solubilité des ions de terres-rares s'accroît.

3. Verres et vitrocéramiques de chalco-halogénure à base de $Ga_2S_3-GeS_2$

La couleur des verres de $La_2S_3-Ga_2S_3$ et de $Ga_2S_3-GeS_2$ est normalement jaune ou orange, ce qui indique que ces verres ne sont pas bien transparents dans l'UV ou le bleu. Pour augmenter la transparence dans ce domaine, une solution est d'ajouter des halogénures dans des verres à base de $Ga_2S_3-GeS_2$.

La recherche de la formation vitreuse dans les systèmes de chalco-halogénure à base de $Ga_2S_3-GeS_2$ a été premièrement menée par Tver'yanovitch et al [32, 33]. Ils ont fait une étude systématique des verres de $Ga_2S_3-GeS_2$ en ajoutant différents halogénures (surtout des chlorures) de métaux (surtout alcalins). Ils ont aussi proposé une structure de ces verres d'après une étude par spectroscopie Raman : La liaison Ga-Ga et la liaison dative $S \rightarrow Ga$ dans les verres de $Ga_2S_3-GeS_2$ ne sont pas favorables énergétiquement. L'ajout d'halogènes, qui sont des atomes non pontants, peut casser les deux types de liaisons pour former des complexes anioniques $[GaS_3Cl]^-$, ce qui diminue l'énergie du système et facilite donc la formation vitreuse [34, 35]. D'autre part, les cations métalliques de l'halogénure restent autour des complexes anioniques. Il a été montré que plus le cation métallique est polarisable, plus le complexe anionique est stable, par conséquent, plus la formation vitreuse est facile [34]. Donc les verres les plus stables sont trouvés lorsque le cation métallique est un alcalin, en particulier Cs ou Rb.

D'abord, les chercheurs n'ont considéré que la conductivité ionique des verres de chalco-halogénure à base de $Ga_2S_3-GeS_2$ [35]. Par la suite, ils ont reconnu que ce type de verres pouvait être utilisé pour fabriquer de nouveaux matériaux pour la luminescence visible grâce à leur bonne transparence dans ce domaine combinée avec leur basse énergie de phonon [36]. En effet, l'ajout d'un halogène aux verres de $Ga_2S_3-GeS_2$ leur donne une forte électronégativité. Cela élargit la bande interdite des verres et déplace donc la coupure aux courtes longueurs d'onde vers l'UV/bleu. A la fois, d'après l'Equation 2.1, si l'halogénure

ajouté est constitué des éléments plus lourds que ceux constituant le verre (comme Cl, Br, Rb, Cs), le maximum de l'énergie de phonon ne change pas. Y. Ledemi a mené une étude systématique des propriétés optiques des verres de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dans ses travaux de doctorat [37]. Il a observé que la coupure de transmission de ces verres se déplaçait vers les courtes longueurs d'onde avec l'augmentation de la composition en CsCl (Figure 2.4) sans sacrifier la basse énergie de phonon qui demeure à environ 350 cm^{-1} . En particulier, un verre de composition $25\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-25GeS}_2\text{-50CsCl}$ est totalement transparent à la lumière visible. Cependant, il est aussi tellement hygroscopique qu'il incorpore fortement la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère.

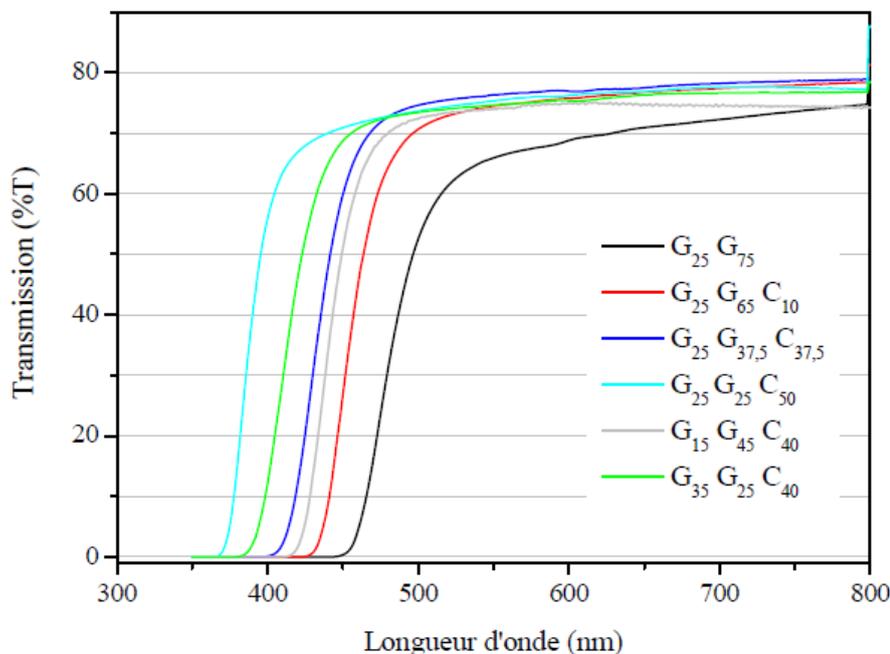


Figure 2.4 Décalage de la coupure de transmission avec les différentes compositions de CsCl dans les verres de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ (GGC) [37].

Considérant globalement les trois facteurs, la transparence, l'énergie de phonon et la stabilité vitreuse, CsCl et CsBr sont les meilleurs modificateurs pour les verres de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$. Jusqu'à présent, la luminescence des ions Nd^{3+} et Pr^{3+} dans le visible a été observée dans les verres de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ [37-39]. De plus, l'« up-conversion » a été réalisé dans ces verres, dopés par des ions Er^{3+} [38]. La réalisation de ce phénomène, qui apparait seulement dans des

matrices avec une basse énergie de phonon, confirme en outre la validité de ces verres en tant que matériaux pour la luminescence efficace. On a aussi découvert que l'ajout de CsBr dans les verres de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ peut abaisser la relaxation multiphonon entre les niveaux ${}^6\text{H}_{9/2}$ et $\text{H}_{11/2}$ de Dy^{3+} en diminuant la fréquence de vibration localisée à proximité de Dy^{3+} . Cela conduit à une augmentation de l'émission à $1,3 \mu\text{m}$ [40].

En plus de l'augmentation de la transparence dans le visible, l'ajout d'halogénures permet de réaliser une céramisation contrôlable dans les verres de chalcogénures due à leur capacité à stabiliser les verres vis-à-vis de la cristallisation [41]. Ledemi et Guillevic ont déjà confirmé le fait que des nano-cristaux de Ga_2S_3 se forment dans le premier régime de la céramisation des verres de chalco-halogénures à base de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ [37, 38]. En outre, ils ont étudié le comportement d'incorporation aux nano-cristaux des différents ions de terres-rares pendant la céramisation. Ils ont trouvé que plus la taille d'un ion de terre-rare est petite, plus celui-ci est facilement incorporé aux nano-cristaux. Par exemple, Pr^{3+} , dont le rayon est $1,013 \text{ \AA}$, ne peut pas s'incorporer efficacement aux nano-cristaux, ce qui conduit à la diminution de la luminescence après céramisation. Cependant Er^{3+} , dont le rayon est $0,881 \text{ \AA}$, peut bien s'incorporer aux nano-cristaux. Cela provoque l'augmentation de l'intensité d'émission et la structuration des pics d'émission. Cette relation entre la taille d'ion et la capacité d'incorporation aux nano-cristaux est en accord avec la dépendance en taille de la solubilité des ions de terres-rares dans verres de Ga-S : La solubilité diminue avec la diminution de la taille d'ion [42].

4. Synthèse des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopés par des ions de terres-rares

Les verres étudiés dans ce chapitre sont préparés par le procédé de « trempe à l'état fondu ». Les produits de départ du verre sont les éléments Ga, Ge, S et des poudres de chlorure de césium. Le dopage des ions de terres-rares est réalisé par l'ajout de leurs sulfures dans les produits de départ. La pureté des produits de départ de même que leurs origines sont indiquées dans le Tableau 2.1.

Afin d'éviter la perte de sulfure due à l'évaporation et à la fois d'empêcher la contamination par l'oxygène et l'eau de l'atmosphère ambiante, la préparation des verres est

menée dans des ampoules en silice sous vide. Le montage utilisé pour préparer ces ampoules contenant les produits de départ est schématisé en Figure 2.5.

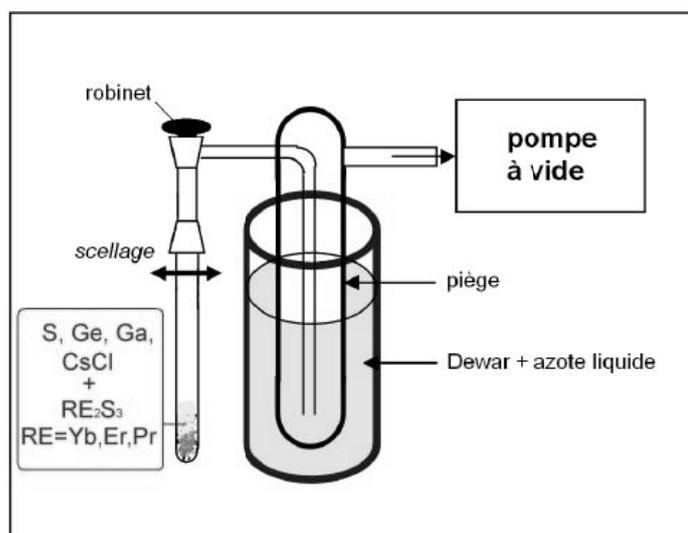


Figure 2.5 Schéma du montage utilisé pour la préparation des verres de base.

Tableau 2.1 Pureté et origine des produits de départ.

| Produit | Revendeur | Pureté |
|--|------------|--------|
| S | Strem | 5N |
| Ge(polycristallin) | Umicore | 5N |
| Ga | Cerac | 5N |
| CsCl | Strem | 3N |
| RE ₂ S ₃ (RE=Pr, Er, Yb) | Alfa Aesar | 3N |

Tout d'abord, les produits de départ sont pesés en quantités appropriées pour la préparation de barreaux d'environ 15 g de verre, et introduits dans un tube de silice de diamètre intérieur 9 mm. Le tube est ensuite connecté à une pompe via un piège plongeant dans l'azote liquide. Cela évite la contamination des échantillons par l'huile de la pompe et à la fois empêche les vapeurs des produits de départ d'entrer dans la pompe. Le montage est

alors pompé sous vide (jusqu'à 10^{-5} mbar environ). Le soufre est fondu par décapeur thermique pour éliminer une grande partie de l'eau adsorbée. Puis, l'ampoule est scellée et introduite dans un four tubulaire basculant.

Le four est chauffé jusqu'à 850-900°C avec une rampe de montée de 1°C/min, suivi d'un pallier isotherme de 6-9 heures à 850-900°C. Cela porte les produits de départ à la fusion et les fait réagir complètement. Enfin, le verre est obtenu en trempant l'ampoule dans l'eau à température ambiante pendant quelques secondes. Généralement, l'ampoule est trempée en position verticale. Pour certains échantillons qui ne sont pas assez stables vis-à-vis de la cristallisation, une position horizontale est utilisée. Afin d'éviter la casse due aux contraintes mécaniques générées au moment de la trempe, le verre obtenu est immédiatement recuit pendant 1 heure à la température inférieure de 35°C environ à sa température de transition vitreuse. Cette température peut relâcher les contraintes sans risque de cristallisation du verre.

Afin de faciliter l'analyse, le barreau de verre est ensuite découpé en disques à l'aide d'une scie à fil diamanté puis poli avec des disques abrasifs de carbure de silicium. Normalement, l'épaisseur des disques est d'environ 2 mm. En particulier, compte tenu de l'hygroscopicité des verres contenant une grande quantité de CsCl, l'éthanol est utilisé au lieu de l'eau pendant le polissage de ces verres.

5. Étude des propriétés optiques d' Yb^{3+} dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$

Quelques propriétés optiques d' Yb^{3+} comme l'absorption et l'émission autour de 1000 nm (dans le proche infrarouge) dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ ont été précédemment étudiées par le Person dans notre laboratoire [43]. Son étude a confirmé le fait que la symétrie de site d' Yb^{3+} dans ces verres est basse. Par conséquent, la dégénérescence Stark entraîne la formation de trois sous-niveaux du niveau $^2\text{F}_{5/2}$ et quatre sous-niveaux du niveau $^2\text{F}_{7/2}$. Dans cette section, plus d'attention est concentrée sur les propriétés optiques d' Yb^{3+} dans le visible dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. Cela nous permet de comprendre le comportement optique d' Yb^{3+} sous la lumière visible, qui correspond au processus de « down-conversion » du visible à l'infrarouge.

5.1 Spectroscopies d'absorption et de fluorescence typiques

Tout d'abord, on présente des spectres d'absorption et de fluorescence du verre 20Ga₂S₃-65GeS₂-15CsCl dopé par Yb₂S₃ à 0,3 % massique ($2,45 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ en ions Yb) comme un exemple typique. Les spectres d'absorption étudiés s'étendent de l'ultra-violet au proche infrarouge. Ils ont été enregistrés par un spectrophotomètre à deux faisceaux Perkin Elmer Lambda 1050 UV/VIS/NIR. Les spectres de fluorescence ont été mesurés par un fluoromètre FLS920 de Edinburgh Instruemnts à température ambiante. Une lampe Xe900 (400 W) a été utilisée pour produire le faisceau d'excitation. L'émission des échantillons a été détectée par deux détecteurs, un tube photomultiplicateur Hamamatsu R928 pour l'émission UV/visible, et un tube photomultiplicateur Hamamatsu R5509-72 pour l'émission proche infrarouge. Les échantillons de la même série sont mesurés dans une configuration géométrique identique, de telle sorte que leur intensité de fluorescence peut être comparée.

La Figure 2.6 présente le spectre d'absorption du verre dopé par Yb³⁺, et le compare avec celui du verre de même composition non-dopé. On remarque deux caractéristiques sur les spectres. Premièrement, il y a un seul pic d'absorption autour de 1000 nm sur le spectre du verre dopé, qui manque sur le spectre du verre non-dopé. Il est attribué à la seule transition électronique entre les niveaux 4f d'Yb³⁺ : la transition de niveau fondamental ²F_{7/2} au niveau ²F_{5/2}. D'autre part, après dopage avec Yb₂S₃, la transmission dans le domaine près de la coupure optique diminue de façon évidente. Cela déplace la coupure vers les plus grandes longueurs d'onde. La couleur du verre change de jaune à orange à l'œil nu. Un phénomène analogue est observé pendant le procédé de préparation des vitrocéramiques. Dans ce cas-là, la perte de transmission aux courtes longueurs d'onde est due à la diffusion de type Mie. La diffusion de type Mie se produit lorsque la taille des cristallites dans le verre est proche des longueurs d'onde incidentes. C'est-à-dire, quand la taille des cristallites est supérieure à 50 nm, la lumière visible est alors fortement diffusée par les cristallites. Afin de confirmer si la même situation est présente dans notre échantillon, des analyses complémentaires ont été réalisées.

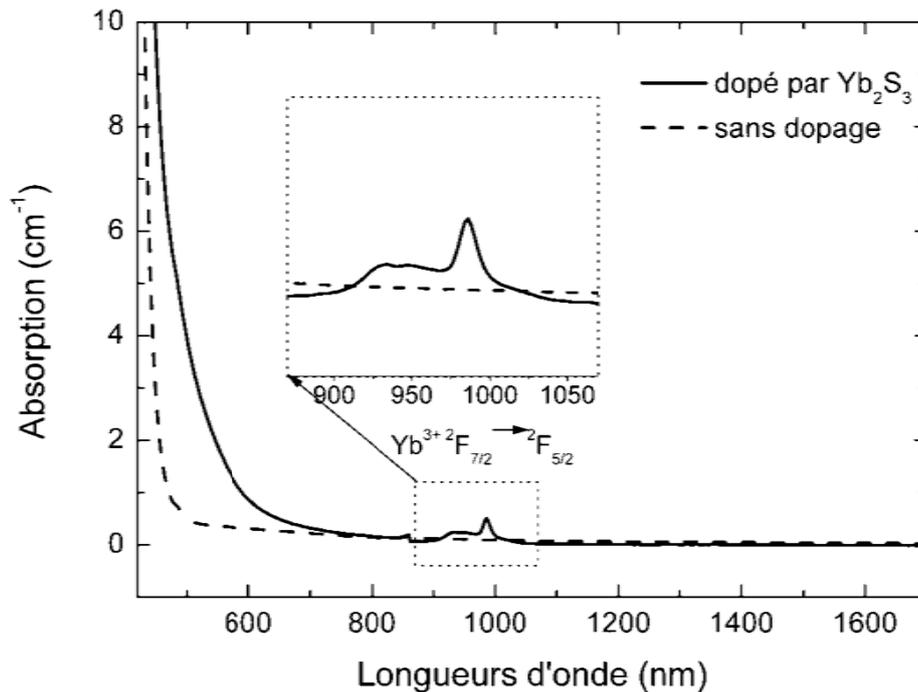


Figure 2.6 Spectres d'absorption des verres 20Ga₂S₃-65GeS₂-15CsCl sans dopage et dopé par Yb₂S₃ à 0,3 % massique

Les spectres de fluorescence du verre contenant des ions Yb³⁺ sont présentés sur la Figure 2.7. Ils incluent un spectre d'excitation obtenu à $\lambda_{em} = 990$ nm et un spectre d'émission excité à 458 nm. Sur le spectre d'émission, le pic autour de 1000 nm affiche les caractéristiques de l'émission d'Yb³⁺ [43]. D'autre part, parce que la seule absorption d'Yb³⁺ liée à la transition entre les niveaux 4f se situe au voisinage de 1000 nm, la bande large de 400 nm à 600 nm sur le spectre d'excitation ne peut pas être attribuée à une transition 4f d'Yb³⁺. Elle peut, en revanche, transfère l'énergie au niveau 4f d'Yb³⁺. De plus, il semble qu'il y ait une relation entre la bande d'excitation sur la Figure 2.7 et la perte de transmission près de la coupure optique sur la Figure 2.6 parce qu'elles se situent à la même position. Ceci est contraire à l'explication que la perte de transmission serait due à la diffusion des cristallites formées par l'ajout d'Yb³⁺.

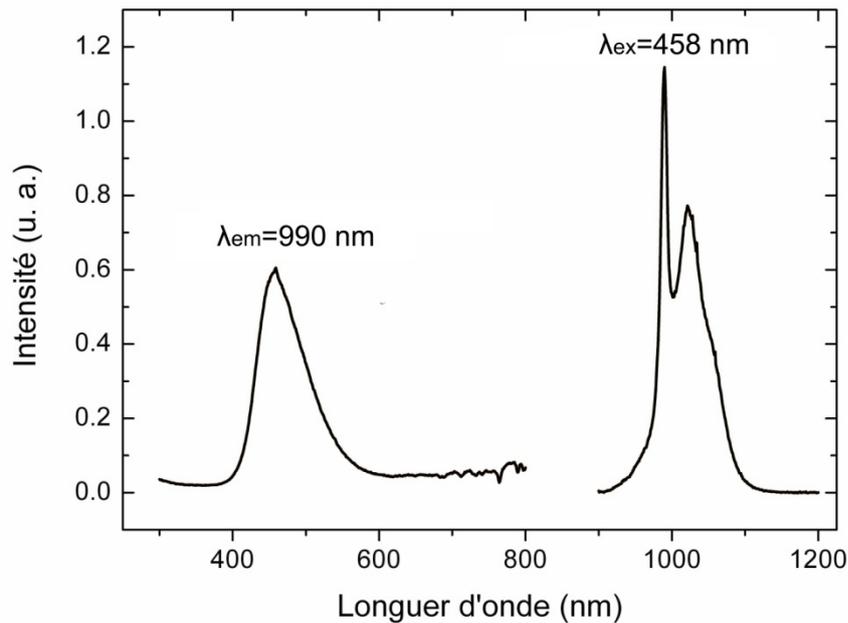


Figure 2.7 Spectre d'excitation de l'émission à 990 nm et spectre d'émission sous excitation à 458 nm dans le verre $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ dopé par Yb_2S_3 à 0,3 % massique.

5.2 Effets de la cristallisation sur les propriétés optiques

Afin de confirmer l'effet de la formation des cristallites sur les propriétés optiques d' Yb^{3+} dans les verres $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$, une céramisation contrôlée a été menée en recuisant le verre contenant 0,3 % massique de Yb_2S_3 à la température de transition vitreuse (380°C) durant 20 heures. Le recuit est effectué directement dans un four à l'atmosphère ambiante ou dans une ampoule sous vide. Les spectres d'absorption et de fluorescence avant et après l'étape de recuit sont indiqués en Figure 2.8.

Sur les spectres d'absorption présentés à la Figure 2.8 (a), on peut observer que le pic d'absorption d' Yb^{3+} autour de 1000 nm est structuré après recuit, indiquant l'incorporation des ions Yb^{3+} aux cristaux pendant le recuit. Ce résultat est à mettre en relation avec la taille d' Yb^{3+} plus petite que celle d' Er^{3+} . De plus, il est intéressant de noter que la coupure optique se décale vers l'ultra-violet après l'étape de recuit. D'une part, ceci indique que la diffusion de la lumière par les cristaux n'est pas significative, bien que les ions Yb^{3+} soient incorporés à ces cristaux. On peut donc en déduire que la taille des cristaux est plus petite que le seuil au-delà de

laquelle la diffusion se produit, c'est-à-dire que la taille des cristaux est inférieure à 15 nm [44]. D'autre part, ceci appuie solidement la proposition suivant laquelle la perte de la transmission n'est pas attribuée à la diffusion des cristallites.

Une variation similaire est observée sur les spectres de fluorescence comme montré à la Figure 2.8 (b). Après recuit, la bande d'excitation de l'émission à 1000 nm localisée dans le visible devient plus faible. Si l'on suppose que la lumière perdue au voisinage de la coupure optique est absorbée et ensuite utilisée pour exciter Yb^{3+} , on peut naturellement comprendre pourquoi les mêmes variations se passent dans les spectres d'absorption et d'excitation. A présent, on peut conclure que la perte de transmission dans le visible en présence d'Yb est causée par l'absorption mais pas par la diffusion. Cette absorption n'est pas attribuée à la transition 4f d' Yb^{3+} , mais à certains centres optiques liés à l'ajout de l'élément ytterbium. Elle peut aussi transférer son énergie aux ions Yb^{3+} pour les faire émettre à 1000 nm. L'attribution de cette bande d'absorption/excitation sera discutée dans la section 5.4 de ce chapitre.

En outre, en comparant les spectres obtenus après les deux procédés de recuit (Figure 2.8), on peut noter qu'ils sont quasiment identiques. Ceci indique que l'oxygène de l'atmosphère ne joue pas de rôle pendant l'étape de recuit. En effet, la diffusion d'oxygène dans nos verres est vraiment limitée en raison de sa relativement grande taille. L'oxydation se produit seulement dans la couche superficielle, qui est enlevée par polissage après recuit. En conclusion, l'origine de la bande d'absorption/excitation après recuit n'est pas liée à l'oxydation par l'oxygène dans l'atmosphère.

5.3 Effets de la concentration en CsCl sur les propriétés optiques

Généralement, une large bande d'absorption ou d'émission est un signe d'une grande interaction entre le centre optique et la matrice hôte. Dans ce cas, les propriétés optiques d'un centre optique, comme l'intensité et la position des pics d'absorption et d'émission, sont plus facilement modifiées en changeant le degré de covalence et le champ cristallin de la matrice [45]. D'autre part, quelques études précédentes sur les verres de chalcogenure à base de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ ont déjà démontré qu'en ajoutant des halogénures on peut augmenter l'électronégativité et diminuer le degré de covalence des verres de sulfures [40, 43].

Notamment, des ions de terres-rares tendent à se situer au voisinage des ions halogène parce que ce couple possède une plus grande différence d'électronégativité et il est donc plus stable par rapport au couple $RE^{3+}-S^{2-}$ [36]. Cela change plus significativement l'environnement chimique des ions de terres-rares.

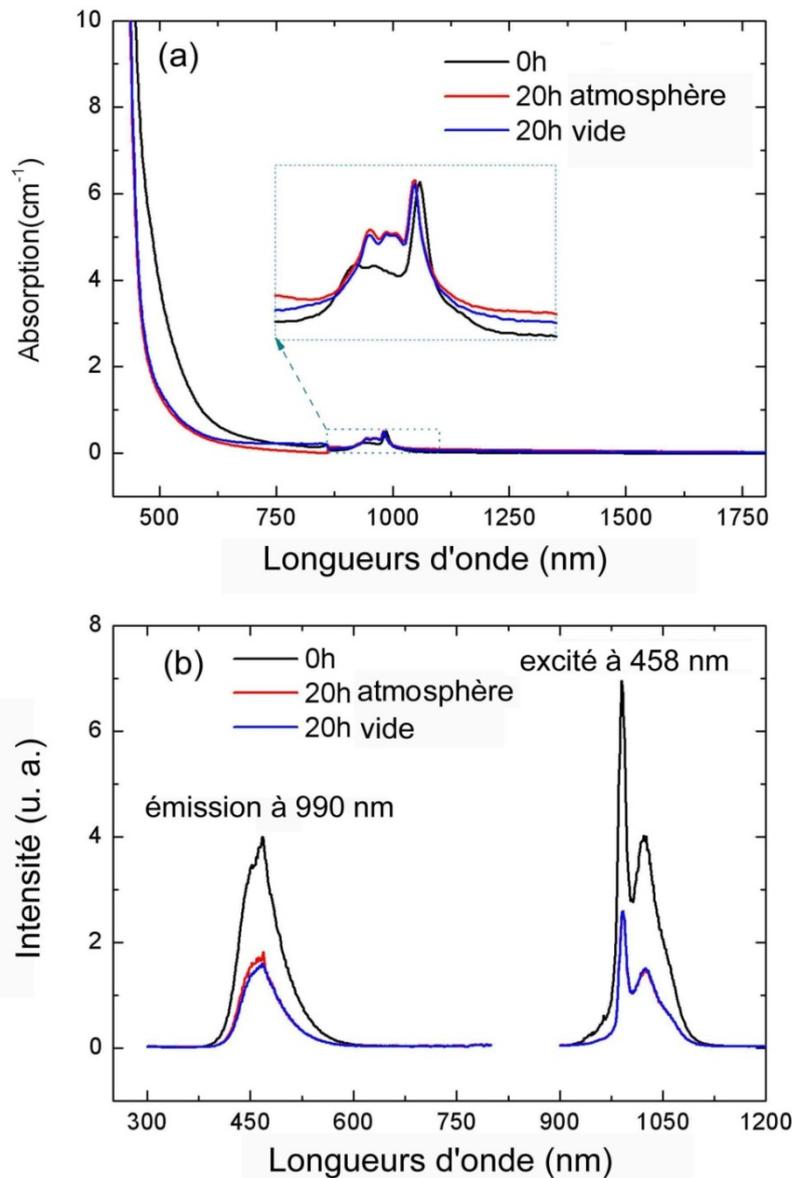


Figure 2.8 (a) Spectres d'absorption et (b) spectres de fluorescence du verre $20Ga_2S_3-65GeS_2-15CsCl$ dopé par Yb_2S_3 à 0,3 % massique après recuit à $380^\circ C$ durant 20h dans l'atmosphère ou sous vide, par rapport à ceux du verre avant recuit.

L'étude ci-dessus a montré que l'ajout de Yb_2S_3 dans les verres de $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ induit une bande d'absorption large entre 400 nm et 600 nm qui excite une émission autour de 1000 nm. Ceci montre qu'il peut convertir la lumière dans une grande région du visible en lumière dans le proche infrarouge. On envisage donc que ce verre dopé puisse être utilisé comme un matériau de « down-conversion » pour les cellules photovoltaïques ou d'autres applications en optique active dans l'infrarouge. Plus intéressant, compte tenu du couplage entre le centre optique et la matrice hôte comme mentionné dans le paragraphe précédent, il est possible d'ajuster continuellement la position de cette bande d'absorption en changeant la composition de CsCl. Si cette supposition est vraie, on peut élaborer un matériau de « down-conversion » avec une bande d'excitation plus large en ajoutant différentes concentrations de CsCl aux verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopés par Yb_2S_3 .

Quatre compositions de verre $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ sont choisies comme indiqué dans le Tableau 2.2. Les quatre verres sont dopés par Yb_2S_3 à 0,3 % massique.

La Figure 2.9 présente les spectres d'absorption des verres avec différentes concentration de CsCl. On observe trois détails changeant lorsque la concentration de CsCl augmente. Premièrement, le pic à $1,9 \mu\text{m}$ dû à l'absorption de OH s'accroît; ceci est lié à l'augmentation de la concentration de CsCl dans le verre et à l'hygroscopicité de CsCl.

Tableau 2.2 Compositions des verres choisis pour étudier l'effets de la teneur en CsCl sur la bande d'absorption/excitation large.

| Échantillon | Composition du verre |
|--------------------|--|
| GGC.A | $25\text{GeS}_2\text{-}25\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}50\text{CsCl}$ |
| GGC.B | $37,5\text{GeS}_2\text{-}25\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}37,5\text{CsCl}$ |
| GGC.C | $50\text{GeS}_2\text{-}25\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}25\text{CsCl}$ |
| GGC.D | $65\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}15\text{CsCl}$ |

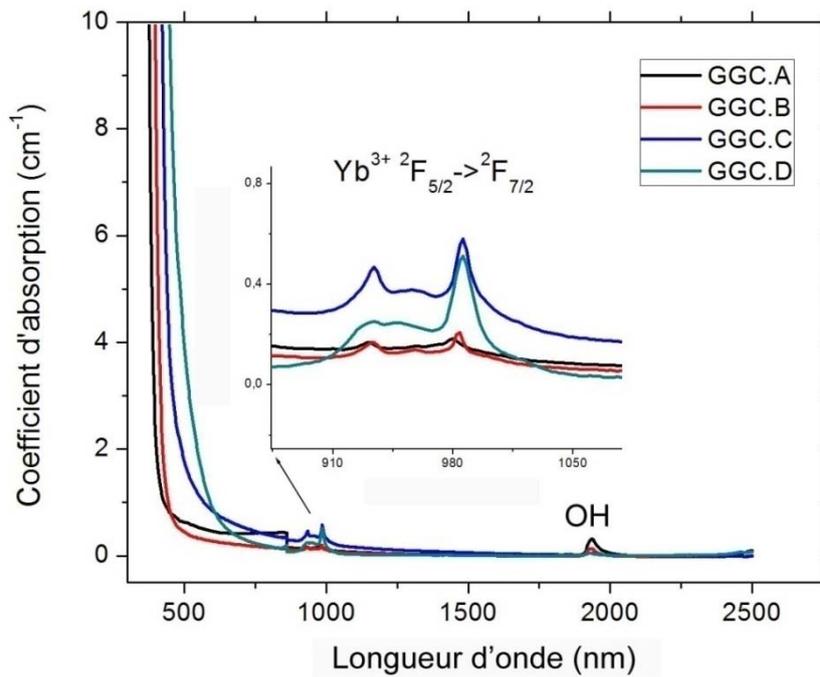


Figure 2.9 Spectres d'absorption des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ contenant 0,3 % massique Yb_2S_3 avec de différentes concentrations de CsCl

Deuxièmement, comme montré dans l'insert de la Figure 2.9, le pic d'absorption d' Yb^{3+} autour de 1000 nm perd évidemment son intensité et se déplace légèrement vers les courtes longueurs d'onde. Les deux variations sont toutes dues au remplacement du soufre par le chlore et à l'augmentation de l'électronégativité de l'environnement d' Yb^{3+} . Plus l'électronégativité de l'anion est forte, plus l'orbite d'électron du cation est comprimée. Ce phénomène, appelé effet néphélauxétique, conduit à l'augmentation de la différence entre les niveaux d'énergie du cation lorsque son environnement est plus électronégatif [45]. C'est-à-dire que la bande d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'onde. Quant à la perte de l'intensité, celle-ci peut être expliquée par la théorie de Judd-Ofelt. Dans le cadre de la théorie de Judd-Ofelt, l'intensité d'absorption est proportionnelle à la force de transition (S_{cal}) de la transition électronique correspondante. Ce dernier est calculé par l'équation ci-dessous :

$$S_{cal}[(S, L)J; (S', L')J'] = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J || U^{(t)} || (S', L')J' \rangle \right|^2 \quad (\text{Equation 2.2})$$

Avec :

$(S, L)J; (S', L')J'$: notations du niveau initial et du niveau final

Ω_i : paramètres phénoménologiques de Judd-Ofelt

$\langle (S, L)J || U^{(i)} || (S', L')J' \rangle$: éléments de matrice réduits de la transition électronique

Les éléments de matrice réduits sont indépendants de la matrice hôte. Cependant, les paramètres phénoménologiques de Judd-Ofelt sont sensibles à l'environnement des ions de terres-rares. En particulier, le paramètre du second ordre Ω_2 est sensible au degré de covalence de la liaison entre l'ion de terre-rare et l'anion. Plus le degré de covalence est grand, plus Ω_2 est élevé. L'ajout de CsCl diminue le degré de covalence et à la fois diminue Ω_2 . Par conséquent, la force d'oscillateur et l'absorption d' Yb^{3+} sont atténuées.

Enfin, le phénomène du décalage de la coupure optique vers l'ultra-violet est observé comme décrit dans l'étude précédente [37]. Malheureusement, la bande d'absorption due à Yb se surperpose à la coupure optique. On ne peut pas savoir si cette bande d'absorption se déplace ou non. Une réponse à cette question peut être apportée par les spectres de fluorescence.

La figure 2.10 montre les spectres de fluorescence normalisés à leur maximum pour faciliter l'observation du décalage de la bande d'excitation dans l'UV/visible. Les intensités relatives des bandes d'excitation des verres par rapport à celle du verre GGC.D sont indiquées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 Intensités relatives des bandes d'excitation des verres par rapport à celle du verre GGC.D.

| Echantillon | GGC.A | GGC.B | GGC.C | GGC.D |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| Intensité relative | 0,02 | 0,25 | 0,83 | 1 |

Sur les spectres d'émission, un décalage léger du pic d'émission d' Yb^{3+} vers les courtes longueurs d'onde est observé lorsque le teneur en CsCl augmente. Ceci est attribué à l'effet néphélauxétique, comme l'absorption d' Yb^{3+} . Quant au spectre d'excitation, on peut noter

deux détails après l'ajout de CsCl dans le verre. D'une part, l'intensité des bandes d'excitation diminue brusquement. D'autre part, la bande d'excitation se décale évidemment vers l'ultra-violet comme attendu.

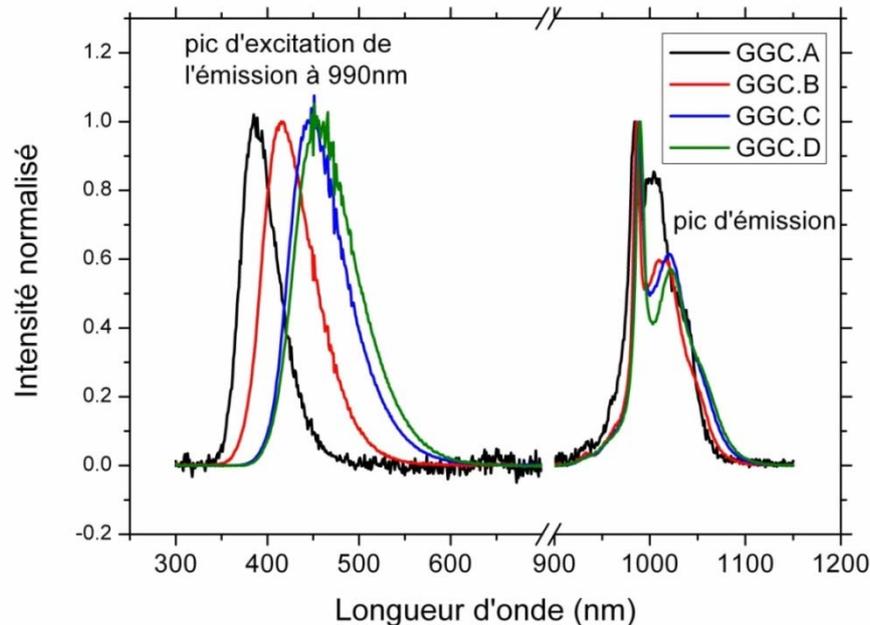


Figure 2.10 Spectres de fluorescence des verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ contenant 0,3 mass% Yb_2S_3 avec différentes concentrations de CsCl

5.4 Origine de la fluorescence d' Yb^{3+}

D'après les résultats montrés ci-dessus, on sait que la bande d'absorption/excitation dans l'UV/visible est due à l'ajout d' Yb , mais elle n'est pas attribuée à la transition $4f$ d' Yb^{3+} . Toutefois, celle-ci peut transférer son énergie à Yb^{3+} et réaliser la « down-conversion » du visible à 1000 nm. Donc cette bande peut être attribuée à la transition du transfert de charge entre $\text{S}^{2-}\text{-Yb}^{3+}$ ou à la transition $f\text{-d}$ d' Yb^{2+} .

La transition du transfert de charge désigne la transition où un électron passe de l'anion au cation après avoir absorbé l'énergie lumineuse. Cet électron reste dans la couche extérieure du cation, ce qui augmente le couplage entre les électrons du cation et la vibration de la matrice hôte et donc conduit à une bande d'absorption large. La Figure 2.11 (a)

schématise le mécanisme de « down-conversion » lié à la transition du transfert de charge via un diagramme de coordonnées configurationnelles. Le diagramme de coordonnées configurationnelle est un diagramme de l'énergie configurationnelle par rapport à la distance metal-ligand. Chaque parabole sur le diagramme représente une configuration (ou un niveau) électronique combinée avec la vibration de la matrice hôte. Tout d'abord, la lumière excite le système du niveau fondamental de la configuration 4f à l'état de transfert de charge (processus ①). Grâce à l'interaction forte entre les électrons du cation et la vibration de la matrice, le système change facilement de l'état de transfert de charge au niveau excité 4f avec une haute énergie de vibration. L'énergie de vibration est rapidement épuisée et le système relaxe à la position d'équilibre (processus ②). Enfin, le système se désexcite dans le niveau fondamental en émettant la lumière avec une plus grande longueur d'onde par rapport à la lumière absorbée [45]. La « down-conversion » de l'état de transfert de charge au niveau 4f de RE^{3+} a été bien appliqué au luminophore rouge dopé avec Eu^{3+} [46, 47]. Quant à Yb^{3+} , ce processus a été également observé dans quelques matrices hôtes [48]. Mais dans ces matrices-là, la bande de transfert de charge se situe normalement dans l'ultra-violet, qui ne peut pas être vraiment utilisé pour améliorer le rendement des cellules solaires.

Il est bien connu que les ions Yb^{2+} peuvent coexister avec les ions Yb^{3+} dans beaucoup de matrices [45]. Mais les travaux sur le transfert d'énergie d' Yb^{2+} à Yb^{3+} sont relativement rares. Récemment, une étude sur la luminescence de $CaAl_2O_4:Yb$ a proposé que la « down-conversion » de l'ultra-violet au proche infrarouge dans cette matrice est réalisé par transfert d'énergie coopératif, où un ion Yb^{2+} transfère son énergie à deux ions Yb^{3+} en même temps (Figure 2.11 (b)) [65]. Ce processus convertit un photon dans l'UV/visible en deux photons dans le proche infrarouge, qui est aussi appelé « quantum-cutting ».

Afin de confirmer à quelle transition cette bande d'absorption/excitation est attribuée, on fait l'analyse de trois points de vue.

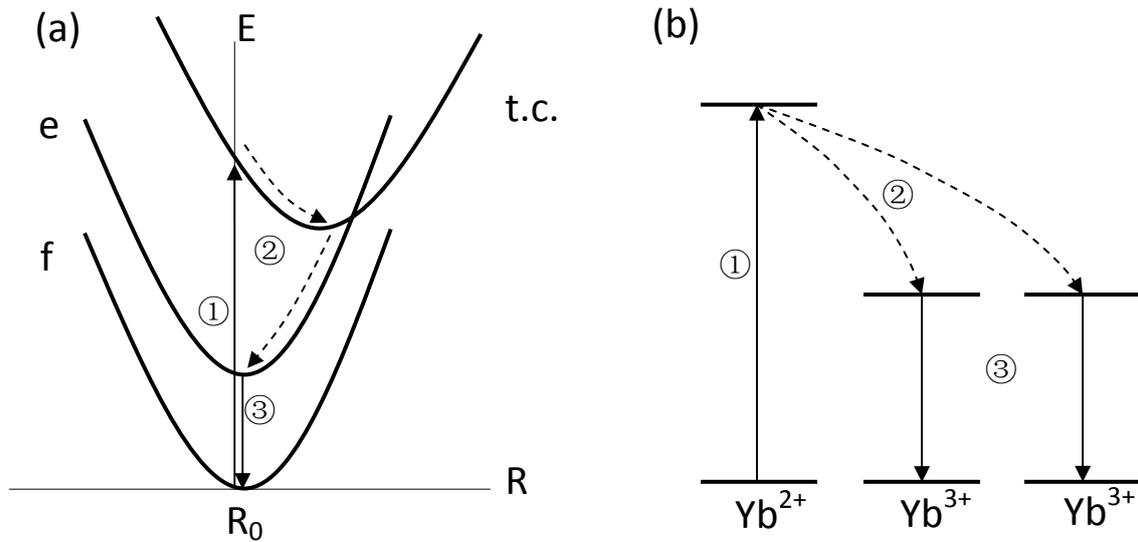


Figure 2.11 Schéma montrant le mécanisme de « down-conversion » lié (a) à la transition du transfert de charge entre S^{2-} - Yb^{3+} et [47] (b) à la transition f-d d' Yb^{2+} . Les flèches pleines indiquent l'absorption ou l'émission de la lumière, et les flèches en pointillé indiquent le transfert d'énergie non-radiatif [65].

Premièrement, si la bande large était attribuée à la transition d' Yb^{2+} , la diminution de son intensité après recuit serait due à l'oxydation d' Yb^{2+} en Yb^{3+} . Par conséquent, l'absorption d' Yb^{3+} à 1000 nm augmenterait. Toutefois, l'intensité intégrale de ce pic change peu (Figure 2.8 (a)). Donc la bande large n'est pas liée à Yb^{2+} . Nous proposons qu'elle soit attribuée au transfert de charge d' Yb^{3+} .

Deuxièmement, en effet, l'énergie pour réaliser le transfert de charge d' Yb^{3+} dans les sulfures peut être estimée par la formule empirique de Jørgensen [49]:

$$E_{CT} = 3,72[\chi_{opt}(S^{2-}) - \chi_{opt}(Yb^{3+})]eV \quad (\text{Equation 2.3})$$

où $\chi_{opt}(S^{2-})$ et $\chi_{opt}(Yb^{3+})$ sont les électronégativités optiques de soufre et d'ytterbium respectivement. L'électronégativité optique de l'anion est la même que l'électronégativité de Pauling. Cette formule peut être comprise intuitivement. L'électronégativité représente la capacité d'attirer les électrons. Plus l'électronégativité de l'anion est forte et celle du cation est faible, plus l'anion perd facilement des électrons et le cation attire les électrons.

C'est-à-dire que les électrons passent de l'anion au cation plus facilement. Par conséquent, l'énergie pour transférer la charge de l'anion au cation diminue, comme décrit par l'Equation 2.3. D'après les données d'électronégativité optique présentées dans les publications, nous pouvons estimer l'énergie de transfert de charge d' Yb^{3+} dans les sulfures par l'Equation 2.3. L'énergie estimée est de 2,64 eV. Si l'on change l'énergie en longueur d'onde, il s'avère que la bande de transfert de charge se situe autour de 470 nm. Cette position est très proche de celle de la bande d'absorption/excitation observée dans les échantillons avec une basse teneur en CsCl, comme le verre $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ dopé par Yb_2S_3 à 0,3 % massique.

Enfin, une analyse de la structure électronique peut nous aider à identifier cette bande d'absorption/excitation. Le diagramme de niveau d'énergie de la Figure 2.12 montre la position du niveau d' Yb^{2+} par rapport à la bande d'énergie de la matrice hôte. L'énergie de transfert de charge E_{CT} approxime le décalage d'énergie E_{Vf} entre le sommet de la bande de valence et l'état fondamental de la configuration $4f^{14}$ d' Yb^{2+} [50]. L'énergie pour stimuler la transition f-d d' Yb^{2+} est égale à l'écart d'énergie entre l'état fondamental de $4f^{14}$ et le niveau le plus bas de $4f^{13}5d^1$ d' Yb^{2+} .

Nous faisons cette analyse sur le verre $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ dopé par Yb_2S_3 à 0,3 % massique. Si la bande observée était due à la transition f-d d' Yb^{2+} , E_{fd} serait égale à 2,71 eV. Parce qu'on n'observe pas d'autre bande large sur les spectres, la bande de transfert de charge doit se situer aux plus courtes longueurs d'onde où elle est couverte par la coupure optique. Ceci indique que E_{Vf} serait supérieure à 2,71 eV. Donc l'écart entre le niveau le plus bas de la configuration $4f^{13}5d^1$ et le sommet de la bande de valence serait au moins de 5,42 eV. La coupure optique du verre se situe à 448 nm (déterminé par la longueur d'onde où le coefficient d'absorption est 10 cm^{-1}), on peut donc estimer que l'écart entre le sommet de la bande de valence et le fond de la bande de conduction est d'environ 2.83 eV. Par conséquent, le niveau le plus bas de la configuration $4f^{13}5d^1$ d' Yb^{2+} se situerait profondément dans la bande de conduction, ce qui entraînerait l'extinction de luminescence par le processus de photoionisation. Si c'était le cas réel, on ne pourrait pas observer la bande d'excitation large dans les spectres d'excitation. En conclusion, la bande d'absorption/excitation large n'est pas attribuée à la transition f-d d' Yb^{2+} mais à la transition du transfert de charge d' Yb^{3+} .

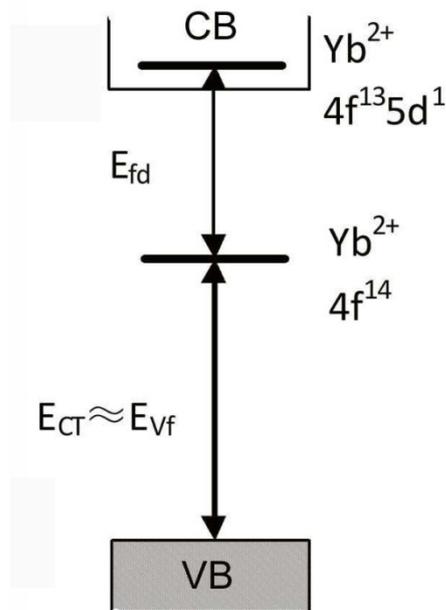


Figure 2.12

Schéma montrant la position du niveau d'énergie d' Yb^{2+} par rapport au « bandgap » de la matrice hôte. E_{CT} est l'énergie de transfert de charge d' Yb^{3+} , qui approxime E_{Vf} , l'écart d'énergie entre le sommet de la bande de valence et l'état fondamental de la configuration $4f^{14}$ d' Yb^{2+} . E_{fd} est l'écart d'énergie entre les niveaux les plus bas des configurations $4f^{14}$ et $4f^{13}5d^1$ d' Yb^{2+}

A présent, nous confirmons que la bande large est due au transfert de charge d' Yb^{3+} . Ceci nous permet d'expliquer le changement des propriétés optiques de cette bande lorsque l'on effectue un recuit ou change la teneur en CsCl. Les études précédentes ont démontré que des cristallites de Ga_2S_3 se forment d'abord pendant le recuit du verre $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ [37, 38, 51]. Comme mentionné ci-dessus, la structuration du pic d'absorption d' Yb^{3+} indique l'incorporation des ions d' Yb^{3+} aux cristallites de Ga_2S_3 . Le « bandgap » de Ga_2S_3 est de 2,7 eV. Compte tenu du fait que l'énergie de transfert de charge d' Yb^{3+} dans sulfure est d'environ de 2,71 eV, on note que le bas de la bande de conduction de Ga_2S_3 et l'état fondamental de $4f^{14}$ d' Yb^{2+} se superposent. Ce changement de la structure électronique diminue l'absorption et la luminescence liées au transfert de charge d' Yb^{3+} , par exemple, par la photoionisation.

D'autre part, lorsque l'on augmente la teneur en CsCl, on augmente aussi l'électronégativité de l'environnement d' Yb^{3+} . D'après l'Equation 2.3, on peut voir que cela conduit à l'augmentation de l'énergie de transfert de charge. Enfin, la bande de transfert de charge se déplace aux courtes longueurs d'onde comme observé dans notre expérience. Vice versa, si l'on connaît la position de la bande de transfert de charge, d'après l'Equation 2.3, on peut estimer l'électronégativité de l'environnement d'un centre de luminescence. Figure 2.13

montre l'électronégativité de l'environnement d' Yb^{3+} calculée par rapport au ratio $\text{Cl}/(\text{Cl}+\text{S})$ des verres. Avec l'ajout de CsCl, l'électronégativité de l'environnement d' Yb^{3+} augmente vers l'électronégativité de Cl. Si la courbe est extrapolée jusqu'à $\text{Cl}/(\text{Cl}+\text{S})=1$, l'électronégativité sera supérieure à celle de Cl. Cela montre que la teneur en CsCl au voisinage d' Yb^{3+} est supérieure au niveau moyen du verre, ce qui est en accord avec les rapports d'autres travaux, qui ont démontré que les ions de terres-rares tendent à rester autour de Cl [36].

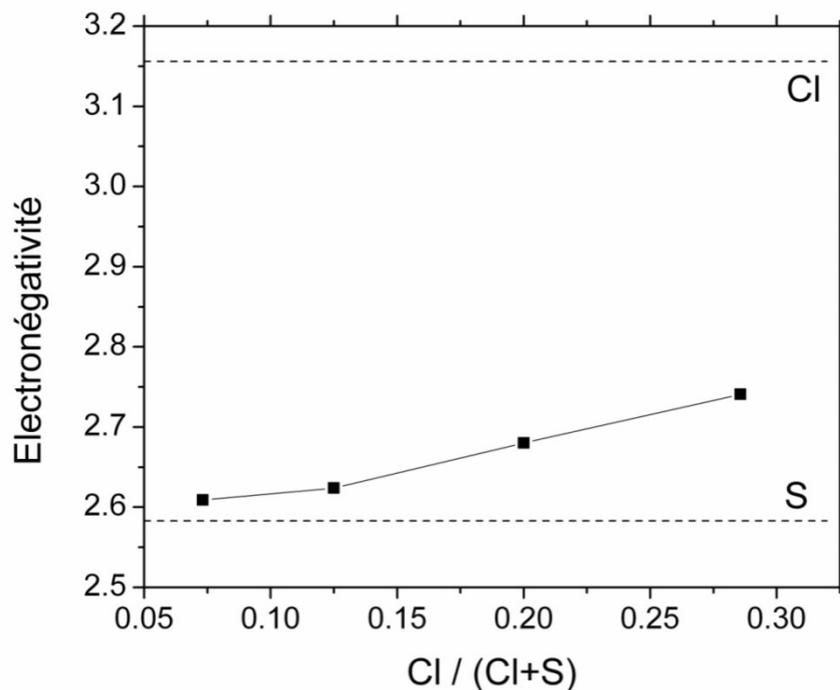


Figure 2.13 Electronégativité de l'environnement d' Yb^{3+} dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ calculée par l'Equation 2.3 et la position de bande de transfert de charge d' Yb^{3+} , par rapport au ratio $\text{Cl}/(\text{Cl}+\text{S})$ des verres.

En résumé, le transfert de charge de $\text{S}^{2-}\text{-Yb}^{3+}$ entraîne une bande d'absorption large dans l'UV/visible dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ contenant Yb^{3+} . La bande peut exciter l'émission d' Yb^{3+} autour de 1000 nm et donc réaliser la « down-conversion » de l'UV/visible au proche infrarouge. Toutefois, ce processus ne multiplie pas de nombre de photon. Il ne s'agit pas de « quantum cutting ». La formation des cristallites dans les verres conduit à l'incorporation d' Yb^{3+} dans ceux-ci, ce qui nuit aux propriétés optiques de la bande de

transfert de charge. De plus, on peut déplacer la position de cette bande continuellement en variant la teneur en CsCl. Ceci permet d'élargir le domaine de « down-conversion » par la combinaison de quelques couches possédant différentes teneurs en CsCl, ou de réaliser la « down-conversion » dans un certain domaine en choisissant la teneur de CsCl correspondante.

6. Étude du processus de « down-conversion » infrarouge dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ codopés par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Dans la section précédente, on a démontré que l'ajout d' Yb^{3+} dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ introduit une bande de transfert de charge qui peut convertir les photons dans un domaine large de IUV/visible en photons à 1000 nm. Malheureusement, ce processus n'est pas encore le « quantum cutting ». Dans cette section, un processus de « down-conversion » qui peut être appelé « quantum cutting » sera montré dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ codopés par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Grâce à la transition résonante entre le niveau ${}^2\text{I}_{11/2}$ d' Er^{3+} et le niveau ${}^4\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} , le couple (Er^{3+} , Yb^{3+}) est bien connu pour son efficacité élevée en « up-conversion » où deux photons de basse énergie sont combinés en un photon de haute énergie [52]. Dans ces conditions, on peut espérer que le « quantum cutting », qui est le processus inverse, puisse se passer. Le « quantum cutting » concernant le couple (Er^{3+} , Yb^{3+}) a été démontré dans plusieurs matrices hôtes comme les halogénures [23, 53-55], mais aucune recherche n'a été menée dans les sulfures.

Afin d'étudier le processus de « down-conversion » infrarouge, nous fixons la concentration d' Er^{3+} et faisons varier celle d' Yb^{3+} , puis nous examinons comment la luminescence dans le visible et dans l'infrarouge change avec l'ajout d' Yb^{3+} . D'après les résultats présentés dans la Section 5.3 de ce chapitre, le verre avec la composition $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-65GeS}_2\text{-15CsCl}$ est choisi comme la matrice hôte vu que l'absorption de la bande de transfert de charge dans ce verre n'est pas très grande à la longueur d'onde de l'absorption d' Er^{3+} (523 nm, correspondant au niveau ${}^2\text{H}_{11/2}$) et que la basse teneur en CsCl ne diminue pas beaucoup l'intensité l'absorption des ions de terres-rares.

Les verres ont été dopés par Er_2S_3 à 0,3 % massique et Yb_2S_3 à x % massique ($x= 0, 0,1, 0,3, \text{ et } 0,5$). Les échantillons sont notés Er0.3, Er0.3Yb0.1, Er0.3Yb0.3 et Er0.3Yb0.5, respectivement. Le verre devient instable vis-à-vis de la dévitrification lorsque la concentration de Yb_2S_3 est supérieure à 0,3 % massique. Ainsi, pendant la préparation du verre Er0.3Yb0.5, l'étape de trempe a été menée en position horizontale. En ajoutant plus de Yb_2S_3 , un verre transparent ne peut plus être obtenu.

6.1 Analyse thermique

Pendant la préparation des verres $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ codopés par Er_2S_3 et Yb_2S_3 , on a déjà observé le fait que l'ajout de Yb_2S_3 nuit à la stabilité vitreuse. Une analyse thermique a été menée pour préciser cet effet d' Yb^{3+} sur la stabilité des verres.

L'analyse thermique a été menée en utilisant un calorimètre différentiel à balayage (DSC2010CE de TA Instruments) sur des échantillons d'environ 9 mg. La vitesse de chauffage pour toutes les mesures de DSC était fixée à $10^\circ\text{C}/\text{minute}$. L'erreur expérimentale sur cette mesure est $\pm 2^\circ\text{C}$.

Les courbes de DSC mesurées sont présentées sur la Figure 2.14. Selon les courbes, la température de transition vitreuse T_g et la température de cristallisation T_x sont obtenues. Celles-ci sont indiquées dans le Tableau 2.4.

On note qu'avec le codopage avec Yb^{3+} , T_g demeure constante à environ 380°C . La petite quantité d' Yb^{3+} ne peut pas influencer significativement le réseau vitreux. Au contraire, un changement significatif du pic de cristallisation se produit avec l'augmentation de la concentration d'Yb. Pour les verres Er0.3 et Er0.3Yb0.1, deux pics de cristallisation sont observés : un faible à basse température et un intense à haute température. L'étude précédente sur les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopés par Er^{3+} a indiqué que le petit pic est attribué à la cristallisation s'appuyant sur les nano-cristallites Ga_2S_3 qui se forment pendant la trempe du verre fondu, et le pic intense est lié à la cristallisation au sein de la matrice vitreuse [39]. Lorsque la concentration d'Yb augmente, le pic dû à la cristallisation au sein de la matrice se déplace de 510°C à 483°C , et à la fin se superpose au pic dû aux nano- cristallites Ga_2S_3 . Ceci indique que Yb^{3+} joue le rôle d'agent de nucléation et stimule le processus de cristallisation,

ce qui est en accord avec le phénomène mentionné ci-dessus qu' Yb^{3+} tend à s'incorporer aux cristallites Ga_2S_3 . De plus, l'intensité du pic de cristallisation devient plus important, indiquant que plus de cristaux se forment avec l'augmentation de la concentration d' Yb^{3+} .

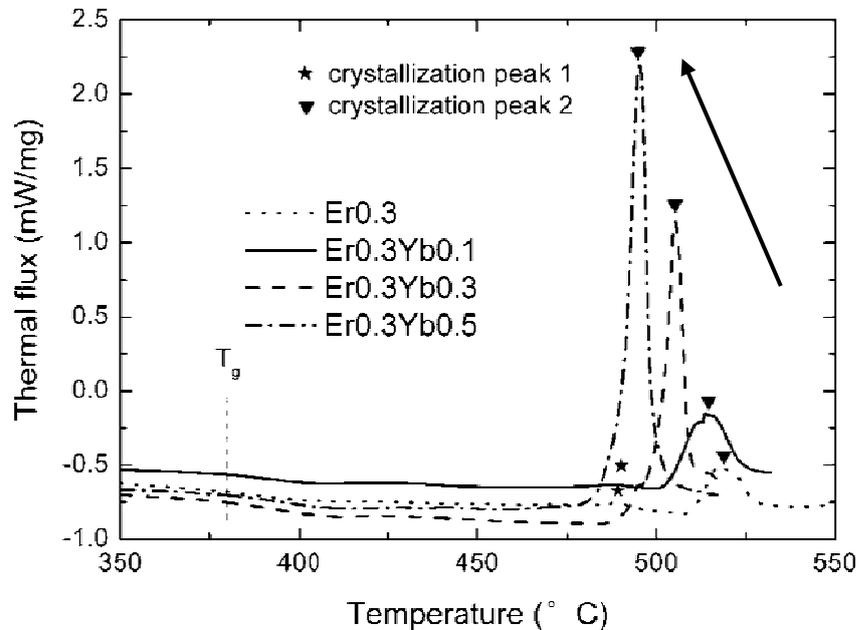


Figure 2.14 Courbes de DSC des verres $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ codopés par Er_2S_3 et Yb_2S_3 . T_g dénote la température de transition vitreuse. La flèche indique que le second pic de cristallisation se déplace vers les basses températures avec la concentration en Yb

Tableau 2.4 Température de transition vitreuse T_g et température de cristallisation T_x (du pic à plus haute température) des verres $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ codopés par Er_2S_3 et Yb_2S_3

| échantillon | Er0.3 | Er0.3Yb0.1 | Er0.3Yb0.3 | Er0.3Yb0.5 |
|-------------|-------|------------|------------|------------|
| T_g (°C) | 374 | 380 | 382 | 379 |
| T_x (°C) | 510 | 503 | 491 | 483 |

6.2 Spectroscopies d'absorption

Tous les verres préparés sont transparents à l'oeil nu, et possèdent une couleur jaune ou orange. Les spectres d'absorption des verres sont présentés sur la Figure 2.15. Tous les verres sont bien transparents dans le rouge et le proche infrarouge.

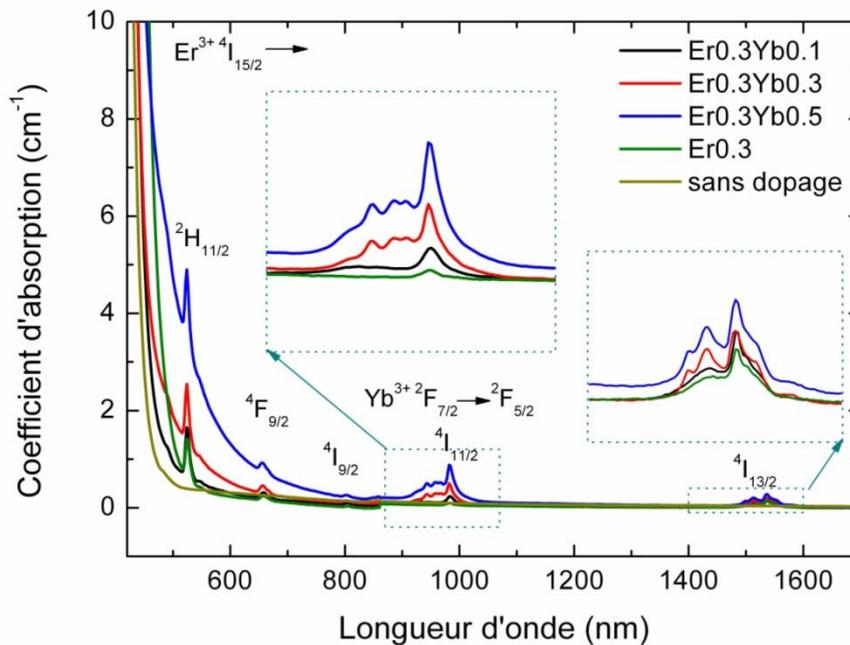


Figure 2.15 Spectres d'absorption des verres 20Ga₂S₃-65GeS₂-15CsCl codopés par Er₂S₃ et Yb₂S₃ comparés avec celui du verre sans dopage

Quelques pics sont observés. Ceux-ci sont liés aux transitions de l'état fondamental à l'état excité de la configuration 4f des ions d'Er³⁺ et Yb³⁺. Si l'on examine soigneusement les pics d'absorption d'Yb³⁺ à 1000 nm et d'Er³⁺ à 1550nm, on peut voir que les pics sont plus structurés dans les verres Er0.3Yb0.3 et Er0.3Yb0.5. Cela est le signe que les ions Er³⁺ et Yb³⁺ s'incorporent aux cristaux lorsque la teneur en Yb₂S₃ est supérieure à 0,3 % massique. Puisqu'on n'observe pas de diffusion de la lumière dans les verres Er0.3Yb0.3 et Er0.3Yb0.5, la taille des cristaux doit être bien inférieure aux longueurs d'onde du domaine visible. On peut donc les appeler « nano-cristaux ».

La section efficace d'absorption représente la capacité d'absorption d'un seul ion dans une certaine matrice. Elle peut être calculée par l'équation ci-dessous :

$$\sigma = \alpha / N \quad (\text{Equation 2.4})$$

où α est le coefficient d'absorption linéaire et N est la quantité des ions par volume unitaire.

α est obtenu par le spectre d'absorption, et N peut être obtenue par l'équation ci-dessous :

$$N = w\rho N_A / M \quad (\text{Equation 2.5})$$

avec : w : pourcentage en masse de l'ion

M : masse molaire de l'ion

ρ : densité du verre

N_A : constante d'Avogadro

La section efficace d'absorption de la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ d' Er^{3+} (par laquelle nous excitons des échantillons dans cette étude) est calculée par l'Equation 2.4 et l'Equation 2.5. La densité du verre utilisée dans le calcul est mesurée pas la méthode d'Archimède. Les résultats ainsi que les paramètres du calcul sont également reportés dans le Tableau 2.5

Tableau 2.5 Section efficace d'absorption σ de la transition ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ d' Er^{3+} et paramètres du calcul : coefficient d'absorption linéaire α , densité du verre ρ , et concentration volumique des ions N .

| Echantillon | Er0.3 | Er0.3Yb0.1 | Er0.3Yb0.3 | Er0.3Yb0.5 |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\sigma(10^{-20} \text{ cm}^2)$ | 2,86 | 3,89 | 4,63 | 5,88 |
| $\alpha (\text{cm}^{-1})$ | 0,718 | 0,972 | 1,167 | 1,452 |
| $\rho (\text{g/cm}^3)$ | 2,999±0,007 | 2,987±0,005 | 3,006±0,004 | 2,943±0,020 |
| $N (10^{19}/\text{cm}^3)$ | 2,51 | 2,50 | 2,52 | 2,47 |

Il faut noter que la section efficace d'absorption dans les verres de sulfure est supérieure d'un ordre de grandeur à celle dans les verres d'oxy-fluorure [54]. Ceci est principalement à cause du degré de covalence élevé et du grand indice de réfraction des sulfures [56]. De plus, on note que la section efficace d'absorption augmente évidemment avec l'ajout de Yb_2S_3 . Compte tenu de l'incorporation d' Er^{3+} aux cristallites Ga_2S_3 entraînée par la concentration d'Yb élevée, on peut expliquer que cette augmentation est attribuée au changement de l'environnement d' Er^{3+} : Il y a des atomes de Cl autour d' Er^{3+} dans le verre, mais seulement S dans les cristallites, ce qui augmente le degré de covalence au voisinage d' Er^{3+} et l'absorption

d'Er³⁺ après cristallisation. Une absorption intense est un paramètre important pour les matériaux de « down-conversion ». Cela est le signe que plus de photons peuvent être convertis. De ce point de vu, le matériau de « down-conversion » à base de sulfure est meilleur que les oxydes et fluorures.

6.3 Spectroscopies de fluorescence

Les spectres d'excitation des verres codopés par Er³⁺/Yb³⁺ sont présentés sur la Figure 2.16.

Dans les spectres d'excitation, on note qu'il y a deux types de pic d'excitation qui peuvent convertir la lumière visible en lumière autour de 990 nm. Le premier est la bande d'excitation large entre 400 – 600 nm, qui est attribuée au transfert de charge de S²⁻-Yb³⁺ comme discuté dans la Section 5 de ce chapitre. Le deuxième est une série de pics pointus. Ceux-ci sont liés à l'absorption 4f d'Er³⁺.

Afin d'étudier le phénomène de « down-conversion » par la bande de transfert de charge dans les verres codopés, les spectres d'émission sous excitation à 458 nm sont enregistrés, et montrés sur la Figure 2.17. Un pic intense à environ 1000 nm apparaît après excitation; il caractéristique du niveau 4f d'Yb³⁺ et est bien excité par la bande de transfert de charge d'Yb³⁺. En plus du pic d'émission d'Yb³⁺, un petit pic peut être observé autour de 1550 nm. Celui-ci est attribué à la transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ d'Er³⁺. Alors le transfert d'énergie d'Yb³⁺ à Er³⁺ se produit, mais l'efficacité de ce processus est faible. De plus, si l'on normalise les spectres d'émission par rapport à la concentration (insert de la Figure 2.17), on peut voir que, dans les verres Er0.3Yb0.1 et Yb0.3, l'intensité d'émission par chaque atome d'Yb est plus élevée que celle dans les verres Er0.3Yb0.3 et Er0.3Yb0.5. Ceci est attribué à la cristallisation dans ces derniers compte tenu du fait que la bande de transfert de charge devient plus faible lorsque Yb³⁺ s'incorpore aux cristallites Ga₂S₃, comme discuté précédemment.

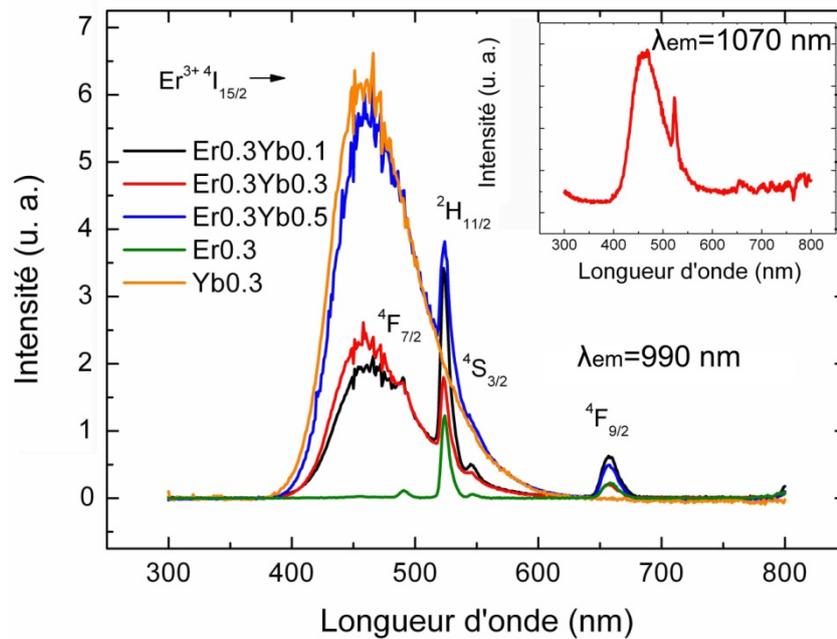


Figure 2.16 Spectres d'excitation des verres $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ codopés par Er_2S_3 et Yb_2S_3 à $\lambda_{\text{em}} = 990 \text{ nm}$. L'insert est le spectre d'excitation du verre $\text{Er}0.3\text{Yb}0.3$ à $\lambda_{\text{em}} = 1070 \text{ nm}$

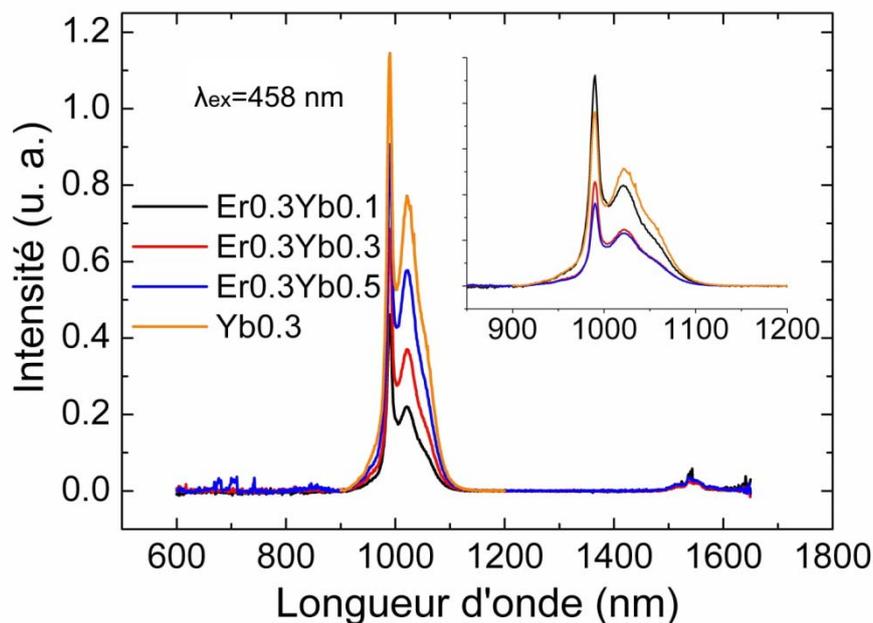


Figure 2.17 Spectres d'émission des verres $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ codopés par Er_2S_3 et Yb_2S_3 sous excitation à 458 nm . L'insert présente les mêmes spectres d'émission normalisés par rapport à la concentration d' Yb^{3+} .

La Figure 2.18 présente les spectres d'émission des échantillons en excitant l' Er^{3+} à 523 nm. Tous les pics d'émission possibles d' Er^{3+} et Yb^{3+} apparaissent dans les spectres. Parmi eux, trois pics à 550 nm, 1000 nm et 1550 nm sont prépondérants. Ceux-ci sont liés à la transition $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), à la superposition des transitions $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) et $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{3+}), et à la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) respectivement.

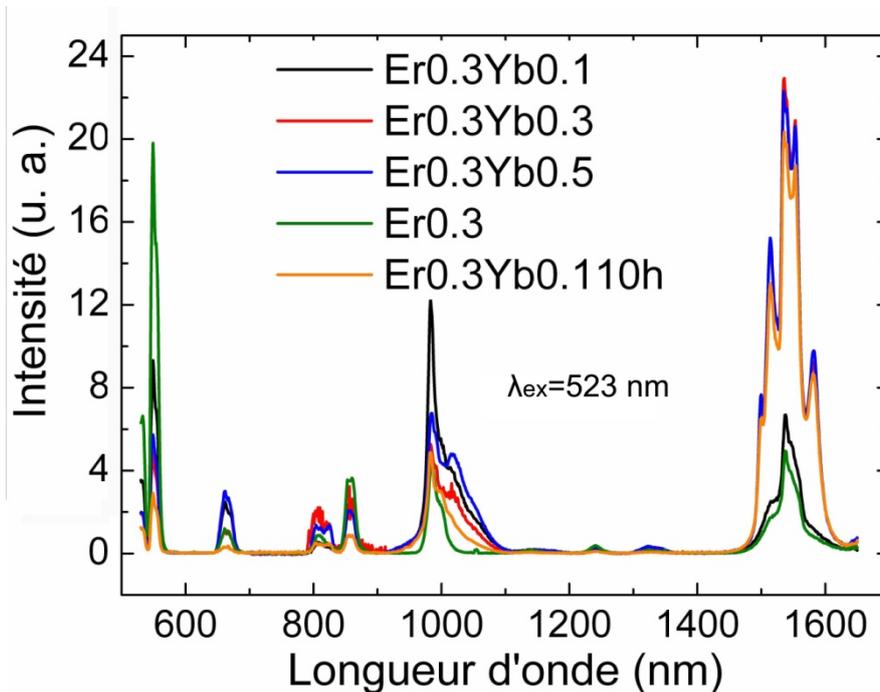


Figure 2.18 Spectres d'émission des verres $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ codopés par Er_2S_3 et Yb_2S_3 sous excitation à 523 nm. Le spectre d'émission du verre $\text{Er}0.3\text{Yb}0.1$ après recuit à T_g durant 10h est également présenté.

En comparant avec le verre $\text{Er}0.3$, on peut voir que, dans les verres codopés par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, le pic à 550 nm est plus faible, et les pics à 1000 nm et à 1550 nm sont plus intenses. De plus, dans les verres codopés, le pic à 1000 nm possède la caractéristique d'émission d' Yb^{3+} , bien que l'ion excité soit Er^{3+} . Dans une certaine mesure, cela indique que la « down-conversion » se passe du visible au proche infrarouge par le transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} . Cette hypothèse s'appuie de plus sur le spectre d'excitation obtenu à $\lambda_{\text{em}}=1070$ nm (insert de la Figure 2.16). Dans le spectre d'émission du verre $\text{Er}0.3$, on note que l'émission de la transition $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ d' Er^{3+} s'étend de 957 nm à 1030 nm. L'émission à

1070 nm est donc seulement attribuée à la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ d' Yb^{3+} . Le pic pointu dû à Er^{3+} existe encore dans le spectre d'excitation. Ceci prouve évidemment que le transfert d'énergie d' Er^{3+} à Yb^{3+} se passe.

A l'aide du diagramme de niveaux d'énergie d' Er^{3+} et Yb^{3+} , on peut savoir comment la « down-conversion » se passe à base du couple ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$). Pour application aux cellules solaires de c-Si, le meilleur processus de « down-conversion » absorbent les photons visibles par le niveau ${}^4F_{7/2}$ d' Er^{3+} et distribue l'énergie à deux ions d' Yb^{3+} , ce qui produit deux photons autour de 1000 nm par la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ d' Yb^{3+} , comme montré sur la Figure 2.19(a).

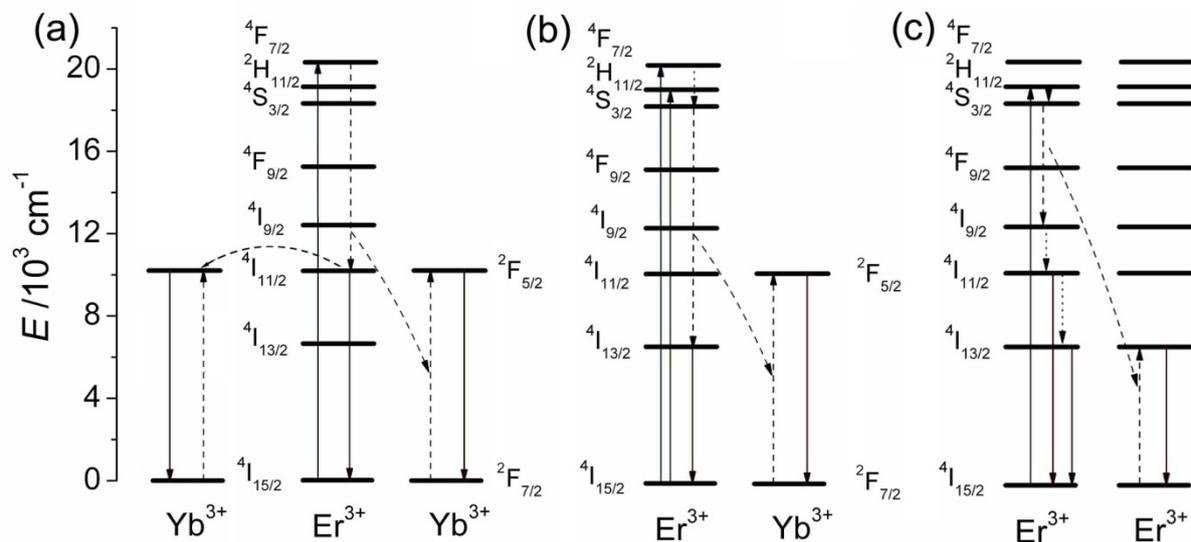


Figure 2.19 (a) Mécanisme de « down-conversion » le meilleur pour des cellules solaires. (b) Mécanisme de « down-conversion » concernant le couple ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) dans nos échantillons. (c) Mécanisme de « down-conversion » dans les verres contenant les nano-cristaux.

En effet, dans nos échantillons, après excitation d' Er^{3+} au niveau ${}^2H_{11/2}$, une relaxation multi-phonon se produit rapidement en raison du petit écart d'énergie entre les niveaux ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$. L'ion d' Er^{3+} est désexcité au niveau ${}^4S_{3/2}$ rapidement. Dans ce cas, un supplément d'énergie thermique de 2060 cm^{-1} est nécessaire pour exciter deux photons à 1000 nm. La possibilité de ce processus est très faible à 300 K d'après le principe de thermodynamique

statistique. A la place, un autre processus pourrait se passer comme montré sur la Figure 2.19(b). Tout d'abord, une relaxation croisée assistée par phonons se passe entre les transitions ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ d' Er^{3+} et ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ d' Yb^{3+} . Puis, deux photons sont émis par les transitions ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ d' Er^{3+} et ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ d' Yb^{3+} , respectivement. Ce processus produit un photon à 1000 nm et un photon à 1550 nm en consommant un photon à 523 nm. Ceci est en accord avec le changement du spectre d'émission après codopage d' Yb^{3+} comme décrit ci-dessus, justifiant notre hypothèse.

En outre, l'influence de la cristallisation est également observée dans les spectres d'émission en excitant à 523 nm. En examinant le changement du pic d'émission d' Yb^{3+} à 1000 nm, on note que son intensité atteint le maximum dans le verre Er0.3Yb0.1. En même temps, l'intensité du pic à 1550 nm augmente brusquement dans les verres Er0.3Yb0.3 et Er0.3Yb0.5 par rapport aux verres Er0.3 et Er0.3Yb0.1. Nous proposons d'attribuer ce changement à la cristallisation du verre. Afin de vérifier cette proposition, le verre Er0.3Yb0.1 a été recuit à 380°C durant 10h. Le même changement que dans les verres Er0.3Yb0.3 et Er0.3Yb0.5 se passe. Le mécanisme de ce changement est schématisé sur la Figure 2.19(c). Parce que les ions Er^{3+} tendent à s'incorporer aux nano-cristaux de Ga_2S_3 , la concentration dans les cristaux est plus élevée que celle dans la matrice vitreuse. Par conséquent, la relaxation croisée entre les ions Er^{3+} devient plus probable. Une relaxation croisée typique entre Er^{3+} est $\text{Er}^{3+}({}^4S_{3/2}) + \text{Er}^{3+}({}^4I_{15/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}({}^4I_{9/2}) + \text{Er}^{3+}({}^4I_{13/2})$ comme montrée sur la Figure 2.19(c). L'ion Er^{3+} au niveau ${}^4I_{9/2}$ est ensuite désexcité aux niveaux ${}^4I_{11/2}$ et ${}^4I_{13/2}$. Enfin, la relaxation croisée entre Er^{3+} affaiblit l'émission à 550 nm et intensifie l'émission dans le proche infrarouge, notamment l'émission à 1550 nm. Dans les verres fortement dopés ou recuits, ce processus devient plus compétitif vis-à-vis de la « down-conversion » à base du couple ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$). Ceci conduit à la diminution du pic à 1000 nm et l'augmentation du pic à 1550 nm.

6.4 Durée de vie de fluorescence et efficacité de transfert d'énergie

Afin d'approfondir l'étude sur le transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} , les courbes de déclin ont été enregistrées pour l'émission à 550 nm.

La figure 2.20 présente les courbes de déclin de l'émission à 550 nm sous excitation à 523 nm, ce qui représente le comportement de désexcitation du niveau $^4S_{3/2}$ d' Er^{3+} . Les courbes deviennent plus non-exponentielles après le codopage avec Yb^{3+} . C'est à cause de la coexistence des relaxations non-radiatives avec différents taux de déclin. D'après la discussion précédente, on peut savoir que les relaxations non-radiatives sont les relaxations croisées entre les couples (Er^{3+}, Yb^{3+}) et (Er^{3+}, Er^{3+}) .

Le durée de vie moyenne du niveau $^4S_{3/2}$ d' Er^{3+} a été calculé par l'Equation 2.6 :

$$\bar{\tau} = \int I_{normal}(t) dt \quad (\text{Equation 2.6})$$

Ici, $I_{normal}(t)$ est l'intensité d'émission normalisée à l'intensité maximale. Pour les verres Er0.3 et Er0.3Yb0.1, le calcul de l'intégrale commence à partir de 40 μs pour enlever l'influence d'un bref processus d'accumulation. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.6. On note que le temps de vie diminue avec l'augmentation de la concentration d' Yb^{3+} . C'est-à-dire que le taux de relaxation du niveau $^4S_{3/2}$ (Er^{3+}) augmente, indiquant la création de nouvelles voies de relaxation qui sont les relaxations croisées entre Er^{3+}/Yb^{3+} ou Er^{3+}/Er^{3+} .

L'efficacité de transfert d'énergie entre Er^{3+}/Yb^{3+} et Er^{3+}/Er^{3+} entraîné par l'ajout d' Yb^{3+} , c'est-à-dire la portion de la relaxation croisée parmi tous les processus de relaxation, peut être estimée en utilisant la durée de vie par l'équation ci-dessous :

$$\eta_{ET} = \frac{\tau_{Er-Yb}^{-1} - \tau_{Er}^{-1}}{\tau_{Er-Yb}^{-1}} = 1 - \frac{\tau_{Er-Yb}}{\tau_{Er}} \quad (\text{Equation 2.7})$$

où τ_{Er} est la durée de vie du verre dopé seulement par Er^{3+} et τ_{Er-Yb} est pour des verres codopés par Er^{3+}/Yb^{3+} . L'efficacité de transfert d'énergie des verres estimée est rassemblée dans le Tableau 2.6. On note que l'efficacité de transfert d'énergie est vraiment faible dans ces échantillons. La première raison est la basse concentration de dopage, ce qui conduit à une longue distance entre les ions et donc au faible taux de transfert d'énergie entre eux. La raison la plus importante est qu'il faut émettre 5 phonons pendant la relaxation croisée entre Er^{3+} et Yb^{3+} pour combler un décalage d'énergie de 1450 cm^{-1} . Cela rend le transfert d'énergie entre Er^{3+}/Yb^{3+} inefficace.

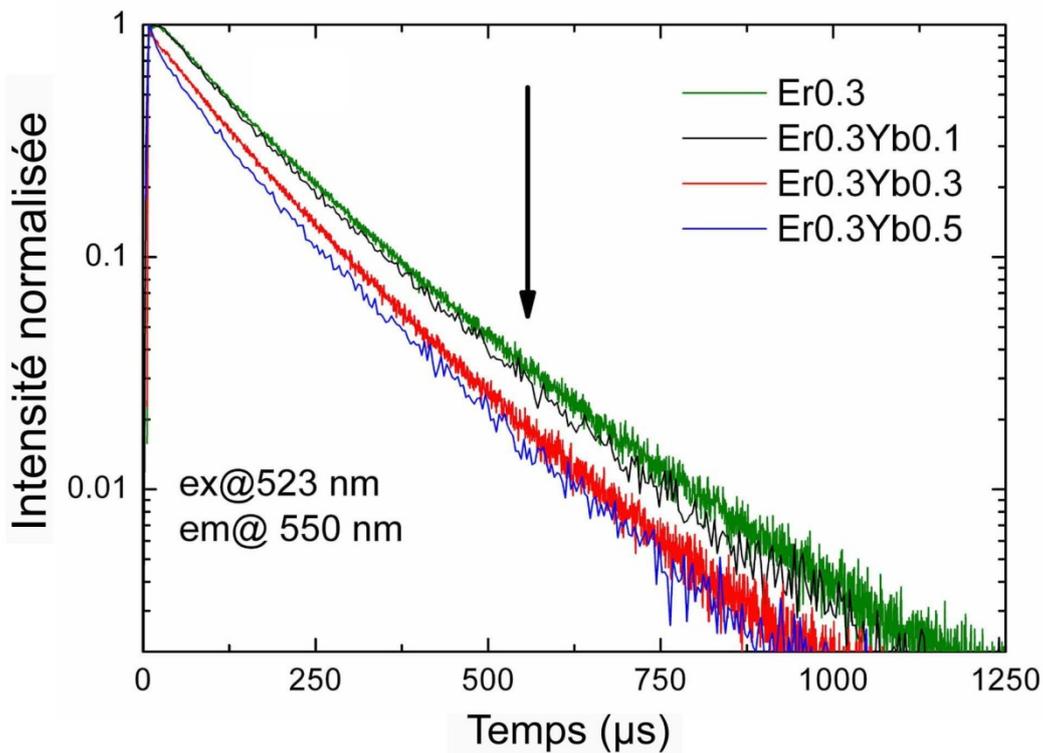


Figure 2.20 Courbes de déclin du niveau $^4S_{3/2}$ d' Er^{3+} en excitant à 523 nm, dans les verres $20Ga_2S_3-65GeS_2-15CsCl$ codopés par Er_2S_3 et Yb_2S_3

Tableau 2.6 Durée de vie moyenne $\bar{\tau}$ et efficacité de transfert d'énergie η_{ET} des verres $20Ga_2S_3-65GeS_2-15CsCl$ codopés par Er_2S_3 et Yb_2S_3

| Echantillon | Er0.3 | Er0.3Yb0.1 | Er0.3Yb0.3 | Er0.3Yb0.5 |
|--------------------------|-------|------------|------------|------------|
| $\bar{\tau}$ (μs) | 144 | 139 | 120 | 106 |
| η_{ET} | -- | 3% | 17% | 26% |

6.5 Analyse du rendement quantique

Si l'on ne tient aucun compte de l'effet du transfert de charge d' Yb^{3+} sur l'excitation à 523 nm, le rendement quantique peut être estimé par l'équation ci-dessous, qui a été largement utilisée dans la littérature [57-60]:

$$\eta'_{QY} = \eta_{Er}(1 - \eta_{ET}) + 2\bar{\eta}_{NIR}\eta_{ET} \quad (\text{Equation 2.8})$$

Avec : η_{Er} efficacité d'émission d' Er^{3+}

$\bar{\eta}_{\text{NIR}}$ efficacité d'émission moyenne dans l'infrarouge

Dans l'Equation 2.8, le premier terme est lié aux photons émis directement par Er^{3+} , et le deuxième terme est lié aux photons qui sont générés par le processus de « down-conversion » du visible à l'infrarouge. Le coefficient du deuxième terme 2 indique que deux photons sont générés en consommant un photon visible. En supposant qu'il n'y a pas d'autre processus non-radiatif sauf le transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} (i.e. $\eta_{\text{Er}} = \bar{\eta}_{\text{NIR}} = 1$), les rendements quantiques estimés des verres Er0.3Yb0.1, Er0.3Yb0.3 et Er0.3Yb0.5 sont égaux à 103%, 117% et 126%, respectivement.

Le rendement quantique mesuré (ou rendement quantique externe) est également obtenu avec le fluoromètre FLS920 équipé d'une sphère intégrante en utilisant la méthode décrite dans le Chapitre 1.

Le Tableau 2.7 regroupe les rendements quantiques mesurés et les rendements quantiques estimés par l'Equation 2.8. Le rendement quantique augmente avec le codopage d' Yb^{3+} d'abord, et diminue lorsque la teneur en Yb_2S_3 excède 0,1 mass%. Le rendement quantique le plus élevé de l'émission au-dessous de 1200 nm, qui peut être utilisé par une cellule solaire de c-Si, est de 51%, et le rendement quantique le plus élevé de l'émission totale est de 76%.

Tableau 2.7 Rendement quantique des verres mesuré par une sphère intégrante, par rapport au rendement quantique estimé par l'Equation 2.8

| Echantillon | Er0.3 | Er0.3Yb0.1 | Er0.3Yb0.3 | Er0.3Yb0.5 |
|---------------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <700 nm | 19% | 15% | 5% | 4% |
| <1200 nm | 22% | 51% | 20% | 14% |
| Total | 33% | 76% | 76% | 43% |
| Total estimé | 100% | 103% | 117% | 126% |

On note que le rendement quantique mesuré de l'émission totale est moins élevé que celui estimé par l'Equation 2.8. Il y a trois raisons.

Premièrement, la longueur d'onde d'excitation s'approche de la coupure optique de la matrice vitreuse. L'absorption élevée de la matrice dans cette région diminue donc le rendement quantique externe.

Deuxièmement, l'efficacité d'émission d' Yb^{3+} et d' Er^{3+} n'est pas de 100% comme supposé. L'efficacité d'émission d' Yb^{3+} à 990 nm (niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$) et d' Er^{3+} à 1540 nm (niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$) est estimée par le rapport des durées de vie mesurées à leurs durées de vie radiatives correspondantes. Pour le premier niveau excité, comme ${}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) et ${}^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}), la durée de vie radiative peut être calculée à partir du spectre d'absorption par l'équation ci-dessous [56]:

$$\tau_{rad} = \left(\frac{8\pi n^2 c}{\lambda^4} \frac{2J_f + 1}{2J_e + 1} \int \sigma(\lambda) d\lambda \right)^{-1} \quad (\text{Equation 2.9})$$

où λ est la longueur d'onde moyenne de l'émission due à la transition du niveau excité ($S_e L_e J_e$) au niveau fondamental ($S_f L_f J_f$), n est l'indice de réfraction, c est la vitesse de la lumière dans le vide, et le terme d'intégrale est la section efficace d'absorption intégrale de la transition $J_f \rightarrow J_e$. Le Tableau 2.8 rassemble les durées de vie mesurées, les durées de vie radiatives calculées et les efficacités d'émission estimées. La perte d'efficacité d'émission peut être attribuée aux impuretés dans le verre, comme OH et HS, qui sont introduits du fait de la nature hygroscopique de CsCl.

Tableau 2.8 Efficacité d'émission des niveaux ${}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) et ${}^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}). Leurs durées de vie mesurées par les courbes de déclin et les durées de vie radiatives calculées par l'Equation 2.9 sont également présentées.

| Echantillon | | Er0.3 | Er0.3Yb0.1 | Er0.3Yb0.3 | Er0.3Yb0.5 |
|----------------|--|-------|------------|------------|------------|
| 990 nm | Durée de vie mesurée (μs) | -- | 149 | 141 | 146 |
| | Durée de vie radiative (μs) | -- | 312 | 325 | 347 |
| | Efficacité d'émission | -- | 48% | 43% | 42% |
| 1540 nm | Durée de vie mesurée (μs) | 3068 | 3455 | 1937 | 1990 |
| | Durée de vie radiative (μs) | 6160 | 4608 | 3828 | 3525 |
| | Efficacité d'émission | 50% | 75% | 51% | 56% |

Troisièmement, lorsque la teneur en Yb_2S_3 est supérieure à 0,3 % massique, l'absorption de transfert de charge à 523 nm devient plus élevée que l'absorption d' Er^{3+} sur la Figure 2.16. En même temps, le rendement quantique mesuré diminue brusquement. Ceci indique que la « down-conversion » liée au transfert de charge d' Yb^{3+} n'est pas efficace, bien que celui-ci puisse exciter Yb^{3+} dans une région large. En effet, à cause de l'interaction forte entre les électrons et la vibration de la matrice hôte, l'état de transfert de charge de $\text{S}^{2-}\text{-Yb}^{3+}$ est également désexcité au niveau fondamental d' Yb^{3+} par voie non-radiative [47]. Par conséquent, son efficacité n'est pas élevée.

En résumé, la « down-conversion » du visible au proche infrarouge a été réalisée par le transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} dans le verre $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. Ce processus sépare l'énergie d'un photon à 523 nm en deux photons à 1000 nm et 1550 nm. Malheureusement, différent de la valeur théorique, le rendement quantique mesuré par une sphère intégrante n'est pas supérieur à 100%. Cela est principalement dû à l'efficacité d'émission faible dans l'infrarouge et l'efficacité de « down-conversion » liée à la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} . La première peut être augmentée en purifiant le verre, et la seconde peut être améliorée en déplaçant cette bande vers les plus courtes longueurs d'onde.

7. Étude du processus de « down-conversion » infrarouge dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ codopés par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

L'étude précédente a démontré que le phénomène de « down-conversion » par transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} dans le verre $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ n'est pas efficace. C'est dû au fait que le décalage d'énergie entre les niveaux $^4\text{S}_{3/2}\text{-}^4\text{I}_{13/2}$ d' Er^{3+} et le décalage d'énergie entre les niveaux $^2\text{F}_{5/2}\text{-}^2\text{F}_{7/2}$ d' Yb^{3+} ne coïncident pas. Dans cette section, un autre couple d'ions de terres-rares $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sera utilisé pour réaliser la « down-conversion » infrarouge. Il a été démontré que ce couple possède une bonne efficacité de transfert d'énergie dans quelques matrices, comme les borates [61], les fluorures [62], les verres d'oxyfluorure [59, 63], etc... Il est possible de réaliser une « down-conversion » infrarouge efficace par ce couple. Toutefois, aucune étude sur ce couple n'a pas été menée dans les sulfures.

Compte tenu du fait que l'absorption de Pr^{3+} dans le visible se situe principalement entre 450 nm et 500 nm, nous choisissons le verre $25\text{Ga}_2\text{S}_3-37,5\text{GeS}_2-37,5\text{CsCl}$ comme matrice. Ceci diminue la superposition entre l'absorption de Pr^{3+} et la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} sans sacrifier trop la capacité d'absorption des ions de terres-rares.

Les verres ont été dopés par Pr_2S_3 à 0,2 % massique et Yb_2S_3 à x % massique ($x= 0, 0,5, 0,8$). Les échantillons sont dénotés Pr0.2, Pr0.2Yb0.5, et Pr0.2Yb0.8, respectivement. Un autre échantillon avec Pr_2S_3 à 0,2 % massique et Yb_2S_3 à 1,4 % massique a été également préparé, mais cet échantillon s'est dévitrifié pendant l'étape de trempe. Donc la solubilité de Yb_2S_3 dans ce verre est d'environ 1,0 % massique. Cette valeur est plus grande que celle dans le verre $20\text{Ga}_2\text{S}_3-65\text{GeS}_2-15\text{CsCl}$. Ceci signifie que le verre $\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2-\text{CsCl}$ est plus stable lorsque la teneur de CsCl est plus élevée, concordant avec la tendance décrite dans les publications antérieures [21, 33, 34].

7.1 Spectroscopies d'absorption et de fluorescence

La Figure 2.21 présente les spectres d'absorption des verres $25\text{Ga}_2\text{S}_3-37,5\text{GeS}_2-37,5\text{CsCl}$ codopés par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Une série de pics pointus apparaît dans les spectres. Ils sont attribués aux transitions des niveaux 4f fondamental aux niveaux 4f excités de Pr^{3+} et Yb^{3+} . On note que le pic autour de 2000 nm se compose de deux pics. L'un est lié à la transition de $^3\text{H}_4$ (Pr^{3+}) à $^3\text{F}_2$ (Pr^{3+}), et l'autre est lié à l'absorption d'OH. Par rapport à celle dans les verres $20\text{Ga}_2\text{S}_3-65\text{GeS}_2-15\text{CsCl}$, l'absorption d'OH est plus notable dans cette série de verres. Ceci signifie que l'effet de désexcitation par les impuretés dans ces verres sera plus important que dans les verres $20\text{Ga}_2\text{S}_3-65\text{GeS}_2-15\text{CsCl}$.

Les trois pics entre 450 nm et 500 nm sont attribués aux niveaux $^3\text{P}_2, ^3\text{P}_1, ^3\text{P}_0$ de Pr^{3+} , respectivement (insert de la Figure 2.21). On note que les trois pics se situent au tout début de la coupure optique du verre, et l'absorption de la matrice est comparable avec l'absorption des niveaux $^3\text{P}_J$ ($J=2,1,0$) de Pr^{3+} . Ceci aura un effet négatif sur l'efficacité de « down-conversion » par le couple $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. De plus, cette situation rend la détermination du coefficient d'absorption de Pr^{3+} plus difficile. Afin de déterminer le coefficient d'absorption de Pr^{3+} , il faut enlever l'effet de la coupure optique de la matrice.

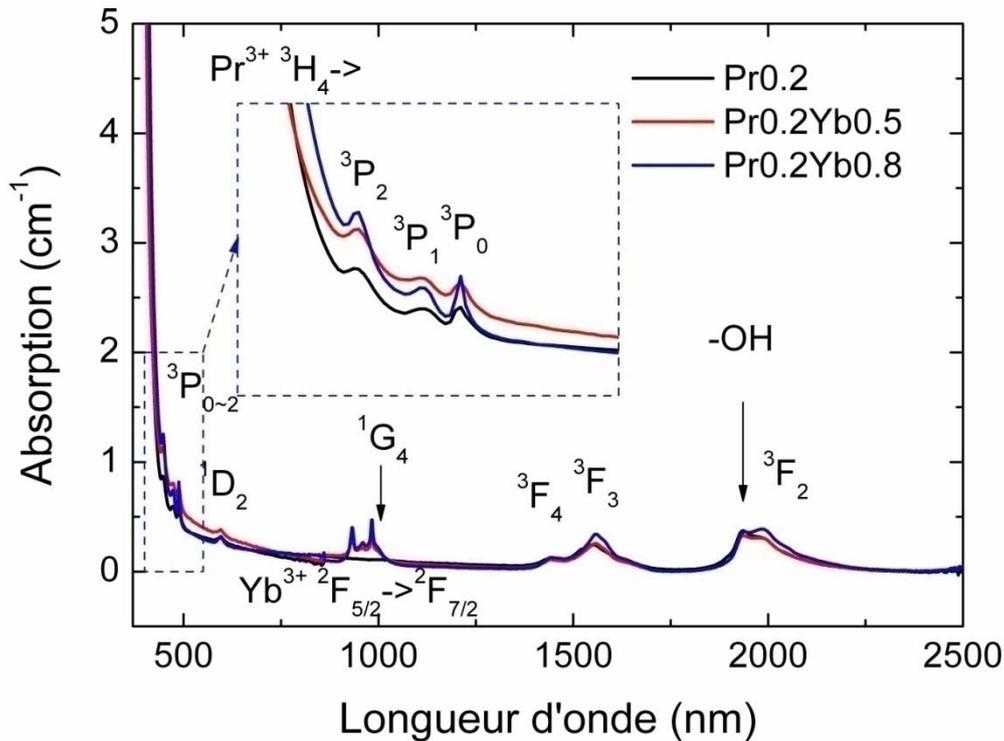


Figure 2.21 Spectres d'absorption des verres $25\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}37,5\text{GeS}_2\text{-}37,5\text{CsCl}$ codopés par Er_2S_3 et Yb_2S_3

Le début de la coupure optique des composés amorphes peut être séparée en deux régions : la « région d'Urbach » lorsque $10^4 > \alpha > 10^0 \text{ cm}^{-1}$ et une « queue » d'absorption faible lorsque $\alpha < 10^0 \text{ cm}^{-1}$. Dans les deux régions, le spectre d'absorption $\alpha(E)$ est une fonction exponentielle de la forme $\alpha(E) \propto \exp(E/E_A)$, où E est l'énergie des photons incidents et E_A est l'énergie d'activation. Particulièrement, l' E_A de la « région d'Urbach » est normalement appelée l'énergie d'Urbach. Enfin, on peut faire l'ajustement de courbe de la coupure optique par la fonction ci-dessous :

$$\alpha(E) = A_1 \exp(E/E_U) + A_2 \exp(E/E_w) \quad (\text{Equation 2.10})$$

La Figure 2.22 présente la courbe d'ajustement de la coupure optique du verre Pr0.2Yb0.8 à titre d'exemple. Par l'ajustement de courbe, on obtient le coefficient d'absorption de la matrice, et par la suite obtient le coefficient d'absorption des ions Pr^{3+} . Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 Coefficients d'absorption de la matrice et des ions Pr^{3+} à 488 nm, dans les verres $25\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}37,5\text{GeS}_2\text{-}37,5\text{CsCl}$ codopés par Er_2S_3 et Yb_2S_3 . Ces données sont obtenues par l'ajustement de courbe des spectres d'absorption des verres. Les sections efficaces d'absorption sont également présentées.

| Echantillon | Pr0.2 | Pr0.2Yb0.5 | Pr0.2Yb0.8 |
|---|-------|------------|------------|
| α de la matrice (cm^{-1}) | 0,193 | 0,183 | 0,223 |
| α de Pr^{3+} (cm^{-1}) | 0,128 | 0,142 | 0,247 |
| σ (10^{-20}cm^2) | 0,761 | 0,841 | 1,464 |

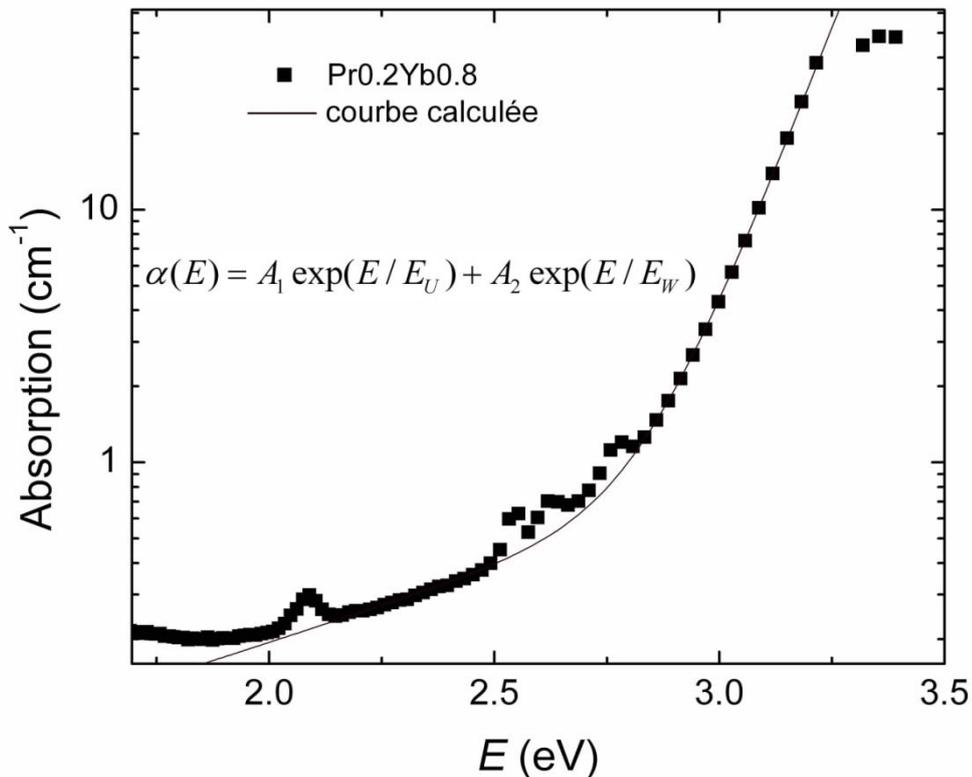


Figure 2.22 Ajustement de courbe de la coupure optique du verre Pr0.2Yb0.8 par l'Equation 2.10. La courbe fine est la courbe d'ajustement.

Similaire aux verres $20\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-}65\text{GeS}_2\text{-}15\text{CsCl}$ codopés par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, l'intensité d'absorption des ions Pr^{3+} augmente avec l'ajout de Yb_2S_3 . Toutefois, les pics d'absorption de

Pr^{3+} et Yb^{3+} ne sont pas structurés après codopage, indiquant l'absence de la cristallisation. L'augmentation de l'absorption peut être liée à l'augmentation du rapport $S/(S+\text{Cl})$ due à l'ajout de Yb_2S_3 , ce qui élève le degré de covalence de la matrice et augmente donc la section efficace d'absorption des ions de terres-rares, comme mentionné précédemment.

La Figure 2.23 présente les spectres d'excitation des verres $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.5}$ et $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}$ à $\lambda_{\text{ém}} = 987 \text{ nm}$. L'émission à 987 nm est principalement due à la transition ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ d' Yb^{3+} . Afin de comparer, le spectre d'excitation de l'émission de Pr^{3+} à 652 nm (transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ de Pr^{3+}) est également enregistré dans le verre $\text{Pr}_{0.2}$; il est montré sur la Figure 2.23. La bande d'excitation large entre 350 nm – 550 nm est attribuée au transfert de charge de $\text{S}^{2-}-\text{Yb}^{3+}$. Les trois pics se superposant à cette bande coïncident avec les pics d'excitation de l'émission de Pr^{3+} à 652 nm, attribués aux niveaux ${}^3\text{P}_J$ ($J=0,1,2$) de Pr^{3+} . On peut donc confirmer le transfert d'énergie de Pr^{3+} à Yb^{3+} .

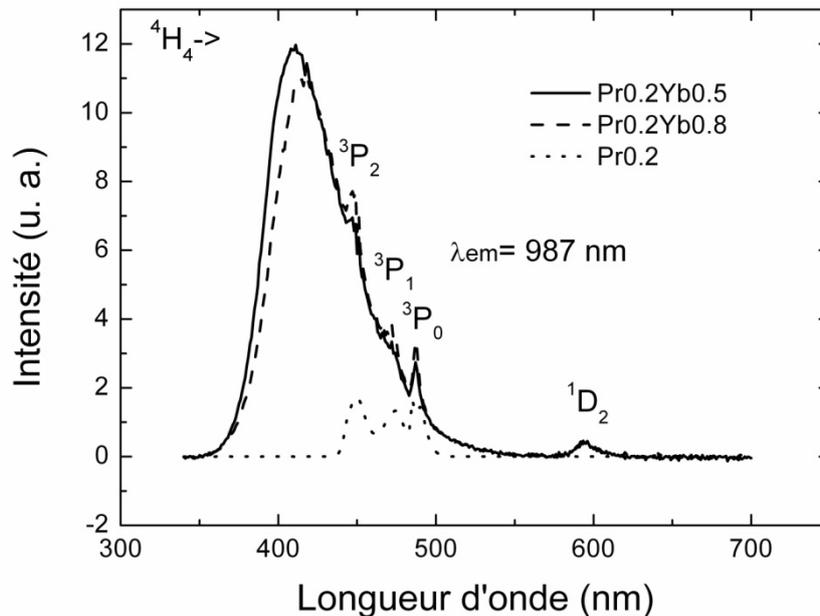


Figure 2.23 Spectres d'excitation des verres $25\text{Ga}_2\text{S}_3-37,5\text{GeS}_2-37,5\text{CsCl}$ codopés par Pr_2S_3 et Yb_2S_3 enregistrés à $\lambda_{\text{ém}} = 987 \text{ nm}$. Le spectre d'excitation du verre $\text{Pr}_{0.2}$ est enregistré à $\lambda_{\text{ém}} = 652 \text{ nm}$.

Les spectres d'émission sous excitation à 487 nm, correspondant à la transition de l'état

fondamental 3H_4 vers l'état excité 3P_0 , sont montrés sur la Figure 2.24. Dans le verre Pr0.2, l'émission est prépondérante dans le visible. Ses pics d'émission dans le visible sont principalement attribués aux transitions du niveau 3P_0 vers les niveaux inférieurs. Seulement un pic d'émission lié à la transition du niveau 1D_2 est observé à 689 nm. Son intensité est très faible, indiquant que la relaxation du niveau 3P_0 vers le niveau 1D_2 possède une faible probabilité. C'est une conséquence de la basse énergie de phonon du verre de sulfure. Le pic unique dans le proche infrarouge se situe à 1032 nm, attribué à la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ de Pr^{3+} .

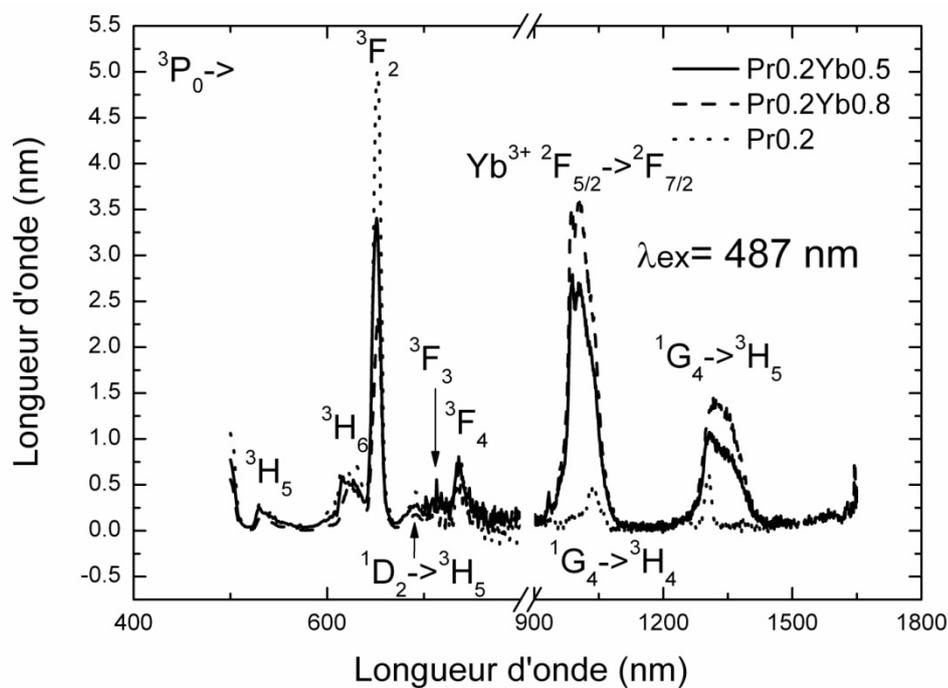


Figure 2.24 Spectres d'émission des verres 25Ga₂S₃-37,5GeS₂-37,5CsCl codopés par Pr₂S₃ et Yb₂S₃ sous excitation à 487 nm.

Après codopage d' Yb^{3+} , on constate que l'émission visible diminue et que deux nouveaux pics apparaissent dans le proche infrarouge. Leur intensité augmente significativement avec l'augmentation de la concentration d' Yb^{3+} . Le pic autour de 1320 nm est attribué à la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ de Pr^{3+} , et le pic autour de 1000 nm est attribué à la transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ d' Yb^{3+} . Bien qu'une partie de l'émission à 1000 nm soit générée par la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} , environ 50% de ce pic est dû à l'excitation de Pr^{3+} à 487 nm (Figure 2.23). Ce changement indique que le transfert d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} peut

convertir efficacement la lumière à 487 nm en lumière proche infrarouge. C'est-à-dire que la « down-conversion » infrarouge peut être réalisée par le couple $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$.

On peut analyser le mécanisme de ce phénomène de « down-conversion » en utilisant le diagramme de niveaux d'énergie de Pr^{3+} et Yb^{3+} (Figure 2.25 (a)). Le mécanisme de « down-conversion » par le couple $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ a été proposé dans d'autres matrices [62]: Après l'excitation de Pr^{3+} au niveau $^3\text{P}_0$, la désexcitation $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$ excite un ion Yb^{3+} qui émet alors un photon à 1000 nm. Ensuite, l'électron encore au niveau $^1\text{G}_4$ de Pr^{3+} se désexcite en transférant l'énergie à un autre ion Yb^{3+} qui émet un autre photon à 990 nm.

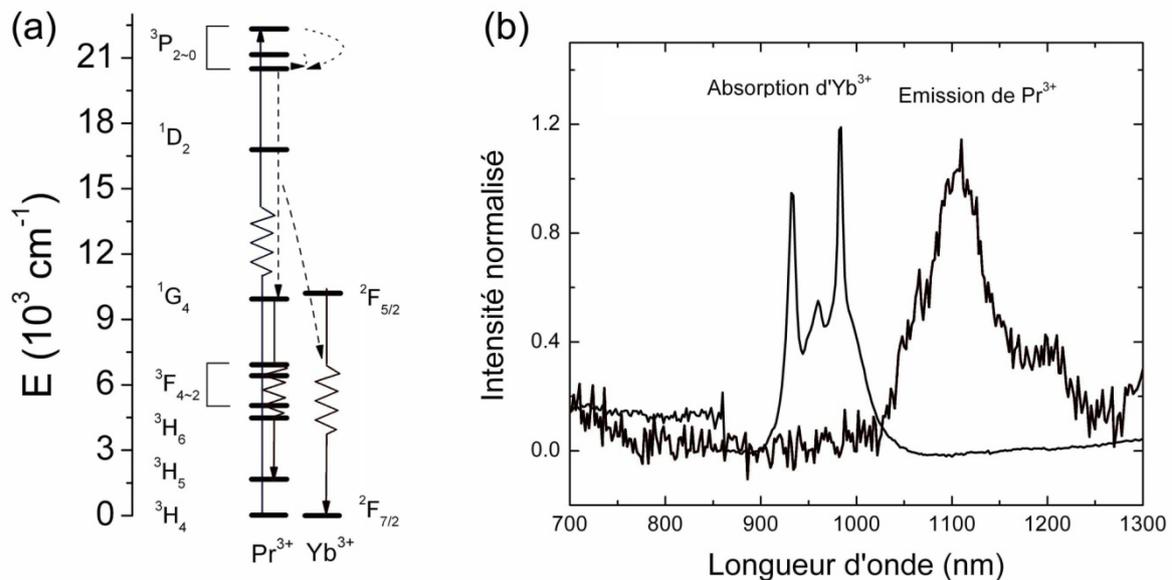


Figure 2.25 (a) Diagrammes de niveaux d'énergie de Pr^{3+} et Yb^{3+} montrant le mécanisme de « down-conversion » concernant le couple ($\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ codopés par Pr_2S_3 et Yb_2S_3 . (b) Chevauchement du pic d'absorption d' Yb^{3+} et du pic d'émission de Pr^{3+} autour de 1000 nm

Afin de vérifier si ce mécanisme marche également dans nos échantillons, les décalages d'énergie entre les niveaux sont calculés. Les positions des pics d'absorption sont utilisées pour déterminer l'énergie des niveaux. Le décalage entre $^3\text{P}_0$ et $^1\text{G}_4$ de Pr^{3+} est de $10,56 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, et celui entre $^1\text{G}_4$ et $^3\text{H}_4$ est de $9,94 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Le décalage entre $^4\text{F}_{5/2}$ et $^4\text{F}_{7/2}$ d' Yb^{3+} est

de $10,20 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Par conséquent, la relaxation croisée ${}^3\text{P}_0(\text{Pr}^{3+}) + {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+}) + {}^4\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ peut se produire efficacement en émettant un phonon de la matrice. En revanche, la relaxation croisée ${}^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+}) + {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^3\text{H}_4(\text{Pr}^{3+}) + {}^4\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ est peu probable.

D'après la théorie de Dexter [64], la possibilité du transfert d'énergie entre deux ions est proportionnelle au chevauchement entre le pic d'absorption de l'ion qui accepte et le pic d'émission de l'ion qui donne. Figure 2.25 (b) présente ensemble le pic d'absorption d' Yb^{3+} lié à la transition ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ et le pic d'émission de Pr^{3+} lié à la transition ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$. On note que les deux pics ne se superposent pas du tout. Ceci confirme que la relaxation croisée ${}^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+}) + {}^4\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^3\text{H}_4(\text{Pr}^{3+}) + {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ est difficile à se produire à la température ambiante.

Enfin, nous proposons le mécanisme de « down-conversion » suivant pour le couple $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dans le verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ (Figure 2.25): Après l'excitation de Pr^{3+} au niveau ${}^3\text{P}_0$, la relaxation croisée ${}^3\text{P}_0(\text{Pr}^{3+}) + {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+}) + {}^4\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ se produit en excitant un ion Yb^{3+} à proximité au niveau ${}^4\text{F}_{5/2}$. Ensuite, l'ion Yb^{3+} est désexcité en émettant un photon à 1000 nm, et l'ion Pr^{3+} est désexcité du niveau ${}^1\text{G}_4$ au niveau ${}^3\text{H}_5$ en émettant un photon à 1320 nm. L'émission liée à la transition du niveau ${}^1\text{G}_4$ vers d'autres niveaux inférieurs peut exister, mais ne peut pas être détectée parce que sa longueur d'onde est au-delà de la gamme de mesure du fluoromètre. Ce processus de « down-conversion » sépare l'énergie d'un photon entre 450–500 nm en deux photons dans le proche infrarouge, c'est donc un processus de « quantum-cutting ».

7.2 Analyse du rendement quantique

D'après le mécanisme discuté ci-dessus, on peut estimer le rendement quantique de ce processus de « down-conversion » par l'équation ci-dessous :

$$\eta'_{\text{QY}} = \eta_{\text{Pr}}(1 - \eta_{\text{ET}}) + (\eta_{\text{Yb}} + \eta_{\text{Pr-}^1\text{G}_4})\eta_{\text{ET}} \quad (\text{Equation 2.11})$$

Avec : η_{Pr} : efficacité d'émission d' Pr^{3+}

η_{Yb} : efficacité d'émission d' Yb^{3+}

$\eta_{Pr-^1G_4}$: efficacité d'émission du Pr^{3+} liée au niveau 1G_4

η_{ET} : efficacité de transfert d'énergie de Pr^{3+} à Yb^{3+}

L'efficacité de transfert d'énergie peut être déterminée par la diminution de la durée de vie du niveau 3P_0 de Pr^{3+} après codopage avec Yb^{3+} , de façon similaire à la méthode utilisée dans le couple Er^{3+}/Yb^{3+} .

La Figure 2.26 présente les courbes de déclin du niveau 3P_0 de Pr^{3+} . En utilisant l'Equation 2.6, on obtient la durée de vie des verres Pr0.2, Pr0.2Yb0.5 et Pr0.2Yb0.8 à 8,3 μs , 7,5 μs et 6,8 μs , respectivement. Le taux de déclin augmente avec l'introduction d' Yb^{3+} , indiquant qu'une nouvelle voie de désexcitation non-radiative est créée. Si l'on attribue cette voie de désexcitation au transfert d'énergie de Pr^{3+} à Yb^{3+} , l'efficacité de transfert d'énergie des verres Pr0.2Yb0.5 et Pr0.2Yb0.8 est égale à 8% et 18%, respectivement.

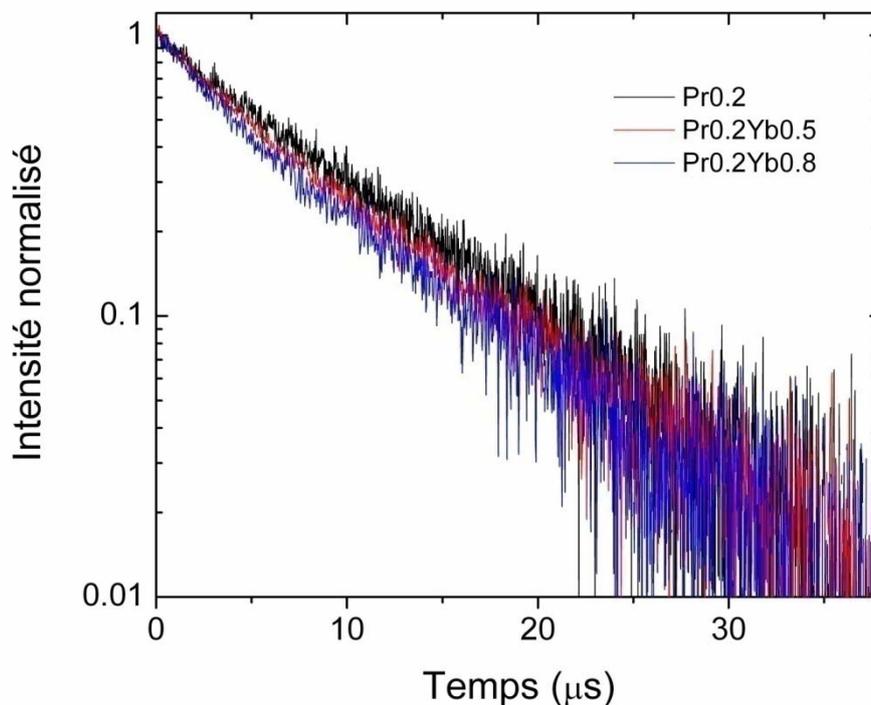


Figure 2.26 Courbes de déclin du niveau 3P_0 de Pr^{3+} à $\lambda_{ex} = 487$ nm et $\lambda_{em} = 689$ nm, dans les verres $Ga_2S_3-GeS_2-CsCl$ codopés par Pr_2S_3 et Yb_2S_3

En supposant que l'efficacité d'émission des ions actifs est de 100%, les rendements quantiques de « down-conversion » calculés par l'Equation 2.11 sont égaux à 108% et 118% pour les verres Pr0.2Yb0.5 et Pr0.2Yb0.8, respectivement.

En effet, parce que cette série de verres contient une grande quantité de CsCl, et donc une grande quantité d'impuretés telles que OH et HS, l'efficacité d'émission des ions actifs ne sera pas élevée. En comparant la durée de vie obtenue à partir des courbes de déclin avec la durée de vie radiative, on trouve que l'efficacité d'émission d'Yb³⁺ dans ces verres n'est que de 30%. De plus, le Tableau 2.9 montre que presque 50% de l'absorption entre 450-500 nm est réalisée par la matrice. Cette partie de l'énergie ne produit pas l'émission efficacement. Enfin, le rendement quantique réel doit être plus petit que la valeur calculée par l'Equation 2.11.

Tableau 2.10 Efficacité d'émission des niveaux $^2F_{5/2}$ (Yb³⁺). Les durées de vie mesurées des courbes de déclin et les durées de vie radiatives calculées par l'Equation 2.9 sont également présentées.

| Echantillon | Durée de vie radiative (μs) | Durée de vie mesurée (μs) | Efficacité d'émission |
|--------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Pr0.2Yb0.5 | 1206 | 361 | 30% |
| Pr0.2Yb0.8 | 1074 | 339 | 31% |

Une mesure directe du rendement quantique est donc nécessaire pour obtenir une valeur réelle. Parce que l'absorption et l'émission des ions de terres-rares dans ces verres sont trop faibles pour être détectées précisément par la sphère intégrante, nous ne pouvions pas mesurer directement le rendement quantique par la sphère intégrante. Au lieu de cela, nous avons utilisé le verre 20Ga₂S₃-65GeS₂-15CsCl codopé par Er₂S₃ à 0,3 % massique et Yb₂S₃ à 0,1 % massique, dont le rendement quantique est connu (76%), comme une référence pour déterminer les rendements quantiques des autres échantillons. En comparant l'absorption et l'émission avec la référence, on estime le rendement quantique des échantillons par la formule ci-dessous :

$$\eta = \eta_r \frac{E}{E_r} \bigg/ \frac{A}{A_r} \quad (\text{Equation 2.12})$$

Avec : η_r : rendement quantique de la référence

$\frac{A}{A_r}$: rapport de l'absorption de l'échantillon à celle de la référence

$\frac{E}{E_r}$: rapport de l'émission de l'échantillon à celle de la référence

Le Table 2.11 regroupe le rendement quantique obtenue par la méthode décrite ci-dessus. Le rendement quantique de « down-conversion » par le transfert d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} est de 50% et 48% dans les verres Pr0.2Yb0.5 et Pr0.2Yb0.8 , respectivement. Bien que le rendement quantique théorique du couple (Pr^{3+} , Yb^{3+}) et celui du couple (Er^{3+} , Yb^{3+}) soient semblables dans nos échantillons, le rendement quantique réel du premier est moins important que le second. Ceci est imputé à plus d'impuretés et à plus d'absorption de la matrice à la longueur d'onde d'excitation dans le premier verre.

Tableau 2.11 Rendement quantique du processus de « down-conversion » dans les verres codopés par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ estimé par l'Equation 2.12. Un faisceau à 487 nm est utilisé pour exciter les ions actifs. Les paramètres A/A_r et E/E_r sont également présentés.

| Echantillon | Pr0.2Yb0.3 | Pr0.2Yb0.5 | Pr0.2Yb0.8 |
|------------------|------------|------------|------------|
| A/A_r | 0,221 | 0,226 | 0,325 |
| E/E_r | 0,068 | 0,149 | 0,205 |
| η total | 24% | 50% | 48% |
| $\eta < 1200$ nm | 24% | 37% | 34% |

En résumé, la « down-conversion » du visible au proche infrarouge a été réalisée par le transfert d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} dans le verre $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$. Différent du mécanisme proposé dans les publications, où l'énergie absorbé par Pr^{3+} dans le visible est transférée à deux ions Yb^{3+} à proximité, dans nos échantillons cette énergie est transféré à un seul ion

d'Yb³⁺ et l'énergie restante est émise par Pr³⁺ lui-même. Ceci s'explique par le recouvrement trop faible entre le pic d'absorption d'Yb³⁺ et le pic d'émission de Pr³⁺ à 1000 nm ce qui empêche le transfert d'énergie de Pr³⁺ (¹G₄) au deuxième ion Yb³⁺. Bien que ce processus convertisse un photon visible en deux photons à 1000 nm et 1320 nm, le rendement quantique est bien inférieur à 100%. Il y a deux raisons : 1. La haute teneur en CsCl jusqu'à 35,5% introduit une grande quantité d'impuretés comme OH et HS, qui diminuent remarquablement l'efficacité d'émission des ions actifs; 2. L'absorption de la matrice est comparable à l'absorption de Pr³⁺ entre 450-500 nm. Toutefois, cette partie de la lumière ne joue pas de rôle dans la « down-conversion ».

8. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la possibilité de réaliser la « down-conversion » du visible au proche infrarouge dans le verre de sulfure. Trois séries d'échantillons ont été étudiés: les verres Ga₂S₃-GeS₂-CsCl dopés par Yb³⁺, les verres 20Ga₂S₃-65GeS₂-15CsCl codopés par Er³⁺/Yb³⁺ et les verres 25Ga₂S₃-37,5GeS₂-37,5CsCl codopés par Pr³⁺/Yb³⁺. Les trois séries correspondent à trois mécanismes différents de « down-conversion », respectivement :

(1) « Down-conversion » par la bande de transfert de charge d'Yb³⁺. Dans la matrice de sulfure, la bande de transfert de charge d'Yb³⁺ se situe autour de 450 nm. L'ion Yb³⁺ à l'état de transfert de charge peut se désexciter au niveau ²F_{5/2}. Ce processus convertit un photon visible en un photon à 1000 nm. Cette bande est large et son absorption est importante. De plus, lorsque la teneur en CsCl dans le verre change de 15% à 50%, la position de la bande peut être décalée de 459 nm à 385 nm. Ceci permet de convertir les photons dans une région spectrale large en un photon à 1000 nm. Malheureusement, ce processus de « down-conversion » n'est pas efficace, et il ne multiplie pas le nombre de photons. Donc, celui-ci n'est pas utile pour améliorer le rendement de conversion des cellules solaires photovoltaïques.

(2) « Down-conversion » par transfert d'énergie dans le couple (Er³⁺, Yb³⁺). Après l'absorption d'un photon à 523 nm par Er³⁺, le transfert d'énergie d'Er³⁺ à Yb³⁺ est réalisé par la relaxation croisée Er³⁺(⁴S_{3/2})+Yb³⁺(²F_{7/2})→Er³⁺(⁴I_{13/2})+Yb³⁺(²F_{5/2}). Puis, un photon à 1000

nm est émis par Yb^{3+} et un autre photon à 1550 nm est émis par Er^{3+} . Théoriquement, ce processus crée deux photons infrarouges en consommant un photon visible. Le rendement quantique de ce processus est encore inférieur à 100%. La meilleure valeur est de 76%. Deux raisons principales à cela : Premièrement, la nature hygroscopique de CsCl introduit des impuretés comme OH et HS dans le verre, qui diminue l'efficacité d'émission des ions actifs; Deuxièmement, la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} , dont l'efficacité de conversion n'est pas élevée, se superpose au pic d'absorption d' Er^{3+} à 523 nm.

(3) « Down-conversion » par transfert d'énergie dans le couple (Pr^{3+} , Yb^{3+}). Après l'absorption d'un photon entre 450-500 nm par Pr^{3+} , le transfert d'énergie de Pr^{3+} à Yb^{3+} est réalisé par la relaxation croisée $\text{Pr}^{3+}(^3\text{P}_0) + \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow \text{Pr}^{3+}(^1\text{G}_4) + \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$. Puis, un photon à 1000 nm est émis par Yb^{3+} et l'autre photon à 1320 nm est émis par Pr^{3+} . Par rapport au verre codopé par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, il faut introduire plus de CsCl dans le verre pour décaler la coupure optique et la bande de transfert de charge aux courtes longueurs d'onde, et diminuer leur recouvrement aux pics d'absorption de Pr^{3+} . Mais ceci endommage l'efficacité d'émission des ions actifs. Le rendement quantique de « down-conversion » est moins important que dans le verre codopé par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. La meilleure valeur n'est que de 50%.

En outre, nous avons étudié l'effet de la cristallisation sur la « down-conversion » dans les échantillons. D'une part, la cristallisation diminue l'absorption de la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} et sa capacité d'exciter l'émission d' Yb^{3+} . D'autre part, la cristallisation crée des régions riches en ions Er^{3+} , ce qui promeut la relaxation croisée entre les ions Er^{3+} . Par conséquent, les photons visibles absorbés sont efficacement convertis en photons à 1550 nm et le nombre des photons est multiplié.

En conclusion, du point de vue d'améliorer le rendement des cellules solaires, les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopés par des ions de terres-rares ne sont pas adaptés, et c'est pour trois raisons. Premièrement, la concentration de dopage est limitée par la stabilité vitreuse. La faible concentration d' Yb^{3+} limite l'efficacité de transfert d'énergie au sein des couples (Er^{3+} , Yb^{3+}) et (Pr^{3+} , Yb^{3+}) et donc limite le rendement quantique de « down-conversion ». Deuxièmement, l'hygroscopicité de CsCl introduit des impuretés qui nuisent à l'efficacité d'émission des ions actifs. Troisièmement, dans les sulfures, la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} se situe normalement dans la région bleue. Cette bande absorbe la lumière qui est

principalement utilisée pour la « down-conversion », mais elle ne peut pas la convertir en infrarouge efficacement. Bien que cette bande puisse être déplacée aux courtes longueurs d'onde en augmentant la teneur en CsCl, ceci augmente également la quantité d'impuretés et diminue le rendement quantique à la fin. Dû à la position de la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} , les sulfures purs ne constituent pas une matrice appropriée pour les matériaux de « down-conversion » infrarouge contenant Yb^{3+} . Mais les matrices contenant S^{2-} et d'autres anions plus électronégatifs peuvent être adaptées. Par exemple, les oxysulfures qui seront étudiés dans le Chapitre 3.

Référence

- [1] S. R. Elliott, A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 81 (1986): 71-98.
- [2] M. H. Cohen, H. Fritzsche, and S. R. Ovshinsky, Simple band model for amorphous semiconducting alloys. *Physical Review Letters*, 22 (1969): 1065-1068.
- [3] E. A. Davis and N. F. Mott, Conduction in non-crystalline systems. *Philosophical Magazine*, 22 (1970): 903-927.
- [4] S. R. Ovshinsky, Reversible electrical switching phenomena in disordered structures. *Physical Review Letters*, 21 (1968): 1450-1453.
- [5] H. Fritzsche, Why are chalcogenide glasses the materials of choice for Ovonic switching devices. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007): 878-882.
- [6] F. Salam, J. C. Giuntini, and J. V. Zanchetta, Ionic Conductivity of Silver Chalcogenide Glasses *Ionics*, 1 (1995): 171-176.
- [7] J. Saienga, Y. Kim, B. Campbell, and S. W. Martin, Preparation and characterization of glasses in the $\text{LiI}+\text{Li}_2\text{S}+\text{GeS}_2+\text{Ga}_2\text{S}_3$ system. *Solid State Ionics*, 176 (2005): 1229-1236.
- [8] V. Balan, A. Piarristeguy, M. Ramonda, A. Pradel, and M. Ribes, Phase separation of ionic conductivity: an electric force microscopy investigation of silver chalcogenide glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8 (2006): 2112-2116.
- [9] M. N. Kozicki and M. Mitkova, Mass transport in chalcogenide electrolyte films - materials and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006): 567-577.
- [10] M. J. Schöning, S. Schmidt, J. Schubert, W. Zander, S. Mesters, P. Kordos, H. Lüth, A. Legin, B. Seleznev, and Y. G. Vlasov, Thin film sensors on the basis of chalcogenide glass materials prepared by pulsed laser deposition technique. *Sensors and Actuators B*, 68 (2000): 254-259.
- [11] R. Frerichs, New optical glasses transparent in the infra-red up to 12 μm . *Physical Review*, 78 (1950): 643-643.
- [12] N. Mehta, Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 65 (2006): 777-786.

- [13] C. T. Hach, K. Cerqua-Richardson, J. R. Varner, and W. C. LaCourse, Density and microhardness of As-Se glasses and glass fibers. *Journal of Non-Crystalline solids*, 209 (1997): 159-165.
- [14] A. R. Hilton, D. J. Hayes, and M. D. Rechten, Infrared absorption of some high-purity chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, 17 (1975): 319-338.
- [15] P. J. Webber and J. A. Savage, Some physical properties of Ge-As-Se infrared optical glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, 20 (1976): 271-283.
- [16] J. A. Savage, P. J. Webber, and A. M. Pitt, The potential of Ge-As-Se-Te glasses as 3-5 μm and 8-12 μm infrared optical materials. *Infrared Physics*, 20 (1980): 313-320.
- [17] J. Lucas, Infrared glasses. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4 (1999): 181-187.
- [18] B. Bureau, X. Zhang, and F. Smektala, Recent advances in chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, 345&346 (2004): 276-283.
- [19] Y. Durteste, M. Monerie, J. Y. Allain, and H. Poignant, Amplification and lasing at 1.3 μm in praseodymium-doped fluorozirconate fibres. *Electronics Letters*, 27 (1991): 626-628.
- [20] K. Wei, D. P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, and G. H. Sigel, Pr³⁺-doped Ge-Ga-S glasses for 1.3 μm optical fiber amplifiers. *Journal of Non-Crystalline solids*, 182 (1995): 257-261.
- [21] J.-L. Adam, Y. Guimond, A. M. Jurdyc, L. Mugnier, and B. Jacquier, Optical properties of stabilized Dy³⁺-doped sulfide glasses for 1.3 μm amplification. *SPIE*, 3280 (1998): 31-38.
- [22] S. Guy, A. M. Jurdyc, B. Jacquier, and W. M. Meffre, Excited states Tm spectroscopy in ZBLAN glass for S-band amplifier. *Optics Communications*, 250 (2005): 344-354.
- [23] L. Aarts, B. M. van der Ende, and A. Meijerink, Downconversion for solar cells in NaYF₄:Er, Yb. *Journal of Applied Physics*, 106 (2009): 023522.
- [24] P. N. Kumta and S. H. Risbud, Review Rare-earth chalcogenides - an emerging class of optical materials. *Journal of Materials Science*, 29 (1994): 1135-1158.
- [25] A. Zakery and S. R. Elliott, Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their applications. *Optical science*, ed. W. T. Rhodes. 2007, New York: Springer Berlin Heidelberg.
- [26] J. Flahaut, M. Guittard, and A. M. Loireau-Lozac'h, Rare-earth sulfide and oxysulfide glasses. *Glass Technology*, 24 (1983): 149-156.

- [27] J. A. M. Neto, E. R. Taylor, B. N. samson, J. Wang, D. W. Hewak, R. I. Laming, D. N. Payne, E. Tarbox, P. D. Maton, G. M. Roba, B. E. Kinsman, and R. Hanney, The application of Ga:La:S-based glass for optical amplification at 1.3 μm . *Journal of Non-Crystalline solids*, 184 (1995): 292-296.
- [28] K. Wei, D. P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, and G.H. Sigel, Spectroscopy of Dy³⁺ in Ge-Ga-S glass and its suitability for 1.3- μm fiber-optical amplifier applications. *Optical Letters*, 19 (1994): 904-906.
- [29] J. Heo and Y. B. Shin, Absorption and mid-infrared emission spectroscopy of Dy³⁺ in Ge-As (or Ga) -S glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, 196 (1996): 162-167.
- [30] J. Heo, J. M. Yoon, and S.-Y. Ryou, Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La³⁺ in GeS₂-Ga₂S₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, 238 (1998): 115-123.
- [31] Y. S. Kim, W. Y. Cho, Y. B. Shin, and J. Heo, Emission characteristics of Ge-Ga-S glasses doped with Tm³⁺/Ho³⁺. *Journal of Non-Crystalline solids*, 203 (1996): 176-181.
- [32] E. G. Nedoshovenko, E. Y. Turkina, Y. S. Tver'yanovich, and Z. U. Borisova, Glass formation and interaction of components in the NaCl-Ga₂S₃-GeS₂ system. *Vestnik Leningradskogo Universiteta*, 4 (1986): 52.
- [33] Y. S. Tver'yanovich, E. G. Nedoshovenko, V. V. Aleksandrov, E. Y. Turkina, A. S. Tverjanovich, and I. A. Sokolov, Chalcogenide glasses containing metal chlorides. *Glass physics and chemistry*, 22 (1996): 9-14.
- [34] A. Tverjanovich, Y. S. Tver'yanovich, and S. Loheider, Raman spectra of gallium sulfide based glasses. *Journal of non-crystalline solids* 208 (1996): 49-55.
- [35] Y. S. Tver'yanovich, V. V. Aleksandrov, I. V. Murin, and E. G. Nedoshovenko, Glass-forming ability and cationic transport in gallium containing chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, 256&257 (1999): 237-241.
- [36] L. S. Griscom, J.-L. Adam, and K. Binnemans, Optical study of halide modified sulfide glasses containing neodymium ions. *Journal of Non-Crystalline solids*, 256&257 (1999): 383-389.
- [37] Y. Ledemi, Verres et vitrocéramiques à base de chalo-halogénure dopés par des ions de terres rares pour la luminescence dans le visible. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Rennes, 2006.
- [38] E. Guillevic, Verres et vitrocéramiques de chalcogéures: Nouveau procédé de synthèse et

dopage par les ions lanthanides. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Rennes, 2009.

[39] E. Guillevic, M. Allix, X. Zhang, J.-L. Adam, G. Matzen, and X. Fan, Synthesis and characterization of chloro-sulphide glass-ceramics containing neodymium (III) ions. *Materials Research Bulletin*, 45 (2010): 448-455.

[40] Y. B. Shin, J. Heo, and H. S. Kim, Enhancement of the 1.31- μm emission properties of Dy^{3+} -doped Ge-Ga-S glasses with the addition of alkali halides. *Journal of Materials Research*, 16 (2001): 1318-1324.

[41] X. Zhang, H. Ma, and J. Lucas, A new class of infrared transmitting glass-ceramics based on controlled nucleation and growth of alkali halide in a sulphide-based glass matrix. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 337 (2004): 130-135.

[42] P. N. Kumta and S. H. Risbud, *American Ceramic Society Bulletin*, 69 (1990): 1977.

[43] J. Le Person, V. Nazabal, R. Balda, J.-L. Adam, and J. Fernández, Optical properties of Yb^{3+} ions in halogeno-sulphide glasses. *Optical Materials*, 27 (2005): 1748-1753.

[44] C. Lin, *Cristallisation contrôlée et propriétés physico-chimiques de vitrocéramiques de chalcogénure à base de GeS_2* . Thèse de doctorat, Wuhan University of Technology & Université de Rennes 1, Rennes, 2010.

[45] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*. 1994, New York: Springer-Verlag Telos.

[46] C. W. Struck and W. H. Fonger, Role of the charge-transfer states in feeding and thermally emptying the ^5D states of Eu^{3+} in yttrium and lanthanum oxysulfides *Journal of Luminescence*, 1-2 (1970): 456-469.

[47] P. Dorenbos, Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (2003): 8417-8434.

[48] L. van Pieterse, M. Heeroma, E. de Heer, and A. Meijerink, Charge transfer luminescence of Yb^{3+} . *Journal of Luminescence*, 91 (2000): 177-193.

[49] P. Dorenbos, The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. *Journal of Luminescence*, 111 (2005): 89-104.

[50] P. Dorenbos, Lanthanide charge transfer energies and related luminescence, charge carrier trapping, and redox phenomena. *Journal of Alloys and Compounds*, 488 (2009): 568-573.

- [51] Y. Ledemi, B. Bureau, L. Calvez, M. le Floch, M. Rozé, C. Lin, X. H. Zhang, M. Allix, G. Matzen, and Y. Messaddeq, Structural Investigation of Glass Ceramics in the $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ System. *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009): 14574-14580.
- [52] F. Auzel, Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical Review*, 104 (2004): 139-173.
- [53] J. J. Eilers, D. Biner, J. T. van Wijngaarden, K. Krämer, H.-U. Güdel, and A. Meijerink, Efficient visible to infrared quantum cutting through downconversion with the $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ couple in $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9$. *Applied Physics Letters*, 96 (2010): 151106.
- [54] V. D. Rodríguez, V.K.Tikhomirov, J.Méndez-Ramos, A.C.Yanes, and V.V.Moshchalkov, Towards broad range and highly efficient down-conversion of solar spectrum by $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped nona-structured glass-ceramics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (2010): 1612-1617.
- [55] L. Aarts, S. Jaqx, B. M. van der Ende, and A. Meijerink, Downconversion for the Er^{3+} , Yb^{3+} couple in KPb_2Cl_5 - A low-phonon frequency host. *Journal of luminescence*, 131 (2011): 608-613.
- [56] R. Balda, V. Seznec, V. Nazabal, J.-L.Adam, M. Al-Saleh, and J. Fernández, Spectroscopic properties of Yb^{3+} ions in halogeno-sulfide glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, 352 (2006): 2444-2447.
- [57] P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. den Hertog, J. P. J. M. van der Eerden, and A. Meijerink, Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4\text{:Tb}^{3+}$. *Physical Review B*, 71 (2005): 014119.
- [58] S. Ye, B. Zhu, J. Chen, J. Luo, and J. Qiu, Infrared quantum cutting in Tb^{3+} , Yb^{3+} codoped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 92 (2008): 141112.
- [59] G. Lakshminarayana and J. Qiu, Near-infrared quantum cutting in $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (RE=Pr, Yb, and Tm): $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LaF}_3$ glasses via downconversion. *Journal of Alloys and Compounds*, 481 (2009): 582-589.
- [60] X. Liu, S. Ye, Y. Qiao, G. Dong, B. Zhu, D. Chen, G. Lakshminarayana, and J. Qiu, Cooperative downconversion and near-infrared luminescence of $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped lanthanum borogermanate glasses. *Applied Physics B*, 96 (2009): 51-55.
- [61] Q. Y. Zhang and G. F. Yang, Cooperative downconversion in $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{:RE}^{3+}$, Yb^{3+} (RE=Pr, Tb, and Tm). *Applied Physics Letters*, 91 (2007): 051903.

[62] B. M. van der Ende, L. Aarts, and A. Meijerink, Near-infrared quantum cutting for photovoltaics. *Advanced Materials*, 21 (2009): 3073-3077.

[63] Y. Katayama and S. Tanabe, Near infrared downconversion in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramics. *Optical Materials*, 33 (2010): 176-179.

[64] D. L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids. *Journal of Chemical Physics*, 21 (1953): 836-850.

[65] Y. Teng, J. Zhou, X. Liu, S. Ye, and J. Qiu, Efficient broad near-infrared quantum cutting for solar cells. *Optics Express*, 18 (2010): 9671-9676.

Chapitre 3

Luminescence des oxysulfures de terres rares aux rendements quantiques élevés

1. Introduction

Les résultats du chapitre précédent démontrent que malgré l'absorption importante des ions de terres-rares dans les sulfures, ces derniers ne sont pas adaptés comme matrice de « down-conversion ». Ceci est dû au fait que la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} se situe dans la gamme visible dans laquelle on excite le processus de « down-conversion », mais la lumière absorbée par cette bande ne peut pas être efficacement convertie à l'infrarouge. Afin de résoudre ce problème, on pourrait remplacer les ions de soufre par des anions plus électronégatifs et décaler ainsi cette bande vers l'ultraviolet. Une recherche bibliographique nous a permis d'identifier les oxysulfures de terre-rare $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ (RE=La, Gd, Y, Lu) comme matrice prometteuse. Leurs bandes de transfert de charge d' Yb^{3+} sont repoussées vers les courtes longueurs d'onde et se situent autour de 310 nm [1]. Leurs coupures optiques étant au dessous de 300 nm. Aucune d'eux n'influe l'absorption du processus de « down-conversion ».

Beaucoup de recherches sur les matériaux de « down-conversion » infrarouge se concentrent sur l'augmentation de l'efficacité de transfert d'énergie des ions absorbeurs (sensibilisateurs) aux ions émetteurs Yb^{3+} . D'après l'étude du chapitre précédé, on a noté que le rendement quantique réel de « down-conversion » n'est pas seulement influencé par l'efficacité du transfert d'énergie, mais aussi par l'efficacité d'émission des ions émetteurs. Alors, pour atteindre un rendement quantique supérieur à 100%, l'optimisation de l'efficacité d'émission des ions actifs sera également cruciale.

Dans ce chapitre, la possibilité de réaliser la multiplication de photons pour une émission vers $1 \mu\text{m}$ en utilisant trois différents couples (Er^{3+} , Yb^{3+}), (Pr^{3+} , Yb^{3+}) et (Tb^{3+} , Yb^{3+}) dans un oxysulfure typique $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ sera d'abord vérifiée. Le mécanisme des processus de transfert d'énergie sera également discuté. Ensuite, nous tenterons d'augmenter l'efficacité d'émission des ions actifs notamment en optimisant la préparation des matériaux, la sélection de la matrice et la sélection des ions actifs. Ainsi, des rendements quantiques supérieurs à 100% ont été mesurés.

2. Matériaux luminescents d'oxysulfure de terre-rare

La structure cristalline des oxysulfures de terre-rare RE_2O_2S est typiquement hexagonale. Cette structure est la même que celle de La_2O_3 . Comme montré sur la Figure 3.1, les anions forment une structure compacte avec une séquence de couche ABC ABC La couche A se compose des sulfures et les couche B et C se composent des oxygènes. Dans chaque site octaédrique entre les couche A-B et C-A, il y a un ion de terres-rares. Parce que l'écart entre les couches B et C est relativement petit, la distance de RE aux oxygènes des couches C et celle aux oxygènes des couches B sont égales approximativement. Par conséquent, les ions RE sont coordonnés par sept anions, trois S et quatre O [2].

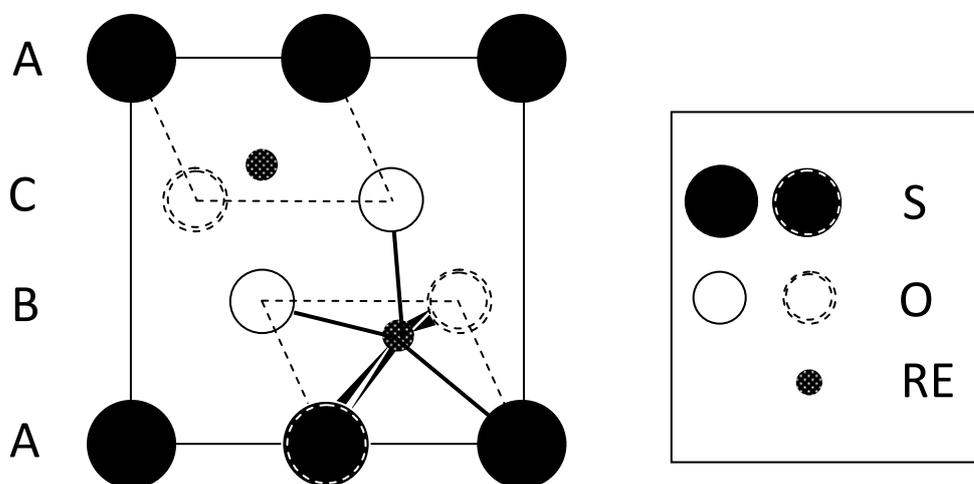


Figure 3.1 Une maille de RE_2O_2S projetée sur la face cristalline (110). Les cercles concentriques représentent les projections de deux anions, l'un est au-dessus, l'autre est au-dessous.

Grâce à la coordination mixte des cations, RE_2O_2S combine les caractéristiques des oxydes et des sulfures. Par rapport aux sulfures, la liaison plus ionique entre les cations et les anions élargit l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction (4,6 ~ 4,9 eV) et augmente également la stabilité chimique de RE_2O_2S . En même temps, la présence de soufre augmente la force d'oscillateur des ions de terres-rares dans ces matrices, ce qui conduit à un taux de relaxation radiative plus élevé. Par exemple, le taux de relaxation radiative du niveau 3P_0 de Pr^{3+} dans La_2O_3 est de $2,8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, et celui dans La_2O_2S est augmenté à $3,3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [3].

Bien que l'énergie de phonon maximale soit déterminé par la liaison RE-O ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$), l'augmentation du taux de relaxation radiative améliore encore l'efficacité d'émission des ions actifs dans $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$. En combinant les autres avantages tels que la température de fusion élevée, la densité élevée, l'insolubilité dans l'eau, $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ est considéré comme une matrice efficace pour la luminescence.

Les matériaux luminescents d'oxysulfure de terre-rare les plus connus sont $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ qui est un luminophore commercial pour imagerie de rayons X, et $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ qui est un luminophore rouge pour les tubes cathodiques de la télévision couleur. Les deux luminophores travaillent sous l'excitation des rayons de haute énergie. Leur efficacité d'émission (rapport de la puissance de la lumière émise sur la puissance absorbée par le luminophore) est d'environ 13% [4]. Cette valeur est proche de 15% qui est l'efficacité maximale dans $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ estimée par la théorie de Robinns [5]. Ceci indique que le rendement quantique des ions actifs Tb^{3+} et Eu^{3+} dans les oxysulfures est au-delà de 87%. Les oxysulfures de terre-rare sont aussi largement étudiés pour d'autres applications, par exemple, les luminophores par addition de photons [6, 7], les luminophores à luminescence persistante [8]. Le phénomène d'addition de photons a été observé dans certains oxysulfures, comme $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ et $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+},\text{Pr}^{3+}$. En conjuguant ces luminophores avec protéine, ils seront prometteurs pour l'étiquetage biologique [9]. Ces luminophores absorbent la lumière à 980 nm par Yb^{3+} , et émettent la lumière dans le visible par le second ion. Ce rayonnement anti-Stokes est dû à l'addition de photons par transfert d'énergie en deux étapes: le premier transfert d'énergie d' Yb^{3+} au second ion excite le second à un état excité; Puis, le deuxième transfert d'énergie fait passer le second ion dans un état supérieur. Ceci conduit à l'émission d'un photon d'énergie supérieure à celles des photons d'excitation. Ce processus demande que l'état excité intermédiaire soit assez stable vis-à-vis de la relaxation non-radiative. Par conséquent, la présence de la fluorescence par addition de photons démontre l'efficacité des oxysulfures.

Ce n'est pas une surprise que le composé $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ possède une excellente solubilité des ions de terres-rares de quelques pourcents. Dans la pratique, la concentration de dopage est généralement limitée par la désexcitation non-radiative due à une concentration trop élevée

(extinction de concentration). Une concentration de dopage importante permet de diminuer la distance entre les ions absorbeurs (comme Er^{3+} , Pr^{3+} ...) et les ions émetteurs (Yb^{3+}), et d'augmenter ainsi l'efficacité de transfert d'énergie et le rendement de « down-conversion ».

Différentes méthodes de synthèse ont été développées pour préparer les oxysulfures de terre-rare. La voie sèche, comme la sulfuration des oxydes de terre-rare à haute température (au-delà de 1050°C) [10], ou encore la réduction des sulfates de terre-rare dans une atmosphère réductrice [11], est largement employée dans la production industrielle en raison notamment de la bonne reproductibilité, du faible coût et de la bonne qualité optique. Les poudres des luminophores préparés par la voie sèche sont généralement composés de particules de taille relativement importante. Lorsque les nano-luminophores de $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ est nécessaires, comme pour l'étiquetage biologique, la voie humide est utilisée. Plusieurs voies humides sont courantes :

(1) Le processus solvothermal consiste à faire réagir le nitrate de terre-rare avec le thioacétamide dans l'éthanol à 300°C sous haute pression [12].

(2) La méthode de précipitation est composée de plusieurs étapes. Les poudres fines de carbonate ou de sulfate de terre-rare sont d'abord obtenues par précipitation. Ensuite, elles sont décomposées/sulfurées à haute température (la température de décomposition est à environ 700°C et la température de sulfuration est plus haute) [13, 14].

(3) La méthode de combustion utilise un mélange de nitrate de terre-rare et de thioacétamide/thio-urée qui s'enflamme à une température relativement basse. La réaction finit en quelques minutes ou quelques secondes et l'oxysulfure est obtenu dans les produits de combustion [8, 15].

Bien que les oxysulfures préparés par la voie humide possèdent une granulométrie plus petite, leur efficacité lumineuse diminue à cause de la grande surface/interface où résident généralement les défauts. Par conséquent, un traitement thermique dans une atmosphère exempte d'oxygène est souvent réalisé à $900\text{-}1200^\circ\text{C}$ pour augmenter l'efficacité lumineuse, en augmentant en même temps la taille de particules dans une certaine mesure.

3. Étude de la synthèse d'oxysulfure de terre-rare [16]

3.1 Rappel de la méthode de combustion

La méthode de combustion est une technique importante de préparation des matériaux avancés qui utilise l'exothermicité d'une réaction oxydo-réductrice pour atteindre de hautes températures conduisant ainsi à des voies de synthèses particulières. Cette augmentation de température est très rapide ce qui entraîne un temps de réaction relativement court par rapport aux autres voies de synthèses.

La combustion est réalisée dans un mélange d'un agent oxydant et un fuel organique. Les nitrates métalliques sont souvent sélectionnés comme l'agent oxydant. Le fuel contient généralement les éléments C, H, O, N, tel que l'urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), le carbohydrazide ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$) ou encore la glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), qui génèrent CO_2 , H_2O et N_2 suite à la combustion, libérant ainsi de la chaleur. Lorsque les sulfures sont préparés, le fuel joue également le rôle de source de soufre. Dans ce cas, le thio-urée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), le thioacétamide ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) ou le dithiooxamide ($(\text{CSNH}_2)_2$) sont les fuels généralement utilisés.

Le rapport de la quantité du fuel à la quantité de l'agent oxydant (rapport F/O) est le paramètre le plus important de la méthode de combustion. Si la quantité du fuel n'est pas suffisante, la température de combustion sera basse. Les sous-produits (macromolécule contenant C, N, O, H et S) ne seront pas complètement oxydés et resteront dans les produits finaux. Si le fuel est trop abondant, une grande quantité de sous-produits seront générés qui deviendront également des résidus. Le rapport stœchiométrique est une bonne référence pour choisir le rapport F/O. Dans le mélange de fuel et de nitrate avec le rapport stœchiométrique, le fuel réagit complètement avec le nitrate. On peut calculer ce rapport par la formule ci-dessous :

$$R_{F/O} = - \frac{\sum \text{valences oxydantes et réductrices des nitrates}}{\sum \text{valences oxydantes et réductrices du fuel}} \quad (\text{Equation 3.1})$$

où les valences oxydantes et réductrices sont celles des éléments dans les produits finaux.

3.2 Préparation des poudres d'oxysulfure par la méthode de combustion

Pour préparer des poudres d'oxysulfure par la méthode de combustion, les produits de

départ utilisés sont les suivants : le nitrate de lanthane hexahydraté (Alfa Aesar, 99,99%) et le nitrate de gadolinium hexahydraté (Alfa Aesar, 99,99%) pour la matrice, le nitrate d'ytterbium hexahydraté (Aldrich, 99,9%), le nitrate d'erbium pentahydraté (Aldrich, 99,9%), le nitrate de praséodyme hexahydraté (Aldrich, 99,9%) et le nitrate de terbium hexahydraté (Aldrich, 99,9%) pour les dopants, et la thioacétamide (Aldrich, 99+%) comme fuel. Selon les éléments de terres-rares désirés dans les produits, les nitrates correspondants et le thioacétamide sont placés dans un bécher de 100 ml contenant 20 ml d'éthanol absolu (Prolabo, Normapur) amené à 70°C pendant 5 minutes sous une forte agitation magnétique pour faciliter leur dissolution.

Une fois les composés totalement dissous, le bécher est placé dans un four à moufle préalablement chauffé à 500°C. Dans un premier temps, l'éthanol se consume, la flamme s'intensifie et tend vers le bleu. Dans un second temps, la réaction a lieu et conduit brutalement à la formation d'une poudre blanche.

On laisse chauffer encore quelques minutes pour éliminer les résidus éventuels. Le produit est ensuite récupéré et broyé.

Si l'on suppose que la combustion se passe seulement entre le nitrate et le thioacétamide, la réaction peut être décrite de la façon suivante:



Le rapport stœchiométrique est donc de 1,06. Le rapport F/O que nous choisissons dans l'expérience est de 2,73. Celui-ci est plus élevé que le rapport stœchiométrique afin de réaliser complètement la sulfuration

La Figure 3.2 présente le diffractogramme par rayons X des produits de combustion. On note que la majorité des produits est l'oxysulfure de terre-rare. Cependant, dans les produits de combustion de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, il y a encore une petite quantité d'oxysulfate. De plus, la quantité d'oxysulfate varie irrégulièrement entre de différentes fournées d'échantillons. Ceci est dû à la faible contrôlabilité de la combustion. Ainsi, le traitement thermique des produits de combustion est nécessaire pour obtenir des oxysulfures purs en éliminant les impuretés résiduelles.

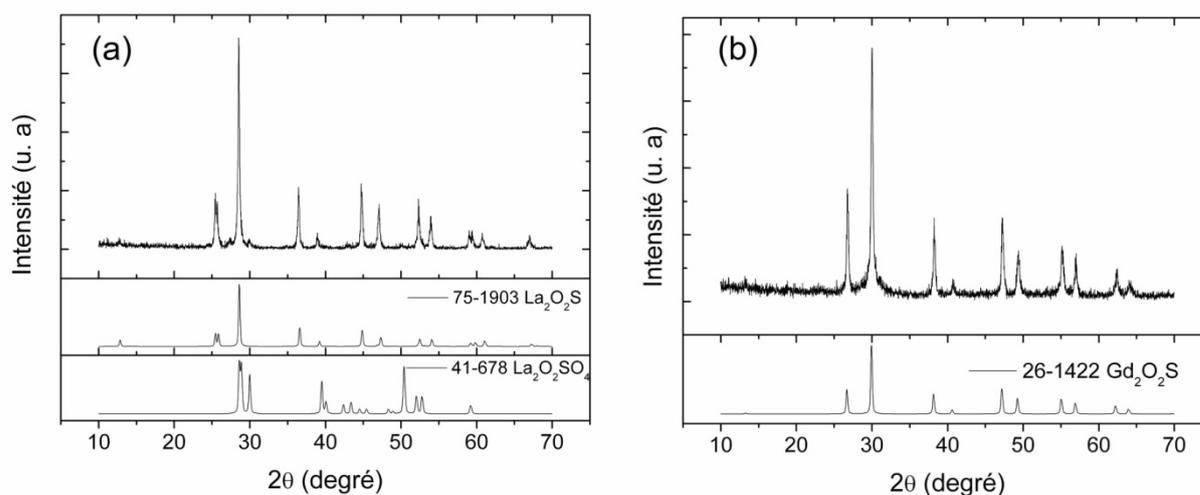


Figure 3.2 DRX des produits de combustion à partir de (a) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et le thioacétamide, et de (b) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et le thioacétamide.

3.3 Traitement thermique des produits de combustion

Deux différents traitements thermiques ont été employés pour améliorer la structure et les propriétés des produits de combustion. Le premier est la calcination des produits sous vide et le deuxième est la calcination des produits sous un flux de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$.

Pour la calcination sous vide, les poudres sont d'abord introduites dans un tube de silice qui est pompé jusqu'à 10^{-5} mbar à l'aide d'une pompe turbomoléculaire et ensuite scellé. Enfin l'ampoule scellée contenant les poudres est introduite dans un four à moufle chauffé à haute température pour la calcination. La Figure 3.3 présente les diffractogramme des produits de combustion de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ avant et après 2h de calcination à 850°C sous vide. On note que la largeur de raies diminue et l'intensité augmente après calcination, indiquant une meilleure cristallisation des poudres. Malheureusement, le pic de diffraction lié à l'oxysulfate augmente également. La calcination sous vide peut améliorer la structure cristalline de poudres, mais elle ne permet pas une sulfuration. Par conséquent, les impuretés d'oxysulfate ne peuvent pas être converties en oxysulfure.

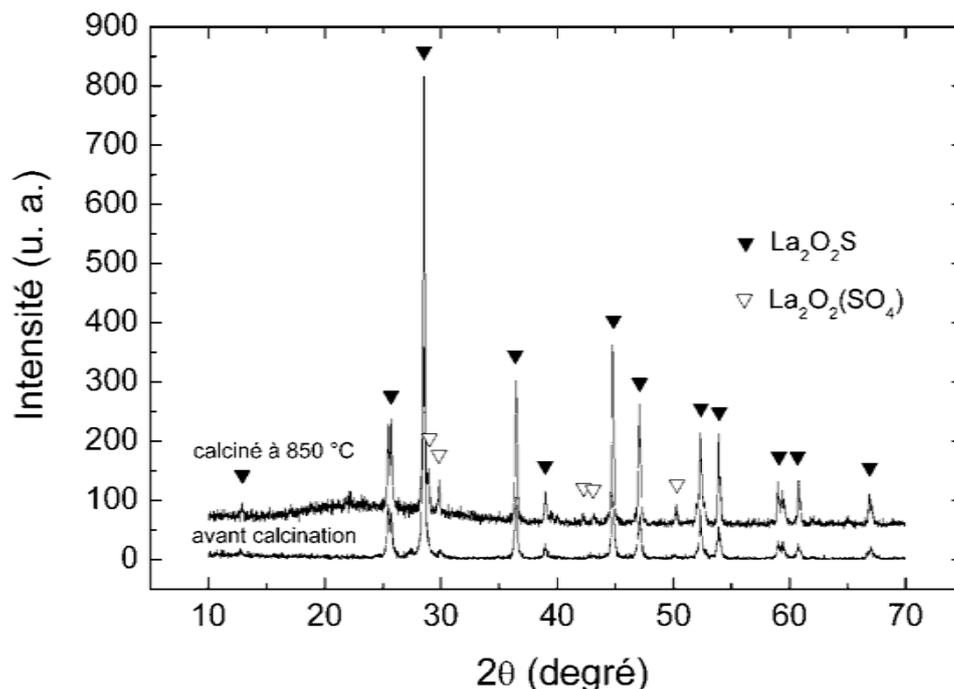


Figure 3.3 DRX des produits de combustion à partir de $\text{La}(\text{NO})_3$ et le thioacétamide après 2h de calcination à 850°C sous vide.

Pour éliminer les sulfates, une calcination sous un flux 90% N_2 /10% H_2S a été mise en œuvre. Nous avons étudié l'effet du débit du flux sur les poudres sulfurées. D'après les diffractogrammes montrés sur la Figure 3.4, on note que l'impureté d'oxysulfate est bien éliminée après 1h sulfuration sous un bas débit (0,17 ml/s). Une phase pure de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est obtenue avec une meilleure cristallinité. Cependant, après la sulfuration sous un haut débit (0,39 ml/s), une nouvelle phase hexagonale qui n'est pas répertoriée dans les fiches JPDS apparaît. Selon la position des pics de diffraction, les paramètres cristallins sont les suivants: $a=4,17\text{Å}$ et $c=7,08\text{Å}$. Ces valeurs sont plus grandes que les paramètres cristallins de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ($a=4,05\text{Å}$ et $c=6,94\text{Å}$). Ceci est probablement dû à un excès de sulfuration avec des oxygènes partiellement remplacés par des soufres. On note que les rayons ioniques de S^{2-} et O^{2-} sont respectivement de $1,84\text{Å}$ et de $1,40\text{Å}$. Les poudres sulfurées sont d'ailleurs de couleur plus au moins jaunes (figure 3.5) selon les débits de gaz sulfurant.

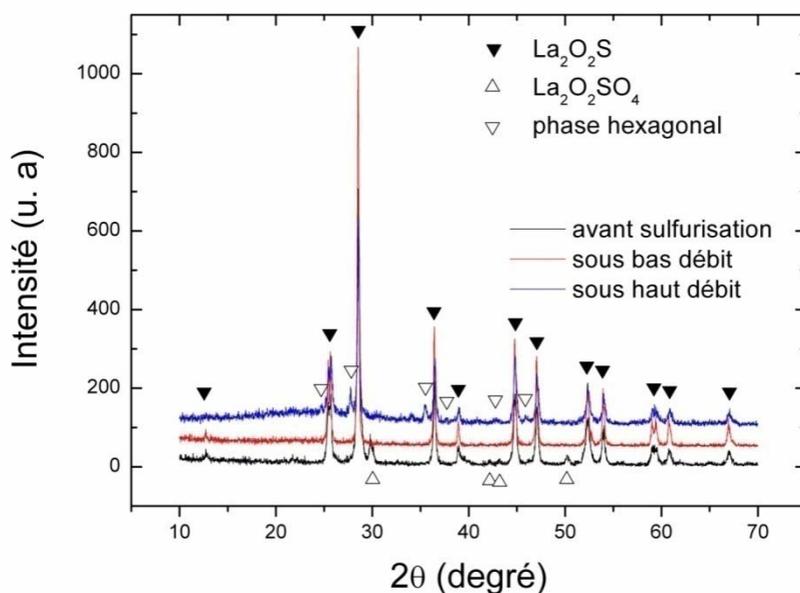


Figure 3.4 DRX de la poudre $(\text{La}_{1,954}\text{Pr}_{0,006}\text{Yb}_{0,04})\text{O}_2\text{S}$ après 1h de calcination à 1000°C sous un flux 90% N_2 /10% H_2S . Deux différents débits de flux sont été utilisés.



Figure 3.5 Photos de la poudre $(\text{La}_{1,954}\text{Pr}_{0,006}\text{Yb}_{0,04})\text{O}_2\text{S}$ (a) avant sulfuration, (b) après 1h de sulfuration sous un bas débit de 90% N_2 /10% H_2S et (c) sous un haut débit de 90% N_2 /10% H_2S .

La figure 3.6 présente les spectres d'excitation et de l'émission d' Yb^{3+} des poudres après sulfuration. Elle montre que dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ pur, la position de bande de transfert de charge d' Yb^{3+} se situe autour de 310 nm. La formation de la phase hexagonale après sulfuration sous le haut débit de H_2S étend cette bande jusqu'au visible. Ceci indique que le degré de covalence de la nouvelle phase hexagonale est plus élevé que celui de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Il est vraisemblable que cette nouvelle phase soit créée à base de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ par une substitution partielle d'atomes O par S comme discuté précédemment. La plus grande taille des ions S

conduit à une maille cristalline plus grande qui est montrée par les diffractions aux rayons X.

Compte tenu de l'inefficacité d'émission par la bande de transfert de charges d' Yb^{3+} , il est important de minimiser la formation de cette nouvelle phase hexagonale afin de réaliser une conversion de longueurs d'onde efficace. Sans indication particulière, les échantillons qui seront étudiés ci-dessous sont tous sulfurisés sous un bas débit de flux 90% N_2 /10% H_2S à 1000°C.

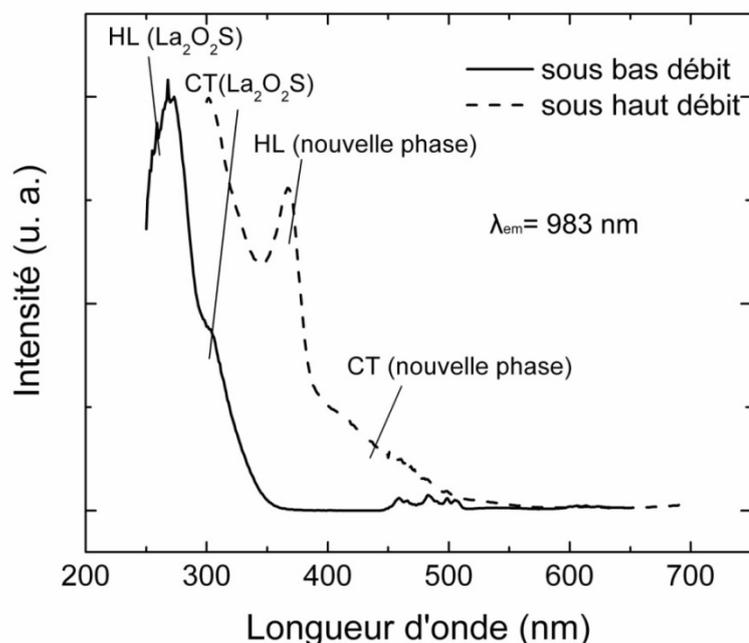


Figure 3.6 Spectres d'excitation avec émission à 983 nm (l'émission d' Yb^{3+}) des poudres $(\text{La}_{1,954}\text{Pr}_{0,006}\text{Yb}_{0,04})\text{O}_2\text{S}$ après 1h de sulfuration sous un flux de 90% N_2 /10% H_2S avec différents débits. CT est l'absorption par le transfert de charge d' Yb^{3+} , et HL l'absorption de la matrice hôte.

4. Étude du processus de « down-conversion » infrarouge dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$

4.1 Spectroscopie de luminescence

Quatre échantillons des poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ codopées par Pr^{3+} et Yb^{3+} ont été préparés. La concentration de Pr^{3+} est fixée à 0,3 mol%, et la concentration d' Yb^{3+} est de 0, 0,5 mol%, 1,0 mol% et 3,0 mol%, respectivement $((\text{La}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Yb}_y)_2\text{O}_2\text{S}$, $x=0,003$, $y=0, 0,005, 0,01$ et $0,03$).

Les échantillons sont dénotés Pr0.3, Pr0.3Yb0.5, Pr0.3Yb1.0 et Pr0.3Yb3.0.

En mesurant l'émission d' Yb^{3+} à 983 nm, nous avons enregistré les spectres d'excitation des poudres codopées. Le spectre d'excitation de la poudre Pr0.3Yb3.0 est présenté sur la Figure 3.7 à titre d'exemple.

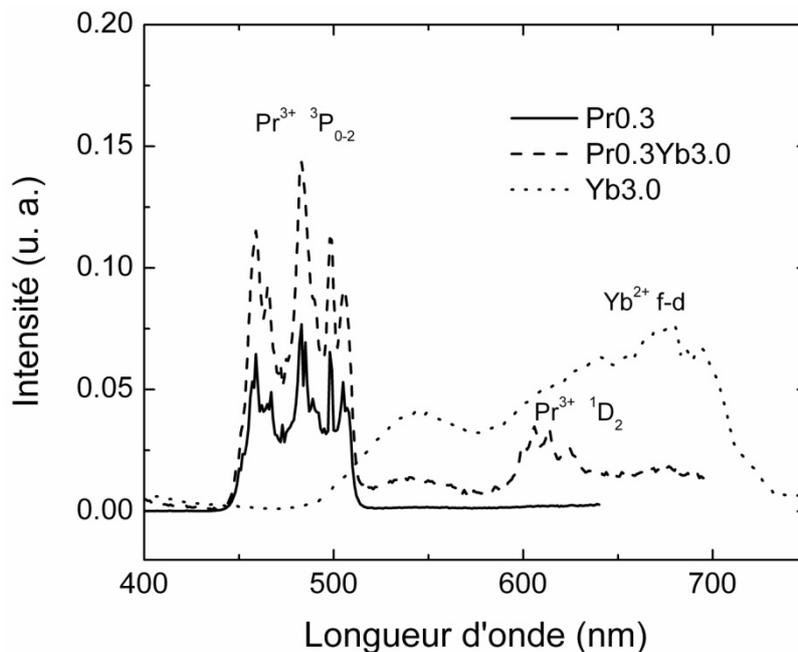


Figure 3.7 Spectre d'excitation (émission à 983 nm) de la poudre Pr0.3Yb3.0. Les spectres d'excitation des poudres Pr0.3 (émission à 665 nm) et Yb3.0 (émission à 983 nm) sont également présentés pour comparaison.

Trois pics d'excitation sont trouvés dans ce spectre. Le pic entre 450 nm et 500 nm, coïncidant bien avec le pic d'excitation de l'émission des Pr^{3+} à 665 nm, est attribué à l'absorption de Pr^{3+} par la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{0-2}$. De la même manière, le pic pointu autour de 610 nm est également attribué à l'absorption de Pr^{3+} par la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$. Enfin, Une bande d'excitation large entre 500 nm et 700 nm est également trouvée avec la poudre $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopée par Yb^{3+} à 3,0 mol%. Cette bande est donc attribuée à l'absorption des ions Yb. Compte tenu du fait que la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ se situe autour de 310 nm, on propose que cette bande soit attribuée à l'absorption d' Yb^{2+} . En effet, on peut

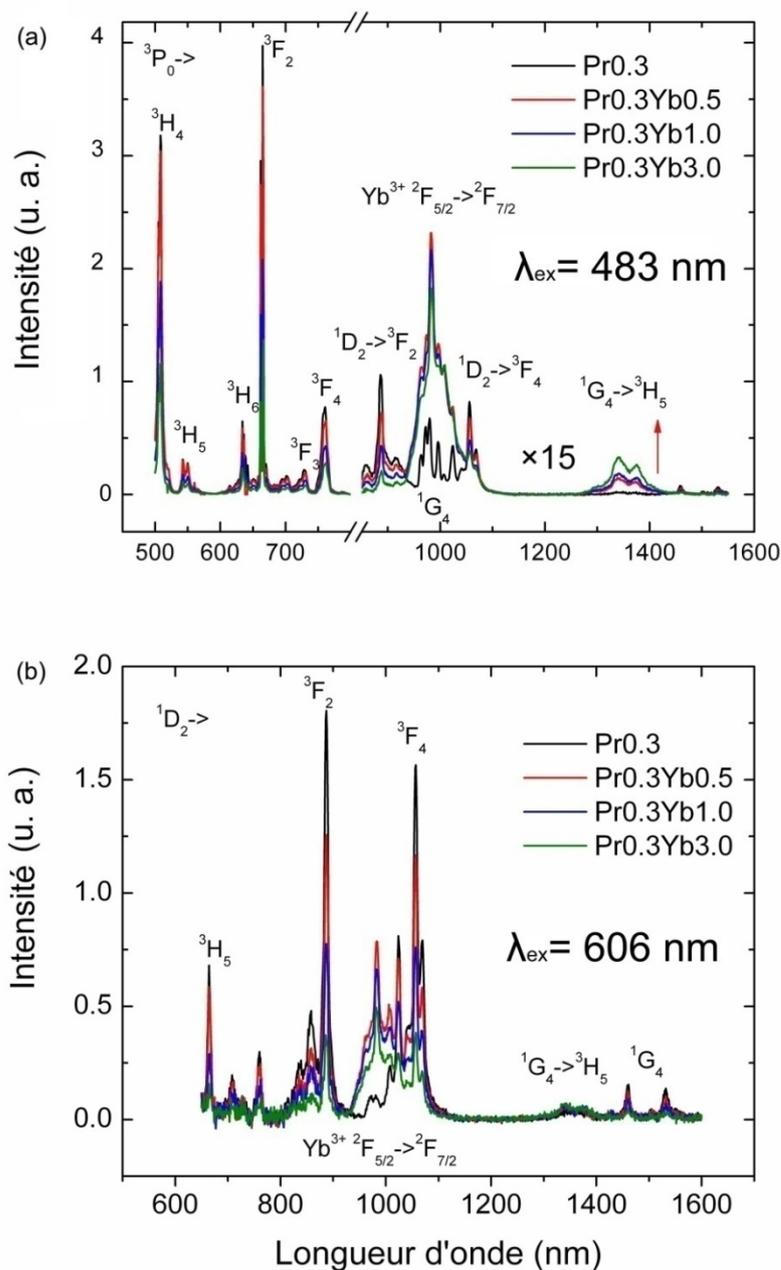
estimer la position du pic d'absorption d' Yb^{2+} par la théorie de Dorenbos [1]. La position du pic d'absorption des lanthanides divalents est normalement déterminée par l'écart des niveaux 4f et 5d. Cet écart dans Yb^{2+} libres est de 4.22 eV (294 nm). Dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, un décalage de 1,98 eV se produit vers le rouge dû à l'effet de la matrice [1]. La position du pic d'absorption d' Yb^{2+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est de 555 nm, même que la position de la bande d'absorption sur la Figure 3.7, ce qui appuie notre supposition.

La figure 3.8 présente les spectres d'émission des poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ codopées par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ en excitant les ions Pr^{3+} au niveau $^3\text{P}_1$ (483 nm) et au niveau $^1\text{D}_2$ (606 nm). En comparant les spectres d'émission de Pr0.3 sous excitation aux deux longueurs d'onde, on note que les pics entre 950–1000 nm relativement intenses apparaissent seulement sous excitation à 483 nm, alors que les pics entre 1000-1100 nm existe dans les deux cas, plus intenses dans le cas d'excitation à 606 nm. On peut donc confirmer que les premiers sont attribués à la transition $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{G}_4$, qui ne peut pas avoir lieu lorsque les Pr^{3+} sont excités au niveau $^1\text{D}_2$. Les seconds sont attribués à la transition du niveau $^1\text{G}_4$ au niveau $^3\text{H}_4$ et à la transition du niveau $^1\text{D}_2$ au niveau $^3\text{F}_4$.

Les spectres d'émission sous excitation à 483 nm montrent que l'ajout d'Yb conduit à une évidente diminution de l'émission de Pr^{3+} en dessous de 1100 nm (y compris l'émission $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$). En même temps, un pic d'émission d' Yb^{3+} apparaît à 983 nm. Son intensité est beaucoup plus élevée que celle de l'émission $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{G}_4$ dans Pr0.3. De plus, l'émission $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ de Pr^{3+} à 1350 nm augmente significativement avec l'augmentation de la concentration d' Yb^{3+} . Ce changement démontre que la conversion de longueurs d'onde du visible à l'infrarouge est réalisé par le transfert d'énergie des Pr^{3+} vers Yb^{3+} dans les poudres de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ codopées par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

D'après les diagrammes de niveaux d'énergie de Pr^{3+} et Yb^{3+} (Figure 3.8 (c)), on peut savoir que il y a deux voies pour transférer l'énergie de Pr^{3+} vers Yb^{3+} : la relaxation croisée $^3\text{P}_0(\text{Pr}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ et la relaxation croisée $^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^3\text{H}_4(\text{Pr}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$. L'efficacité de la deuxième voie peut être vérifiée dans les spectres d'émission sous excitation à 606 nm parce que la première voie n'est pas possible dans ce cas. Sur la Figure 3.8 (b), l'augmentation du pic d'émission

d'Yb³⁺ est évidemment moins importante que celle sous excitation à 483 nm, indiquant que la relaxation croisée $^1G_4(\text{Pr}^{3+}) + ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^3H_4(\text{Pr}^{3+}) + ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ n'est pas efficace. Par conséquent l'énergie d'Yb³⁺ sous excitation à 483 nm vient principalement de Pr³⁺(³P₀) par la relaxation croisée $^3P_0(\text{Pr}^{3+}) + ^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^1G_4(\text{Pr}^{3+}) + ^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$.



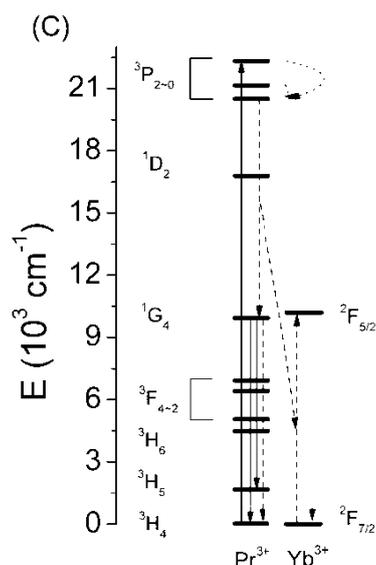


Figure 3.8 Spectres d'émission sous excitation (a) à 483 nm et (b) à 606 nm et (c) diagrammes de niveaux d'énergie de Pr^{3+} et Yb^{3+} montrant le mécanisme de « down-conversion » dans les poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ codopées par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Les spectres dans l'infrarouge sur (a) sont multipliés par 15 pour plus de clarté

Il faut noter que la relaxation croisée ${}^3\text{P}_0(\text{Pr}^{3+}) + {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+}) + {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ peuple à la fois le niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} et le niveau ${}^1\text{G}_4$ de Pr^{3+} . Comme montré sur la Figure 3.8 (a), ce processus conduit à une émission évidente d' Yb^{3+} , mais l'émission ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ de Pr^{3+} n'est pas bien augmentée. Ceci indique que Pr^{3+} libère l'énergie par d'autres voies. Dans beaucoup de recherche sur la « down-conversion » par co-dopage Pr^{3+} et Yb^{3+} , il a été proposé que Pr^{3+} excité à l'état ${}^1\text{G}_4$ libère sa énergie en la transférant à Yb^{3+} [17-19]. D'après la discussion dans le paragraphe précédent, on sait que cette voie n'est pas efficace dans nos échantillons.

En effet, l'émission de Pr^{3+} du niveau ${}^1\text{G}_4$ est sensible à l'énergie de phonon de la matrice. Dans une matrice avec haute énergie de phonon, l'émission de ${}^1\text{G}_4$ est complètement désexcitée par la relaxation multi-phonon en raison du relativement petit écart d'énergie entre l'état ${}^1\text{G}_4$ et le prochain état inférieur ${}^3\text{F}_4$ qui est d'environ 3000 cm^{-1} . Une étude récente sur la « down-conversion » infrarouge dans $\text{NaLaF}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ a démontré que cette relaxation multi-phonon joue un rôle sur la perte d'énergie de Pr^{3+} à ${}^1\text{G}_4$ malgré la basse énergie de phonon de NaLaF_4 ($\sim 290 \text{ cm}^{-1}$) [20]. L'énergie de phonon de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est de 500 cm^{-1} . 6 phonons peuvent combler cet écart d'énergie. La possibilité de la relaxation multi-phonon devient comparable avec la relaxation radiative. Il est donc vraisemblable que Pr^{3+} au niveau ${}^1\text{G}_4$ perd partiellement l'énergie par la relaxation multi-phonon dans nos échantillons

En conclusion, nous proposons le mécanisme suivant de « down-conversion » infrarouge

dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ (Figure 3.8 (c)): Après exciter Pr^{3+} au niveau $^3\text{P}_{0-2}$, le transfert d'énergie de Pr^{3+} à Yb^{3+} se produit essentiellement par la relaxation croisée $^3\text{P}_0(\text{Pr}^{3+})+^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})\rightarrow^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+})+^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$. Yb^{3+} au niveau $^2\text{F}_{5/2}$ libère l'énergie en émettant à 983 nm, et la majorité des ions Pr^{3+} au niveau $^1\text{G}_4$ perd l'énergie par la relaxation multi-phonon. Dans ce processus, la séparation d'énergie du photon dans le visible est réalisée par la relaxation croisée, mais à cause de la relaxation multi-phonon par la suite, le nombre de photons n'a pas été multiplié.

4.2 Analyse des courbes de déclin et du rendement quantique

Pour étudier quantitativement l'efficacité de la relaxation croisée $^3\text{P}_0(\text{Pr}^{3+})+^4\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})\rightarrow^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+})+^4\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$, les courbes de déclin du niveau $^3\text{P}_0$ de Pr^{3+} ont été enregistrées (Figure 3.9). En ajoutant Yb^{3+} , le taux de déclin augmente évidemment, ce qui signifie la création de nouvelle voie de relaxation. De plus, le début des courbes de déclin devient non-exponentiel après l'ajout d' Yb^{3+} . La partie des courbes après 10 μs demeure exponentielle avec un taux de déclin similaire. D'après la théorie mentionnée dans la Référence [21], ces caractéristiques des courbes de déclin signifient que le transfert d'énergie entre les ions Pr^{3+} n'est pas important pendant la relaxation de Pr^{3+} excité. Les ions Pr^{3+} transfèrent directement l'énergie aux ions Yb^{3+} au voisinage. Dans ce cas, la courbe de déclin peut être décrite par la formule ci-dessous :

$$I_{norm}(t) = \exp(-t/\tau_0 - \alpha t^{1/2}) \quad (\text{Equation 3.2 a})$$

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a R_0^3 \tau_0^{-1/2} \quad (\text{Equation 3.2 b})$$

où τ_0 est la durée de vie radiative du donneur (qui est les ions Pr^{3+} dans nos échantillons), N_a est la concentration volumique de l'accepteur (qui est les ions Yb^{3+} ou d'autres centres de désexcitation) et R_0 est la distance de transfert critique définie comme la séparation à laquelle la probabilité pour le transfert d'énergie est égale à la probabilité de relaxation radiative.

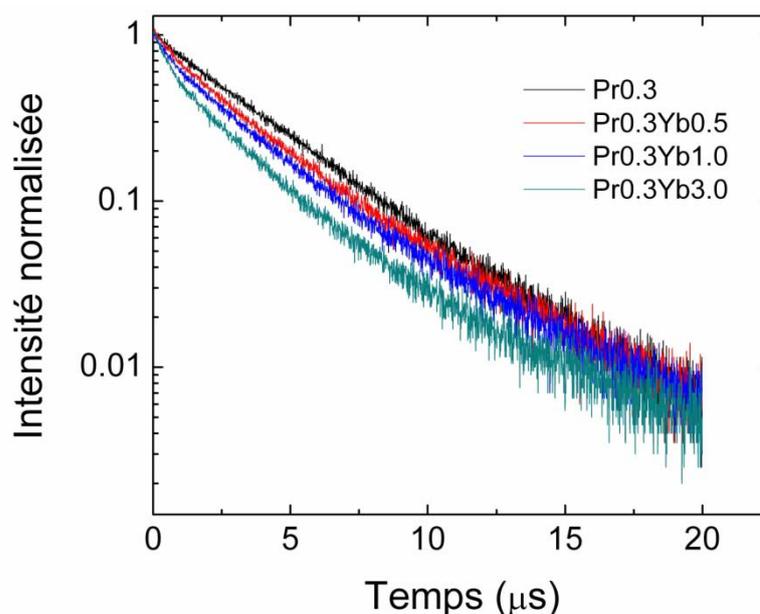


Figure 3.9 Courbes de déclin du niveau 3P_0 de Pr^{3+} dans des poudres La_2O_2S co-dopées par Pr^{3+}/Yb^{3+} ($\lambda_{ex}=310$ nm, $\lambda_{em}=508$ nm).

L'ajustement des courbes de déclin par l'Equation 3.2 a été effectué et les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau 3.1. L'incrément $\Delta\alpha$ de α après l'ajout d' Yb^{3+} est calculé. C'est une bonne mesure de l'effet nonexponentiel dû au transfert d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} . En introduisant τ_0 et $\Delta\alpha$ dans l'Equation 3.2 b, on obtient la distance critique R_0 pour le transfert d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} . R_0 est d'environ 7\AA , deux fois de la distance cation-cation dans La_2O_2S ($d_{La-La}=3,36\text{\AA}$).

Tableau 3.1 Paramètres de l'Equation 3.1 obtenus par l'ajustement de courbe pour les courbes de déclin présentées sur la Figure 3.9. $\Delta\alpha$ est l'incrément de α après l'ajout d' Yb^{3+} . La durée de vie moyenne $\bar{\tau}$ et l'efficacité de transfert d'énergie η_{ET} sont également regroupées dans ce tableau.

| Echantillon | $\tau_0(\mu s)$ | $\alpha (\mu s^{-1/2})$ | $\Delta\alpha (\mu s^{-1/2})$ | $R_0 (\text{\AA})$ | $\bar{\tau} (\mu s)$ | η_{ET} |
|-------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------|----------------------|-------------|
| Pr0.3 | 4,25 | 0,13 | -- | -- | 3,38 | -- |
| Pr0.3Yb0.5 | 4,71 | 0,28 | 0,15 | 6,7 | 2,85 | 16% |
| Pr0.3Yb1.0 | 4,98 | 0,39 | 0,26 | 7,6 | 2,48 | 27% |
| Pr0.3Yb3.0 | 4,58 | 0,52 | 0,39 | 6,7 | 1,92 | 43% |

Par ajustement des courbes de déclin et l'Equation 2.6 (Chapitre 2, Section 6.4), on obtient la durée de vie moyenne de $\text{Pr}^{3+}({}^3\text{P}_0)$ $\bar{\tau}$ étant de 3,38 μs , 2,85 μs , 2,48 μs et 1,92 μs respectivement dans Pr0.3, Pr0.3Yb0.5, Pr0.3Yb1.0 et Pr0.3Yb3.0. L'efficacité de la relaxation croisée ${}^3\text{P}_0(\text{Pr}^{3+}) + {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+}) + {}^4\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ dans Pr0.3Yb0.5, Pr0.3Yb1.0 et Pr0.3Yb3.0 est donc égale à 16%, 27% et 43%, respectivement.

Malgré une augmentation du transfert d'énergie de Pr^{3+} à Yb^{3+} avec l'augmentation de la concentration d' Yb^{3+} , l'intensité d'émission d' Yb^{3+} à 983 nm diminue continuellement. L'extinction de concentration est probablement mise en cause. Cette supposition s'appuie en outre sur les courbes de déclin du niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} (Figure 3.10). Par rapport à $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopé par Yb^{3+} de 0,1 mol %, la luminescence des poudres contenant plus d' Yb^{3+} diminue plus rapidement. Si l'on suppose que la durée de vie d' Yb^{3+} dans Yb0.1 est égale à sa durée de vie radiative, l'efficacité d'émission d' Yb^{3+} dans Pr0.3Yb0.5, Pr0.3Yb1.0, Pr0.3Yb3.0 est égale à 37%, 33% et 21% respectivement.

Le rendement quantique de « down-conversion » peut être estimé par l'équation suivante.

$$\eta_{\text{QY}} = \eta_{\text{Pr}}(1 - \eta_{\text{ET}}) + (\eta_{\text{Yb}} + \eta_{\text{Pr} \rightarrow \text{G}_4})\eta_{\text{ET}} \quad (\text{Equation 3.3})$$

Dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$, l'efficacité d'émission de Pr^{3+} du niveau ${}^1\text{G}_4$ $\eta_{\text{Pr} \rightarrow \text{G}_4}$ est négligeable d'après la discussion ci-dessus, et l'efficacité d'émission de Pr^{3+} η_{Pr} est supposée être égale au rendement quantique de la poudre Pr0.3 mesuré avec la sphère intégrante en utilisant la méthode décrite dans chapitre 1, qui est de 10,8%. Ainsi on estime que les rendements quantiques des poudres Pr0.3Yb0.5, Pr0.3Yb1.0 et Pr0.3Yb3.0 sont de 9,7%, 8,8% et 7,1%, respectivement.

Les rendements quantiques des échantillons pour l'émission au-delà de 1200 nm sont également mesurés avec la sphère intégrante. Ils sont de 10,4%, 6,9% et 4,7% dans Pr0.3Yb0.5, Pr0.3Yb1.0 et Pr0.3Yb3.0 respectivement.

En conclusion, bien que le transfert d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ soit très efficace, le rendement quantique est très faible pour trois raisons. Premièrement, l'efficacité d'émission de Pr^{3+} lui-même est très faible. Deuxièmement, l'émission d' Yb^{3+} n'est pas efficace non plus. Ce point sera discuté un peu plus loin. Enfin, l'émission de Pr^{3+} du niveau

1G_4 est fortement désexcitée par la relaxation multiphonon. $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ n'est donc pas un bon luminophore de « down-conversion » infrarouge pour améliorer le rendement des cellules solaires photovoltaïques.

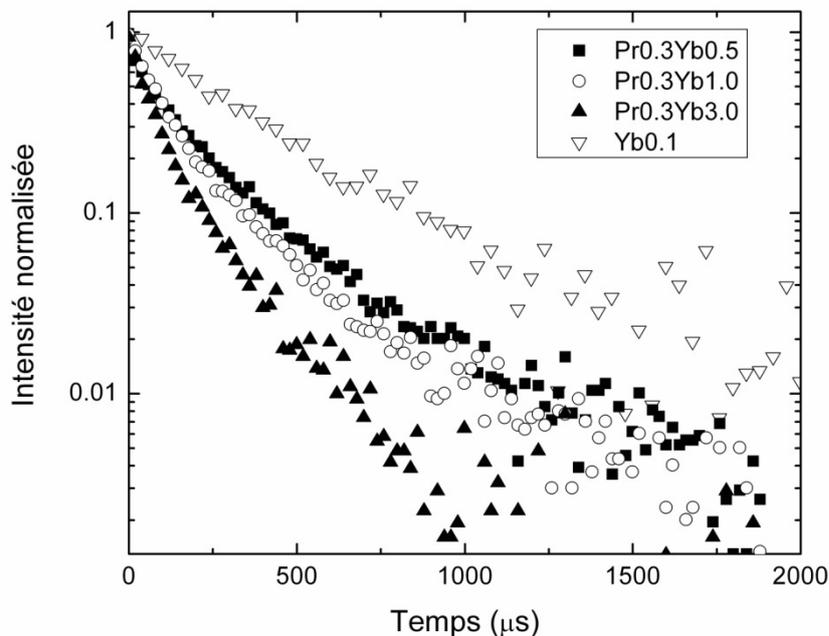


Figure 3.10 Courbes de déclin du niveau $^2F_{5/2}$ d' Yb^{3+} des poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ codopées par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=310$ nm, $\lambda_{\text{em}}=983$ nm).

5. Étude du processus de « down-conversion » infrarouge dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$

5.1 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ avec une faible concentration de dopage

Pour comparer avec $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$, quatre échantillons de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ ont été préparés avec une concentration en Tb^{3+} à 0,3 mol % et Yb^{3+} à 0,5 mol%, 1,0 mol% et 3,0 mol% respectivement. Les poudres sont dénotées Tb0.3, Tb0.3Yb0.5, Tb0.3Yb1.0 et Tb0.3Yb3.0.

Les spectres d'excitation des poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ codopées par Tb^{3+} et Yb^{3+} ont été enregistrés en mesurant l'émission d' Yb^{3+} à 983 nm et sont présentés dans la Figure 3.11. Une observation rapide montre seulement l'existence d'une large bande d'excitation qui est attribuée à l'absorption d' Yb^{2+} . Si l'on examine plus précisément les spectres autour de 489 nm, un petit pic peut être trouvé (insert de la Figure 3.11). Sa position coïncide bien avec celle

du pic d'absorption 5D_4 d' Tb^{3+} , indiquant un transfert d'énergie entre ces deux ions. Depuis 2005, des études ont démontré que le transfert d'énergie de Tb^{3+} à Yb^{3+} est un transfert d'énergie du second ordre [22]. Comme montré dans les diagrammes de niveaux d'énergie (Figure 3.12(b)), il manque un écart d'énergie entre les niveaux de Tb^{3+} qui approche l'écart entre les niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ d' Yb^{3+} . Ceci réduit considérablement la possibilité du transfert d'énergie résonant comme dans le cas du couple (Pr^{3+}, Yb^{3+}). Grâce au fait que l'écart entre 5D_4 et 7F_6 de Tb^{3+} est environ deux fois celui entre $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ d' Yb^{3+} , Tb^{3+} à l'état 5D_4 peut transférer en même temps son énergie à deux ions Yb^{3+} proches. Ce processus est connu sous le terme de transfert d'énergie coopératif.

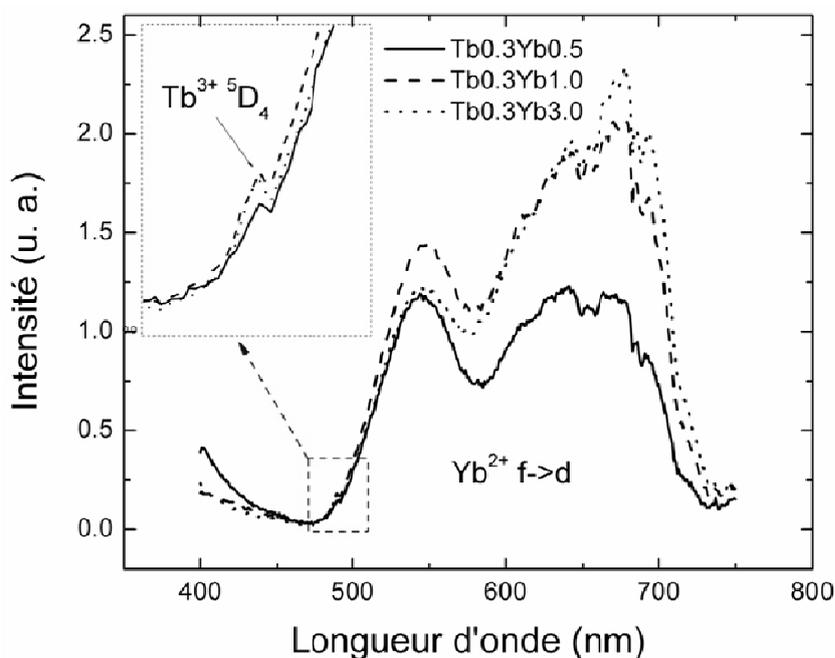


Figure 3.11 Spectres d'excitation en mesurant l'émission à 983 nm des poudres Tb0.3Yb0.5, Tb0.3Yb1.0, Tb0.3Yb3.0.

En prenant la bande d'excitation attribuée à Yb^{2+} comme référence, on note que le transfert d'énergie de Tb^{3+} à Yb^{3+} est beaucoup moins efficace que celui de Pr^{3+} à Yb^{3+} . L'inefficacité de ce transfert d'énergie est en outre confirmée par des courbes de déclin de l'état 5D_4 de Tb^{3+} . Sur la Figure 3.12 (a), on note que l'ajout d' Yb^{3+} ne change pas beaucoup le taux de déclin de l'état 5D_4 , et les courbes sont toujours presque exponentielles. La durée de

vie moyenne dans les poudres Tb0.3 est égale à 766 μ s. Elle diminue légèrement et sa valeur est de 703 μ s, 681 μ s et 659 μ s dans Tb0.3Yb0.5, Tb0.3Yb1.0 et Tb0.3Yb3.0 respectivement. On peut donc estimer l'efficacité du transfert d'énergie à 8%, 11% et 14% dans Tb0.3Yb0.5, Tb0.3Yb1.0 et Tb0.3Yb3.0. Cette efficacité relativement faible est attribuée à la nature du transfert d'énergie coopératif. Un couple avec un donneur et un accepteur qui s'approchent est suffisant pour entraîner un transfert d'énergie résonant. Alors que pour entraîner un transfert d'énergie coopératif, il faut que deux accepteurs restent en même temps au voisinage du donneur. Ceci réduit considérablement la probabilité.

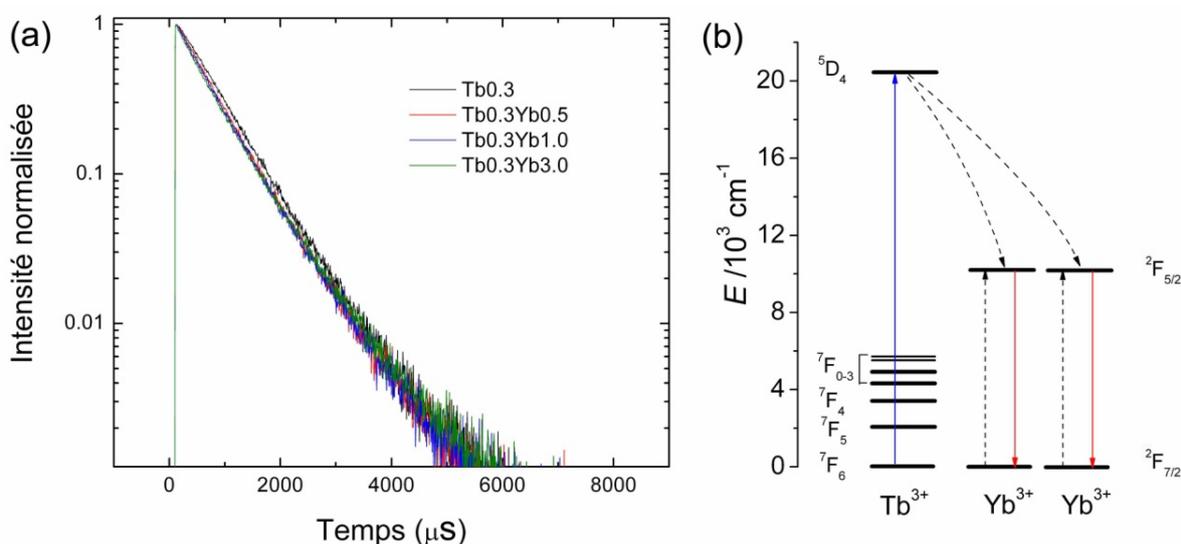


Figure 3.12 (a) Courbes de déclin du niveau 5D_4 de Tb^{3+} dans les poudres $La_2O_2S : Tb^{3+}, Yb^{3+}$ ($\lambda_{ex}=310 \text{ nm}$, $\lambda_{em}=544 \text{ nm}$). (b) Diagrammes de niveaux d'énergie de Tb^{3+} et Yb^{3+} , montrant le mécanisme de « down-conversion » infrarouge par le couple (Tb^{3+}, Yb^{3+}).

Les courbes de déclin du niveau $^2F_{5/2}$ d' Yb^{3+} sont également enregistrées et montrées dans la Figure 3.13. Contrairement aux $La_2O_2S : Pr^{3+}, Yb^{3+}$, le phénomène de désexcitation de concentration dans le cas de codopage Tb-Yb n'est plus très visible. L'efficacité d'émission d' Yb^{3+} calculée est égale à 100%, 100% et 98% dans Tb0.3Yb0.5, Tb0.3Yb1.0 et Tb0.3Yb3.0, respectivement.

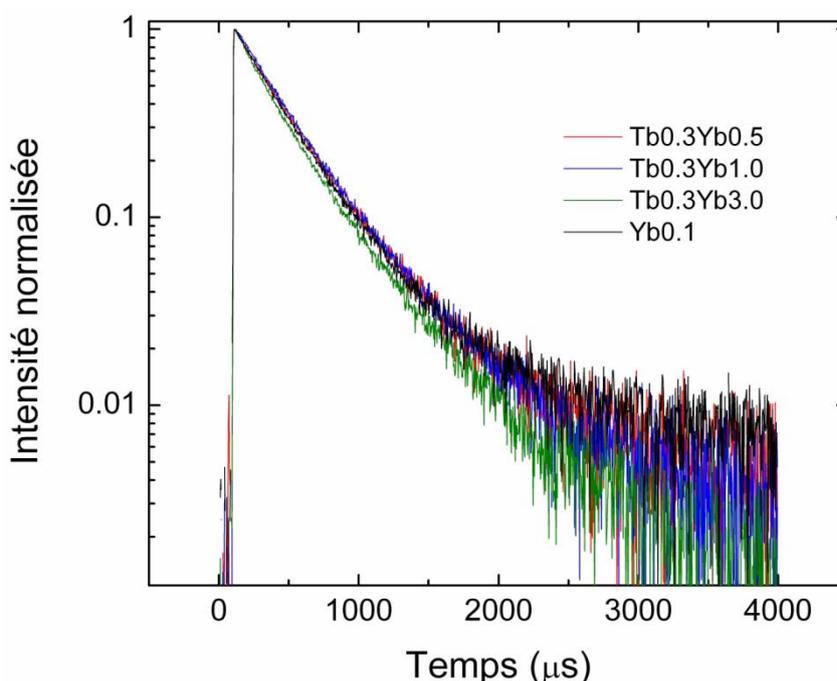


Figure 3.13 Courbes de déclin du niveau $^2F_{5/2}$ d' Yb^{3+} dans les poudres $La_2O_2S : Tb^{3+}, Yb^{3+}$ ($\lambda_{ex}=310$ nm, $\lambda_{em}=983$ nm).

5.2 $La_2O_2S : Tb^{3+}, Yb^{3+}$ avec une importante concentration de dopage

Compte tenu du fait que l'extinction de concentration dans $La_2O_2S : Tb^{3+}, Yb^{3+}$ n'est pas importante, il est donc possible d'augmenter la concentration de dopage pour améliorer l'efficacité de transfert d'énergie entre les ions. Dans cette section, trois échantillons de La_2O_2S avec une importante concentration de dopage seront étudiés. La concentration de Tb^{3+} est fixée à 1,0 mol %, et celle d' Yb^{3+} est de 5,0 mol %, 10,0 mol % et 20,0 mol %. Ils sont dénotés $Tb1.0Yb5.0$, $Tb1.0Yb10.0$ et $Tb1.0Yb20.0$, respectivement.

Le diffractogramme de rayon-X (Figure 3.14) révèle que la poudre $Tb1.0Yb5.0$ est encore une phase homogène, mais lorsque la concentration d' Yb^{3+} est au-delà de 10,0 mol %, une seconde phase apparaît. La seconde phase n'est pas Yb_2O_2S . D'après la position des pics de diffraction, sa structure cristalline ressemble à celle de La_2O_2S , mais avec de plus petits paramètres cristallins. En considérant que l'ion Yb^{3+} est plus petit que La^{3+} , il est vraisemblable que cette nouvelle phase est composée de $La_xYb_{2-x}O_2S$ riche en Yb.

La Figure 3.15 (a) présente les spectres d'excitation enregistrés en mesurant l'émission

d'Yb³⁺ à 983 nm. Dans ces spectres, on observe qu'au début de l'augmentation de la concentration de dopage avec Yb, le pic d'excitation lié à l'absorption de Tb³⁺ est significativement accru par rapport aux échantillons avec une faible concentration de dopage comme on a espéré. Mais ce pic d'excitation chute brutalement avec une concentration d'Yb³⁺ entre 5 et 10,0 mol%. Nous attribuons cette désexcitation de concentration à la formation de la seconde phase riche en Yb³⁺.

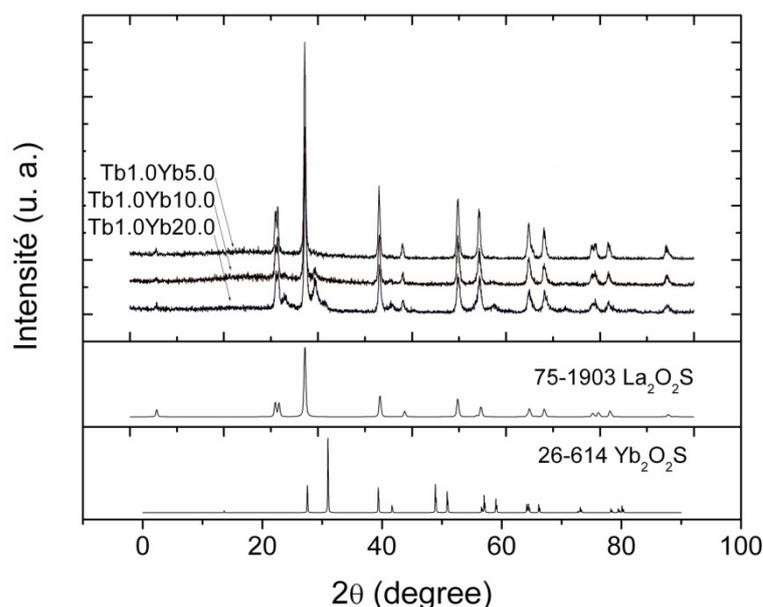


Figure 3.14 DRX des poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ avec une importante concentration de dopage avec Yb.

Dans les spectres d'émission sous excitation à 489 nm (Figure 3.15 (b)), les pics d'émission dans le visible sont attribués à l'émission du niveau $^5\text{D}_4$ de Tb^{3+} . L'intensité des pics diminue monotonement lorsque le dopage d'Yb³⁺ augmente, indiquant une augmentation de l'efficacité de transfert d'énergie de Tb^{3+} à Yb^{3+} par l'ajout d'Yb³⁺. Mais en raison de la présence de la phase riche en ytterbium, beaucoup d'énergie reçue par Yb^{3+} est perdue via l'extinction de concentration. Par conséquent, dans les poudres avec plus d'ions Yb^{3+} , l'émission autour de 1000 nm diminue malgré plus d'énergie transférée des ions Tb^{3+} .

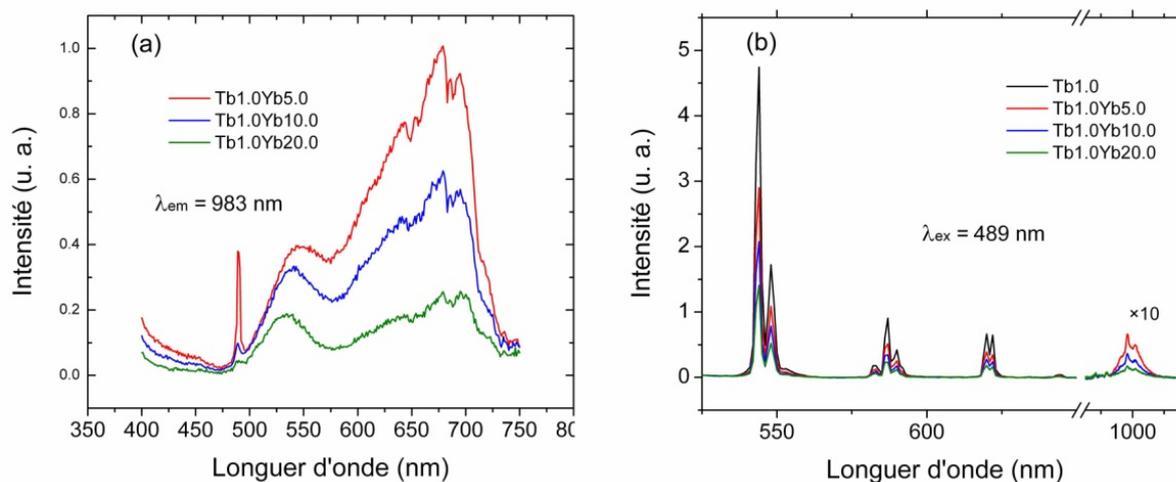


Figure 3.15 Spectres de luminescence des poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ avec une importante concentration de dopage.

L'existence de la seconde phase riche en ytterbium est également confirmée par les courbes de déclin du niveau $^5\text{D}_4$ de Tb^{3+} . Sur la Figure 3.16, on note que dans les poudres Tb1.0Yb10.0 et Tb1.0Yb20.0, la courbe de déclin se compose de deux parties. Le début de la courbe montre un déclin très rapide. La durée de vie de cette partie est moins d'une microseconde. Ensuite, le déclin de la luminescence est nettement ralenti. La durée de vie devient comparable avec la durée de vie radiative de Tb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Nous proposons que la première partie du déclin soit attribuée aux ions Tb^{3+} dans la phase riche en ytterbium. Dû à la grande concentration d' Yb^{3+} autour de Tb^{3+} dans cette phase, le transfert d'énergie de Tb^{3+} à Yb^{3+} désexcite complètement la luminescence du niveau $^5\text{D}_4$ de Tb^{3+} . Ainsi, la deuxième partie du déclin est liée aux ions Tb^{3+} restant dans la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

La durée de vie moyenne de Tb^{3+} dans la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est égale à 715 μs , 628 μs , 619 μs et 604 μs pour Tb1.0, Tb1.0Yb5.0, Tb1.0Yb10.0 et Tb1.0Yb20.0 respectivement. Deux points sont à noter : Premièrement, la durée de vie de Tb^{3+} dans Tb1.0 est un peu moins que celle dans Tb0.3 qui est de 766 μs . L'efficacité d'émission de Tb^{3+} diminue donc à 93% à cause de l'extinction de concentration. Deuxièmement, bien que les poudres Tb1.0Yb10.0 et Tb1.0Yb20.0 contiennent une importante concentration d' Yb^{3+} , leur durée de vie de la 2^{ème} partie des courbes de déclin ne diminue pas beaucoup par rapport à la poudre Tb1.0Yb5.0, ce qui signifie que la concentration d' Yb^{3+} restant dans la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ n'est pas très importante.

D'après les résultats présentés ci-dessus, on estime que la solubilité d' Yb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est entre 5,0~10,0 mol %. Enfin, l'efficacité de transfert d'énergie de Tb^{3+} à Yb^{3+} dans la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est égale respectivement à 12%, 13% et 15% pour $\text{Tb}1.0\text{Yb}5.0$, $\text{Tb}1.0\text{Yb}10.0$ et $\text{Tb}1.0\text{Yb}20.0$.

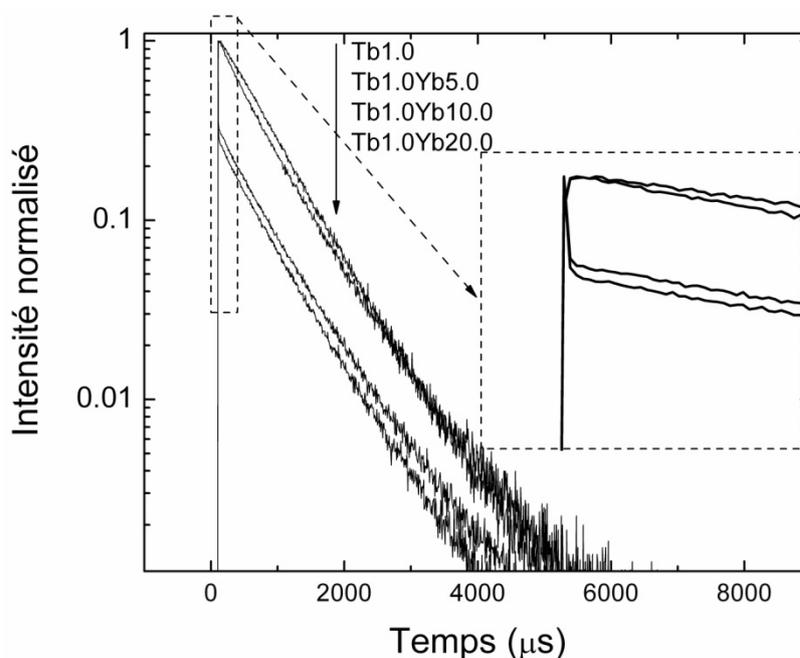


Figure 3.16 Courbes de déclin du niveau $^5\text{D}_4$ de Tb^{3+} dans les poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ avec une importante concentration de dopage ($\lambda_{\text{ex}}=310$ nm, $\lambda_{\text{em}}=544$ nm).

La Figure 3.17 montre les courbes de déclin de l'émission d' Yb^{3+} dans les échantillons. Comme les courbes de déclin de l'émission de Tb^{3+} , le début des courbes de déclin chute très rapidement dans les poudres $\text{Tb}1.0\text{Yb}10.0$ et $\text{Tb}1.0\text{Yb}20.0$, qui est attribué à la désexcitation de concentration d' Yb^{3+} dans la seconde phase riche en Yb^{3+} . Sans prendre en compte le début de ces courbes, on peut calculer la durée de vie moyenne de l'émission d' Yb^{3+} dans la phase $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Elle est égale respectivement à 296 μs , 268 μs et 211 μs dans les poudres $\text{Tb}1.0\text{Yb}5.0$, $\text{Tb}1.0\text{Yb}10.0$ et $\text{Tb}1.0\text{Yb}20.0$. Par conséquent, l'efficacité d'émission d' Yb^{3+} dans les trois poudres est égale à 74%, 67% et 53% en comparant avec la durée de vie de $\text{Yb}0.1$.

En raison de la faible absorption de Tb^{3+} à 489 nm, nous ne pouvons pas mesurer précisément le rendement quantique de la « down-conversion » dans $La_2O_2S : Tb^{3+}, Yb^{3+}$ par la sphère intégrante. Le rendement quantique théorique est estimé par deux façons. La première façon est d'utiliser la formule ci-dessous :

$$\eta'_{QY} = \eta_{Tb}(1 - \eta_{ET}) + 2\eta_{Yb}\eta_{ET} \quad (\text{Equation 3.4})$$

où η_{Tb} est l'efficacité d'émission de Tb^{3+} , η_{Yb} est l'efficacité d'émission d' Yb^{3+} , et η_{ET} est l'efficacité de transfert d'énergie de Tb^{3+} à Yb^{3+} . Le premier terme est lié aux photons émis directement par Tb^{3+} , et le deuxième terme est lié aux photons qui sont générés par le processus de « down-conversion » du visible à l'infrarouge. Le coefficient 2 du deuxième terme indique deux photons émis par deux ions Yb^{3+} qui sont pompés simultanément par le transfert d'énergie coopératif. En introduisant les trois paramètres estimés ci-dessus dans l'Equation 3.4, on obtient le rendement quantique de « down-conversion » dans $Tb1.0Yb5.0$ égale à 100%, 82% venant de Tb^{3+} et 18% venant d' Yb^{3+} . Pour les autres échantillons, en raison de la coexistence de deux phases, cette formule ne peut pas être appliquée.

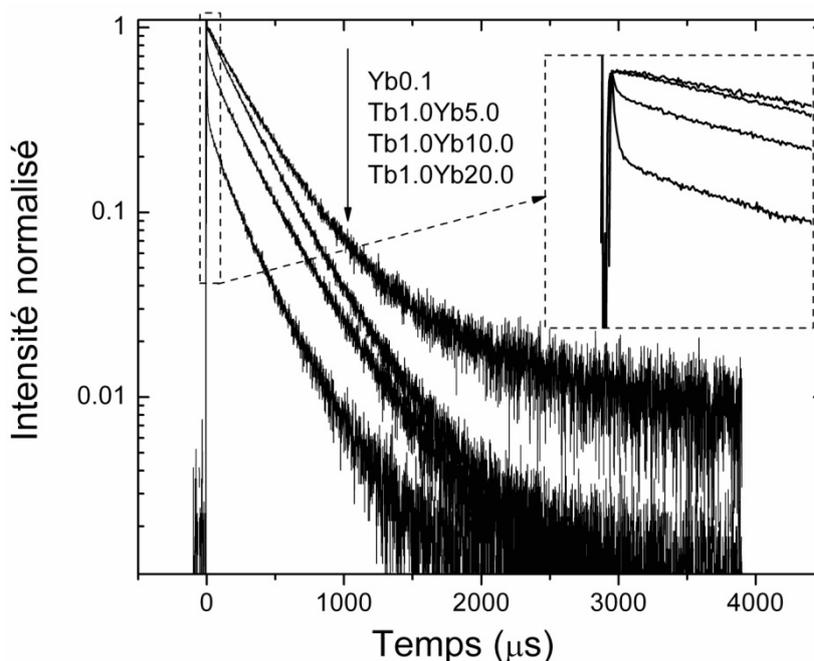


Figure 3.17 Courbes de déclin du niveau ${}^2F_{5/2}$ d' Yb^{3+} dans les poudres $La_2O_2S:Tb^{3+}, Yb^{3+}$ avec une importante concentration de dopage ($\lambda_{ex}=310$ nm, $\lambda_{em}=983$ nm).

La deuxième façon est d'estimer le rendement quantique théorique en comparant l'intensité intégrée des pics d'émission avant et après codopage d' Yb^{3+} . On prend l'émission de la poudre Tb1.0 comme référence. On suppose que le rendement quantique de cet échantillon est égal à 93% qui est l'efficacité d'émission de Tb^{3+} , calculée précédemment. Dans la poudre Tb1.0Yb5.0 , l'intensité intégrale d'émission de Tb^{3+} et d' Yb^{3+} est respectivement égale à 67% et 15% par rapport à celle dans Tb1.0 . Alors, dans Tb1.0Yb5.0 , le rendement quantique est égal à 62% pour l'émission de Tb^{3+} et à 14% pour l'émission d' Yb^{3+} . Le rendement quantique total est de 76%.

Le rendement quantique estimé par la deuxième voie est moins élevé que celui estimé par la première voie. La différence vient principalement de l'émission de Tb^{3+} dans le visible qui peut être partiellement absorbée par Yb^{2+} comme montré dans les spectres d'excitation sur la Figure 3.15. En effet, en analysant la structure électronique pour comprendre l'origine de la fluorescence d' Yb^{3+} dans le Chapitre 2 Section 5, on peut savoir que dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ l'état 4f fondamental d' Yb^{2+} est de 4,05 eV au-dessus du sommet de la bande de valence, et l'écart d'énergie entre les états 4f et 5d est de 2,24 eV. L'écart entre la bande de conduction et la bande de valence de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est de 4,6 eV. L'état 5d d' Yb^{2+} est donc juste dans la bande de conduction. Par conséquent, l'énergie absorbée par Yb^{2+} est bien désexcitée par le processus de photo-ionisation. C'est-à-dire que la part d'émission de Tb^{3+} qui est absorbée par Yb^{2+} est presque consommée de façon non-radiative, ce qui réduit le rendement quantique.

En conclusion, le transfert d'énergie entre Tb^{3+} et Yb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est un transfert d'énergie coopératif, ce qui rend l'efficacité de ce processus très faible. De plus, l'absorption de Tb^{3+} est relativement faible. Ces deux facteurs conduisent à une émission dans l'infrarouge plus faible que celle dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$. Cependant, le rendement quantique de la « down-conversion » dans le cas de $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ est plus élevé que dans le cas de $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ grâce à une efficacité d'émission des ions Yb^{3+} plus élevée. Pour augmenter l'absorption et l'efficacité de transfert d'énergie, un dopage élevé (plus de 10,0 mol %) est nécessaire. Malheureusement, ceci diminue l'efficacité d'émission des ions actifs avec un rendement quantique global inférieur à 100% même avec une multiplication de photons constatée dans le couple ($\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$).

6. Étude du processus de « down-conversion » infrarouge dans $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$

6.1 Spectroscopie de luminescence

Pour étudier le processus de « down-conversion » infrarouge avec le couple (Er^{3+} , Yb^{3+}) dans La_2O_3 , cinq échantillons ont été préparés. La concentration d' Er^{3+} est fixée à 0,25 mol% et la concentration d' Yb^{3+} est variée de la façon suivante : 0, 0,25 mol%, 0,5 mol%, 0,75 mol% et 1,0 mol% ($(\text{La}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y)_2\text{O}_3$, $x=0,0025$, $y=0, 0,0025, 0,005, 0,0075$ et $0,010$). Ils sont répertoriés $\text{Er}0.25$, $\text{Er}0.25\text{Yb}0.25$, $\text{Er}0.25\text{Yb}0.5$, $\text{Er}0.25\text{Yb}0.75$ et $\text{Er}0.25\text{Yb}1.0$ respectivement.

La Figure 3.18 (a) présente les spectres d'excitation de l'émission d' Yb^{3+} dans les poudres La_2O_3 codopées par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Une série de pics pointus dans les spectres sont tous attribuable à l'absorption d' Er^{3+} . Les deux pics les plus intenses à 380 nm et 523 nm sont attribués à la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{G}_{11/2}$ et à la transition $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ respectivement. Dans les spectres d'émission en excitant à 523 nm (Figure 3.18 (b)), on peut voir que les pics d'émission dans le visible diminuent et les pics d'émission dans l'infrarouge augmentent après le codopage d' Yb^{3+} . De plus, en comparant avec la poudre dopée seulement par Er^{3+} , les poudres codopées par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ possèdent un pic d'émission plus large et plus intense autour de 1000 nm, qui coïncide bien avec le pic d'émission typique d' Yb^{3+} . Toutes les caractéristiques démontrées dans les spectres de luminescence indiquent clairement un transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} .

Le changement du spectre d'émission après le codopage d' Yb^{3+} ressemble à ce que nous avons montré dans les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ codopés par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (Chapitre 2). Le même mécanisme de transfert d'énergie est probablement mis en jeu dans $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$: Après l'excitation d' Er^{3+} au niveau $^2\text{H}_{11/2}$, il relaxe rapidement au niveau $^4\text{S}_{3/2}$ par relaxation multiphonon. Puis la relaxation croisée $\text{Er}^{3+} (^4\text{S}_{3/2}) + \text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{13/2}) + \text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2})$ transfère une part d'énergie à un ion Yb^{3+} voisin. A la fin, deux photons dans l'infrarouge sont émis par les transitions $\text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{13/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+} (^4\text{I}_{15/2})$ et $\text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+} (^2\text{F}_{7/2})$.

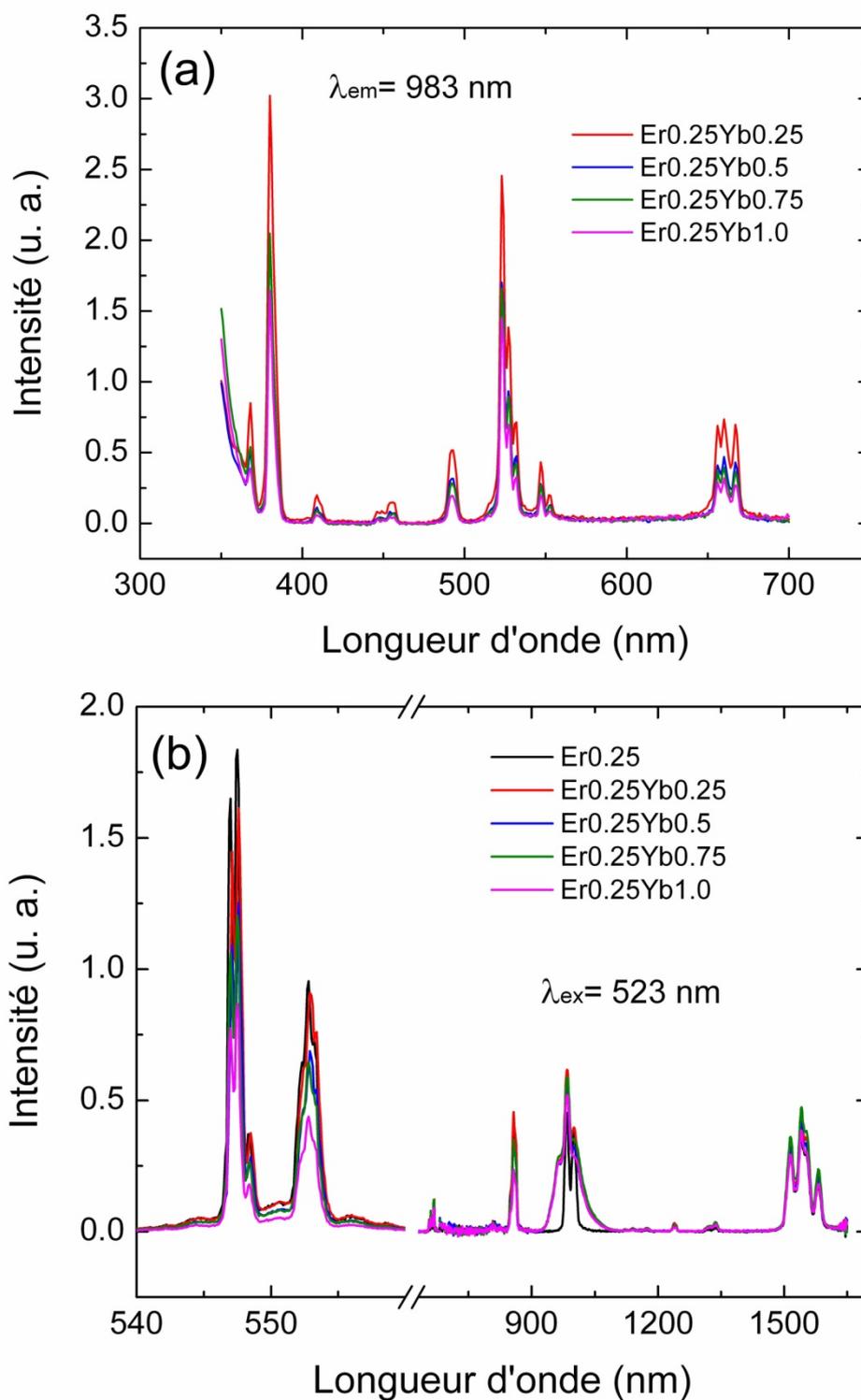


Figure 3.18 Spectres de photoluminescence des poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$. (a) Spectres d'excitation en mesurant l'émission à 983 nm et (b) Spectres d'émission en excitant à 523 nm.

6.2 Analyse des courbes de déclin et du rendement quantique

Afin de déterminer l'efficacité de transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} , les courbes de déclin du niveau $^4\text{S}_{3/2}$ sont enregistrées en excitant Er^{3+} au niveau $^2\text{H}_{11/2}$ (Figure 3.19). Une augmentation d'intensité est clairement observée au début de tous les courbes de déclin, qui est attribuée à la relaxation multiphonon du niveau $^2\text{H}_{11/2}$ au niveau $^4\text{S}_{3/2}$. On note que les courbes ont une partie exponentielle finale avec le même taux de déclin. Comme discuté dans le cas des poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, ceci indique que le transfert d'énergie entre les ions Er^{3+} (ou diffusion d'énergie) ne joue pas de rôle important dans le processus de transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} . Le déclin peut être décrit par l'Equation 3.2. On peut voir que l'ajout d' Yb^{3+} fait raccourcir le temps de la partie d'accumulation. En supposant logiquement que le taux de relaxation du niveau $^2\text{H}_{11/2}$ au niveau $^4\text{S}_{3/2}$ est indépendant de la concentration d' Yb^{3+} , le raccourcissement de la partie d'accumulation signifie l'accélération du déclin d' Er^{3+} due au transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} . On peut donc décomposer les courbes en deux parties : une partie d'accumulation et d'une partie de relaxation sans diffusion d'énergie. L'ajustement de courbe peut être fait avec la formule ci-dessous :

$$I(t) = I_0[-\exp(-t/\tau_{\text{buildup}}) + \exp(-t/\tau_0 - \alpha t^{1/2})] \quad (\text{Equation 3.5 a})$$

$$\alpha = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_a R_0^3 \tau_0^{-1/2} \quad (\text{Equation 3.5 b})$$

où τ_{buildup} est la durée de relaxation du $^2\text{H}_{11/2}$ au niveau $^4\text{S}_{3/2}$, qui est identique dans tous les échantillons. Les autres paramètres sont les mêmes que ceux dans l'Equation 3.2. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le Tableau 3.2.

En introduisant les paramètres dans l'Equation 3.5 b, on obtient la distance critique du transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ qui est d'environ 4 Å et qui est moins de deux fois de la distance cation-cation dans cette matrice. Il est donc établi que le transfert d'énergie est efficace seulement entre deux ions adjacents.

En employant l'Equation 2.6 (Chapitre 2, Section 6.4), on obtient la durée de vie moyenne de $\text{Er}^{3+}(^4\text{S}_{3/2})$ qui est égale à 113 μs , 90 μs , 82 μs , 89 μs et 82 μs dans Er0.25, Er0.25Yb0.25, Er0.25Yb0.5, Er0.25Yb0.75 et Er0.25Yb1.0 respectivement. Par conséquent, l'efficacité de transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} dans les échantillons est égale à 20%, 27%,

21%, et 27% respectivement.

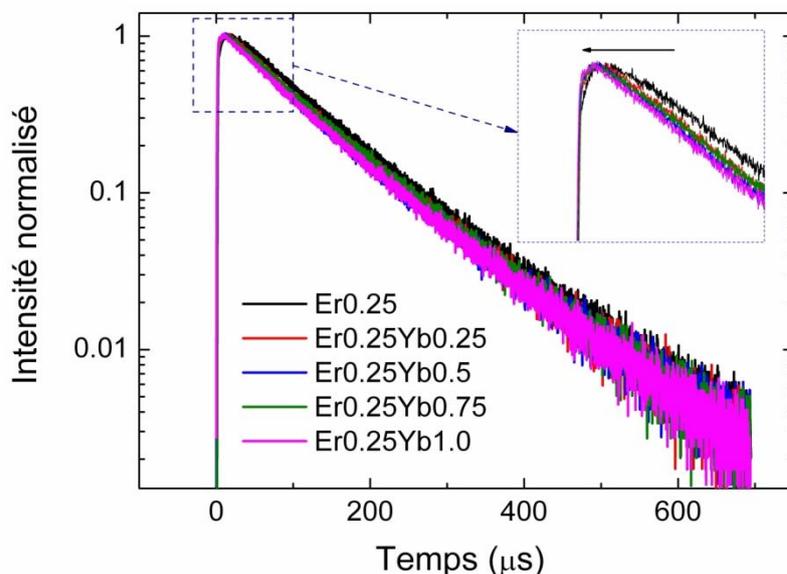


Figure 3.19 Courbes de déclin du niveau $^4S_{3/2}$ de Er^{3+} des poudres La_2O_2S codopées par Er^{3+}/Yb^{3+} ($\lambda_{ex}=523$ nm, $\lambda_{em}=553$ nm).

Tableau 3.2 Paramètres de l'Equation 3.5 obtenus par l'ajustement de courbe pour les courbes de déclin présentées sur la Figure 3.19.

| <i>Echantillons</i> | $\tau_{buildup}(\mu s)$ | $\tau_0(\mu s)$ | $\alpha (\mu s^{-1/2})$ | $\Delta\alpha (\mu s^{-1/2})$ | $R_0 (\text{\AA})$ | $\bar{\tau} (\mu s)$ |
|---------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------|----------------------|
| Er0.25 | 3,79 | 115 | 0,010 | -- | -- | 113 |
| Er0.25Yb0.25 | -- | 115 | 0,027 | 0,017 | 4,0 | 90 |
| Er0.25Yb0.5 | -- | 120 | 0,042 | 0,032 | 10,9 | 82 |
| Er0.25Yb0.75 | -- | 115 | 0,028 | 0,018 | 6,2 | 89 |
| Er0.5Yb1.0 | -- | 118 | 0,040 | 0,030 | 3,8 | 82 |

La Figure 3.20 présente les courbes de déclin de l'émission d' Yb^{3+} dans les échantillons qui sont enregistrées en excitant les ions Yb^{3+} par sa bande de transfert de charge à 310 nm. Avec l'augmentation de la concentration d' Yb^{3+} , l'émission d' Yb^{3+} décroît un peu plus rapidement. L'extinction de concentration a donc eu lieu malgré la faible concentration d' Yb^{3+} dans cette série d'échantillons. En prenant la durée de vie d'une poudre

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$ avec une faible concentration d' Yb^{3+} (0,1 mol %) comme la durée de vie radiative d' Yb^{3+} , l'efficacité d'émission d' Yb^{3+} peut être estimée avec le rapport entre la durée de vie des différents échantillons et la durée de vie de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopé par Yb^{3+} à 0,1 mol%. Ces efficacités sont de 99%, 99%, 92% et 91% respectivement dans $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}$, $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.5}$, $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}$ et $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{1.0}$.

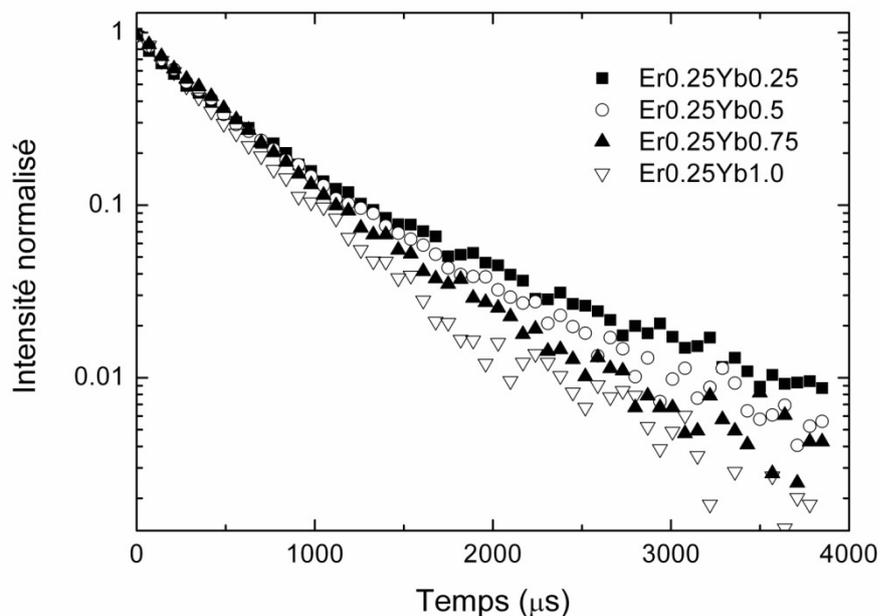


Figure 3.20 Courbes de déclin du niveau $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} des poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ codopées par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}}=310$ nm, $\lambda_{\text{em}}=983$ nm).

Afin d'estimer le rendement quantique de la « down-conversion » dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$, la formule ci-dessous est utilisée, qui est basé sur le mécanisme de la « down-conversion » discuté précédemment.

$$\eta_{\text{QY}} = \eta_{\text{Er}}(1 - \eta_{\text{ET}}) + 2\bar{\eta}_{\text{NIR}}\eta_{\text{ET}} \quad (\text{Equation 3.6})$$

L'efficacité de transfert d'énergie η_{ET} est déjà obtenue via la diminution de la durée de vie d' Er^{3+} après le codopage. $\bar{\eta}_{\text{NIR}}$ est l'efficacité d'émission moyenne des photons à 1000 nm et 1550 nm qui sont générés par la « down-conversion ». Il a été montré que l'équilibre de la population entre le niveau $^4I_{13/2}$ (Er^{3+}) et $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) peut être atteinte en raison du transfert d'énergie efficace entre les niveaux $^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) et $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) [23]. Ainsi, $\bar{\eta}_{\text{NIR}}$ peut être approximativement déterminée par l'efficacité d'émission d' Yb^{3+} . Le dernier paramètre η_{Er}

dans l'Equation 3.6 est l'efficacité d'émission d' Er^{3+} . Nous supposons que ce paramètre est égal au rendement quantique de la poudre $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopée seulement par Er^{3+} à 0,25 mol %, qui est mesuré directement par la sphère intégrante. La valeur est égale à 95%. Le rendement quantique ainsi estimé par l'Equation 3.6 est égal à 110%, 114%, 108% et 107% respectivement dans $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}$, $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.5}$, $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}$ et $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{1.0}$.

Le rendement quantique du processus de « down-conversion » par le couple ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est également mesuré par la sphère intégrante et présenté également sur la Figure 3.21. En accord avec ce qui est montré sur les spectres d'émission (Figure 3.18), le rendement quantique de l'émission dans le visible diminue avec l'augmentation de la concentration d' Yb^{3+} . Le rendement quantique des émissions à 1000 nm et à 1550 nm augmente d'abord et diminue légèrement dès que la concentration d' Yb^{3+} dépasse 0,75 mol % dû à l'extinction de concentration.

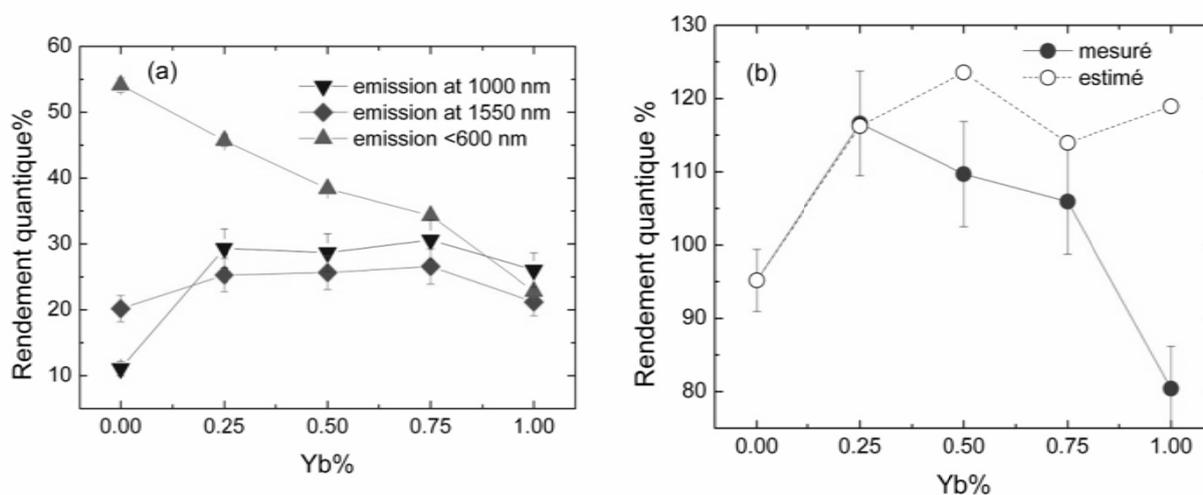


Figure 3.21 Rendement quantique mesuré par la sphère intégrante. (a) Rendement quantique de l'émission dans le visible, à 1000 nm et à 1550 nm; (b) Rendement quantique de l'émission totale comparé avec celui calculé par l'Equation 3.6.

Il est intéressant de noter sur la Figure 3.21(b) que le rendement quantique dans les poudres $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}$, $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.5}$ et $\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}$ est supérieur à 100%, $117 \pm 7\%$, $110 \pm 7\%$, et $106 \pm 7\%$, respectivement. A notre connaissance, c'est la première observation d'un

processus de « down-conversion » du visible à l'infrarouge avec un rendement quantique mesuré (ou appelé rendement quantique extérieur) supérieur à 100%. Ces mesures démontrent la possibilité de multiplication de nombre des photons dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$.

Pour comparaison, le rendement quantique calculé avec l'Equation 3.6 est également présenté dans la Figure 3.21(b). Les valeurs calculées coïncident relativement bien avec celles mesurés directement par la sphère intégrante sauf pour la poudre $\text{Er}0.25\text{Yb}1.0$, ce qui démontre la validité de l'Équation 3.6 dans la plupart des cas étudiés. Quant à la poudre $\text{Er}0.25\text{Yb}1.0$, nous pensons que la différence entre les valeurs mesurée et celles calculée est principalement due à l'émission dans le visible. Comme montré dans la Figure 3.21(a), le rendement quantique de l'émission dans le visible de $\text{Er}0.25\text{Yb}1.0$ n'est que de 43% de celui dans la poudre $\text{Er}0.25$, beaucoup plus faible que la valeur calculée. Nous pensons que ceci est dû à l'absorption d' Yb^{2+} comme déjà discuté dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$.

En conclusion, la « down-conversion » se produit dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ par la relaxation croisée entre Er^{3+} et Yb^{3+} . Ce processus convertit un photon à 523 nm en deux photons à 1000 nm et à 1550 nm. L'efficacité de transfert d'énergie n'est pas élevée par rapport au transfert d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} . Cependant, grâce à l'efficacité d'émission des ions actifs s'approchant le 100%, le rendement quantique mesuré directement est supérieur à 100% dans cette série d'échantillons.

7. Amélioration du rendement quantique

Jusqu'à présent, le processus de « quantum-cutting » du visible à l'infrarouge est beaucoup étudié dans différents couples d'ions de terres-rares dans une grande quantité de matrices. Dans ces études, l'existence du « quantum-cutting » est habituellement vérifiée en comparant les spectres de photoluminescence des échantillons avant et après le codopage d' Yb^{3+} et le rendement quantique est estimé par la diminution de la durée de vie de l'émission dans le visible après l'ajout d' Yb^{3+} . La formule de calcul utilisée est la suivante [24-26]:

$$\eta'_{\text{QY}} = (1 - \eta_{\text{ET}}) + 2\eta_{\text{ET}} \quad (\text{Equation 3.7})$$

En utilisant cette formule, le rendement quantique est toujours supérieur à 100%. Toutefois, des études récentes du rendement quantique des couples ($\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) et ($\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)

ont révélé que le rendement quantique mesuré directement est beaucoup plus faible que celui calculé par l'Equation 3.7 [27-29]. Par exemple, dans les verres d'oxyfluorure $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Laf}_3$ codopés par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, l'efficacité de transfert d'énergie η_{ET} est de plus de 37%. D'après l'Equation 3.7, le rendement quantique serait au moins de 137%. Mais le rendement quantique mesuré directement dans ces verres n'est plus que 17%, nettement inférieur à la valeur calculée.

Par rapport à l'Equation 3.7, les formules utilisées dans ce chapitre pour estimer le rendement quantique (Equation 3.3 et 3.6) donne des valeurs en meilleur accord avec la valeur réelle pour les raisons suivantes : Les dernières équations prennent en considération l'efficacité d'émission des ions actifs émetteurs, alors que la première équation (Equation 3.7) suppose que l'efficacité d'émission est toujours égale à 100%. En résumé, l'efficacité d'émission est un facteur aussi important que l'efficacité de transfert d'énergie pour optimiser le rendement quantique du processus de « down-conversion ». C'est la raison pour laquelle nous allons discuter comment optimiser l'efficacité d'émission afin d'améliorer le rendement quantique de la « down-conversion ».

7.1 Amélioration de l'efficacité d'émission par un traitement thermique

L'effet du traitement thermique sur l'efficacité d'émission a été étudié dans les poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$. Deux différents traitements thermiques ont été employés sur les produits de combustion. Le premier est la calcination des produits sous vide, et le deuxième est la calcination des produits sous un flux de $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$.

La Figure 3.22 montre le changement de l'intensité de l'émission de Pr^{3+} et Yb^{3+} avant et après un traitement à 850°C sous vide. On peut voir que ce traitement augmente significativement l'intensité des deux pics. Nous pensons que ce changement est dû à l'augmentation de l'efficacité d'émission après la calcination. Ce point s'appuie en outre sur le changement des courbes de déclin de l'émission d' Yb^{3+} comme montré sur la Figure 3.23. Evidemment, le taux de déclin de l'émission d' Yb^{3+} diminue après le traitement. La durée de vie moyenne d' Yb^{3+} augmente de $75 \mu\text{s}$ à $108 \mu\text{s}$. Ceci indique que les centres de

désexcitation non-radiative sont en nette diminution par le traitement et l'efficacité d'émission d' Yb^{3+} augmente de 44%.

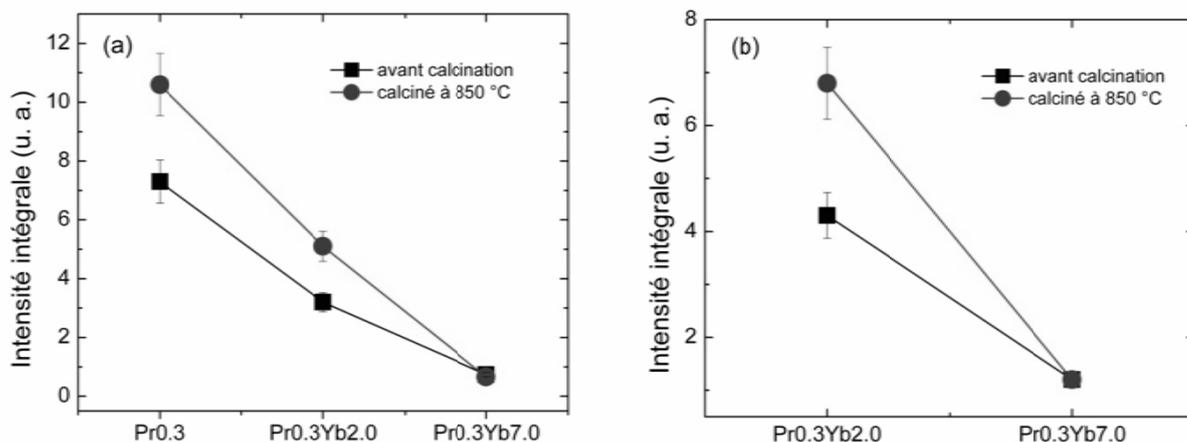


Figure 3.22 Intégralité des pics d'émission à (a) 666 nm et à (b) 1000 nm avant et après calcination à 850°C.

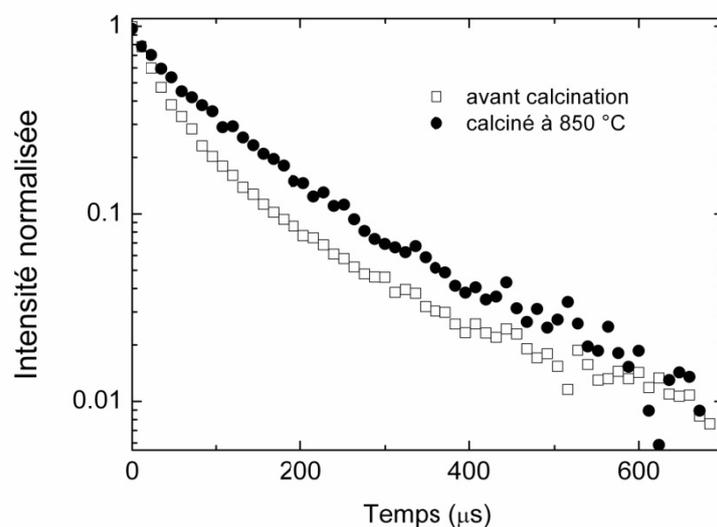


Figure 3.23 Courbes de déclin de l'émission d' Yb^{3+} dans la poudre $\text{Pr}_{0.3}\text{Yb}_{2.0}$ avant et après calcination à 850°C ($\lambda_{\text{ex}}=310$ nm, $\lambda_{\text{em}}=983$ nm).

L'augmentation de la luminescence est également observée après sulfuration sous un flux 90% N_2 /10% H_2S à 1000°C comme montrée sur la Figure 3.24. L'amélioration de l'efficacité d'émission par la sulfuration est confirmée en comparant les courbes de déclin avant et après

sulfuration. Par exemple, comme montrée sur la Figure 3.25, la durée de vie de l'émission d' Yb^{3+} dans la poudre $\text{Pr}0.3\text{Yb}3.0$ augmente de $68 \mu\text{s}$ à $91 \mu\text{s}$ par la sulfuration. De plus, on note que sur la Figure 3.24 (a), la variation de l'intensité de l'émission de Pr^{3+} n'est pas régulière dans les poudres avant sulfuration. C'est parce que la réaction de combustion est rapide et que la propriété des produits n'est pas reproductible sans traitement ultérieur. Ce problème est bien résolu par la sulfuration.

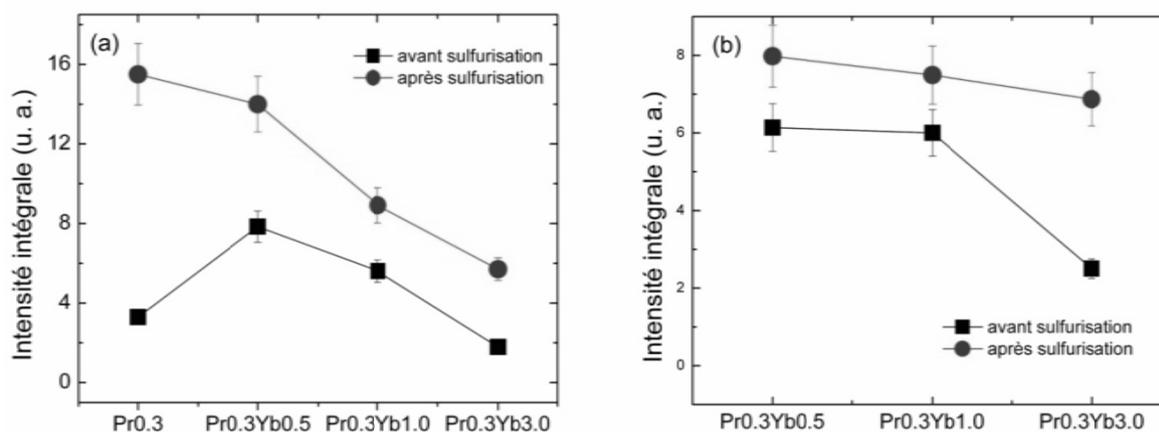


Figure 3.24 Intensité intégrale des pics d'émission à (a) 666 nm et à (b) 1000 nm avant et après sulfuration à 1000°C .

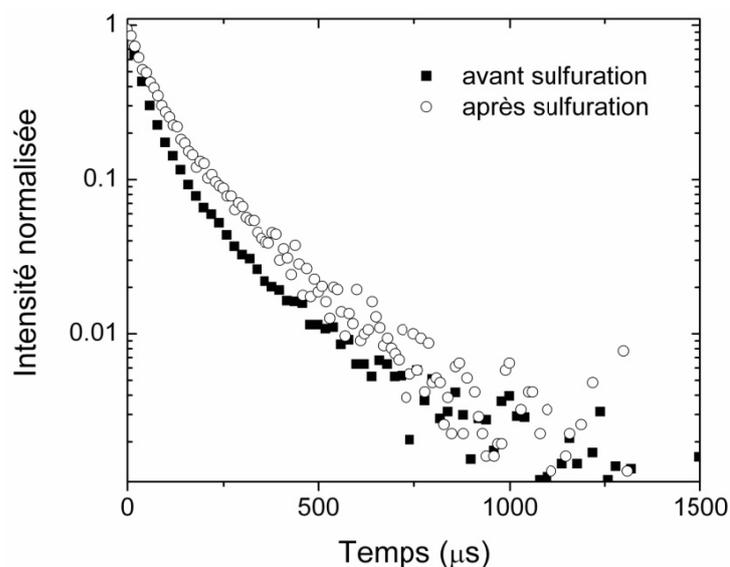


Figure 3.25 Courbes de déclin de l'émission d' Yb^{3+} dans la poudre $\text{Pr}0.3\text{Yb}3.0$ avant et après sulfuration à 1000°C ($\lambda_{\text{ex}}=310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=983 \text{ nm}$).

On peut expliquer l'amélioration de l'efficacité d'émission après traitement thermique de la façon suivante : Premièrement, comme montré par le DRX (Figures 3.3 et 3.4), la structure cristalline est améliorée par le traitement thermique. Les grains sont mieux cristallisés et la distorsion du treillis est diminuée. Ceci diminue la quantité d'interfaces et de défauts dans les échantillons, qui sont des centres de désexcitation bien connus de luminescence.

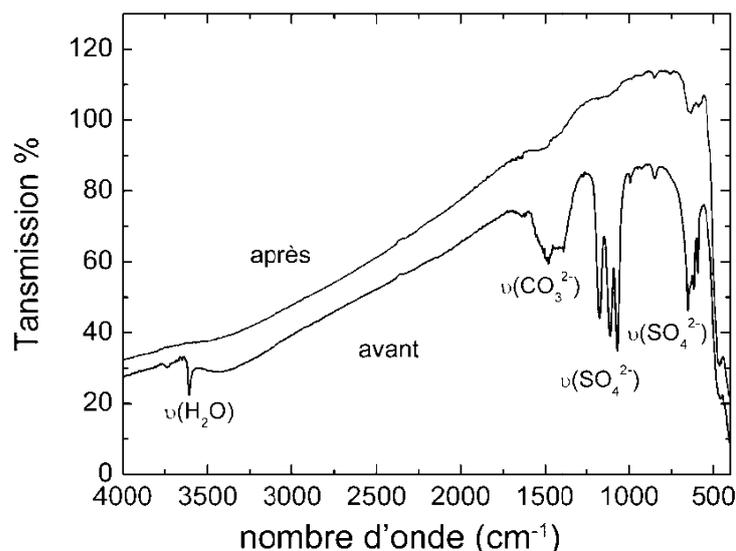


Figure 3.26 Spectres FTIR de la poudre $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ avant et après sulfuration.

En plus des défauts cristallins, certaines impuretés telles que le group OH peuvent désexciter violemment la luminescence des ions de terres-rares avec petit gap. Le traitement thermique peut éliminer certaines impuretés dans les échantillons. Comme montré dans les spectres FTIR (fourier transform infrared, Figure 3.26), avant sulfuration, une série de pics d'absorption existe dans le spectre. Les pics sont liés aux groupes ioniques OH ($3300\text{--}3610\text{ cm}^{-1}$), CO_3^{2-} ($1350\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$) et SO_4^{2-} ($1050\text{--}1200$ and $580\text{--}640\text{ cm}^{-1}$). Tous les pics disparaissent après sulfuration, indiquant l'élimination de ces impuretés. En conclusion, la calcination sous vide ou la sulfuration sous un flux de H_2S peuvent éliminer des centres de désexcitation extrinsèques dans les produits de combustion et par conséquent améliorer l'efficacité d'émission des ions actifs dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

7.2 Effet de la matrice sur l'efficacité d'émission

Gd_2O_3 a la même structure que La_2O_3 . La différence entre les deux matrices est que le rayon de Gd^{3+} est plus petit que celui de La^{3+} dû à la contraction des lanthanides. Par conséquent, les paramètres cristallins de Gd_2O_3 sont $a=3,852 \text{ \AA}$ et $c=6,667 \text{ \AA}$, qui sont plus petits que $a=4,05 \text{ \AA}$ et $c=6,94 \text{ \AA}$ dans La_2O_3 . Lorsque l'on les dope avec la même concentration dans Gd_2O_3 et La_2O_3 , la distance inter-ionique sera plus courte dans la première matrice. En considérant le fait que le transfert d'énergie entre les ions actifs est sensible avec la distance inter-ionique, on espère que les propriétés de luminescence évoluent régulièrement avec le changement de la matrice.

La Figure 3.27 présente à la fois les courbes de déclin de l'émission d' Yb^{3+} dans les poudres $La_2O_3 : Pr^{3+}, Yb^{3+}$ et $Gd_2O_3 : Pr^{3+}, Yb^{3+}$ pour comparaison. On note que dans Gd_2O_3 , l'effet de l'extinction de concentration en Yb^{3+} est plus important que dans La_2O_3 quand la concentration d' Yb^{3+} augmente. De plus, lorsque la concentration d' Yb^{3+} est élevée, les courbes de déclin dans Gd_2O_3 sont presque exponentielles, et les courbes sont encore non exponentielles dans La_2O_3 .

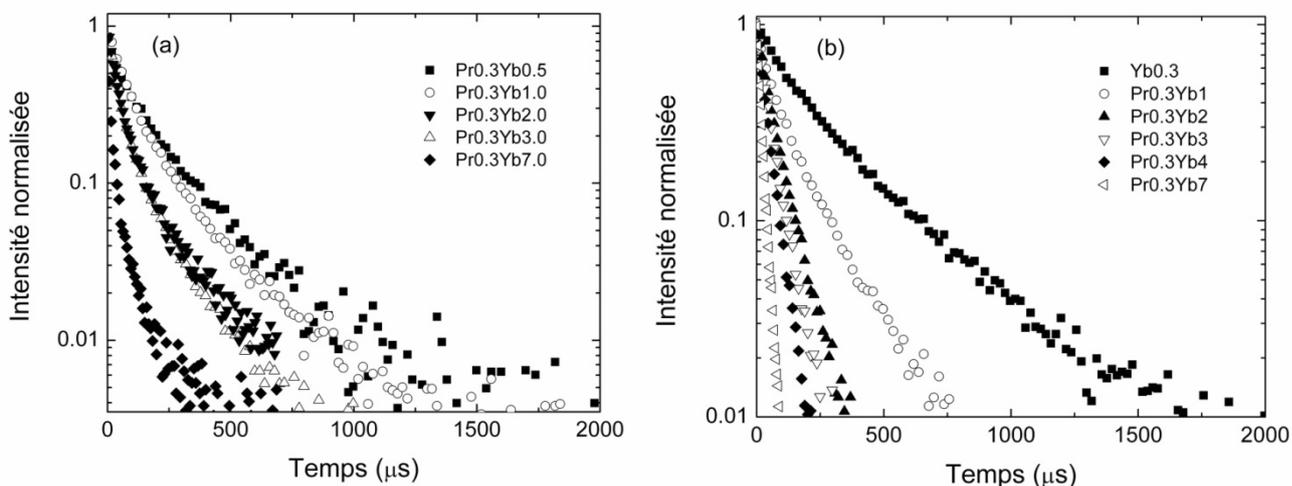


Figure 3.27 Courbes de déclin de l'émission d' Yb^{3+} dans les poudres (a) La_2O_3 et (b) Gd_2O_3 sans traitement thermique ($\lambda_{ex}=310 \text{ nm}$, $\lambda_{em}=983 \text{ nm}$).

Il faut noter que le comportement de l'extinction de concentration de l'émission d' Yb^{3+} est totalement différent de celui de Pr^{3+} ou d' Er^{3+} comme montré sur les Figures 3.9 et 3.19. Le taux de déclin de la partie finale des courbes de déclin de Pr^{3+} et d' Er^{3+} ne change pas avec

l'augmentation de la concentration d' Yb^{3+} . Cependant, le taux de déclin de cette partie pour Yb^{3+} augmente avec la concentration d' Yb^{3+} . La différence est attribuée à l'effet de la migration d'énergie entre des ions actifs avant le transfert d'énergie aux centres de désexcitation (qui sont Yb^{3+} pour $\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et les défauts/ les impuretés pour Yb^{3+}).

La migration d'énergie est un transfert d'énergie entre les ions actifs identiques. Grâce à la bonne superposition entre le pic d'absorption et le pic d'émission de transitions 4f des ions de terres-rares, la migration d'énergie est très efficace pour certaines ions de terres-rares. Par exemple, c'est le cas des ions Gd^{3+} où la migration se produit efficacement avec une distance inter-ionique jusqu'à 10\AA [4]. Quand la migration d'énergie joue un rôle pendant le processus de luminescence, l'excitation peut migrer au sein du sous-réseau d'ions actifs jusqu'à ce qu'elle rencontre un centre de désexcitation et transfère l'énergie au dernier. Cela accélère la désexcitation des ions actifs.

Si l'effet de la migration d'énergie est significatif, la courbe de déclin de la luminescence des ions actifs sera à nouveau exponentielle et le temps caractéristique τ est

$$1/\tau = 1/\tau_0 + 1/\tau_D \quad (\text{Equation 3.8})$$

où τ_0 est la durée de vie radiative et $1/\tau_D$ est le déclin dû à la migration d'énergie. Ce dernier est proportionnel à la fois à la concentration des ions actifs et à la concentration des centres de désexcitation. Le déclin est donc plus rapide quand la concentration des ions actifs est élevée.

Enfin, nous confirmons que l'extinction de concentration de l'émission d' Yb^{3+} est principalement attribuée à la migration d'énergie qui est plus importante par rapport aux Pr^{3+} et Er^{3+} . Dans $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, la distance entre les cations est plus courte que celle dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Ceci facilite la migration d'énergie entre les ions Yb^{3+} . Par conséquent, le déclin d' Yb^{3+} dans $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ peut être décrites par l'Equation 3.8 (où le processus est contrôlé par la migration d'énergie) et celui dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est un état de transition entre l'Equation 3.8 et l'Equation 3.2 (où le processus contrôlé à la fois par le transfert d'énergie entre les donneurs et les accepteurs et la migration d'énergie).

La Figure 3.28 montre la relation entre le taux de déclin de l'émission d' Yb^{3+} et la quantité des ions Yb^{3+} par volume unitaire dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. On note que cette relation

est linéaire, en accord avec la relation entre τ_D de l'Equation 3.8 et la concentration des ions actifs. Ceci confirme en outre l'effet de la migration d'énergie pendant le processus de l'extinction de concentration d' Yb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$.

Il est intéressant de noter le taux de déclin d' Yb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ suit la même relation en fonction de la quantité des ions Yb^{3+} par volume unitaire, c'est-à-dire de la distance entre les ions Yb^{3+} . Nous proposons donc que l'effet de la matrice d'oxysulfure de terre-rare sur l'extinction de concentration en Yb^{3+} (ou l'efficacité d'émission) est principalement dépendant de la distance entre les cations. La différence des propriétés électroniques et chimiques des cations constituant la matrice ne jouent pas de rôle significatif, dû probablement en partie au fait que les terres-rares possèdent des propriétés chimiques similaires.

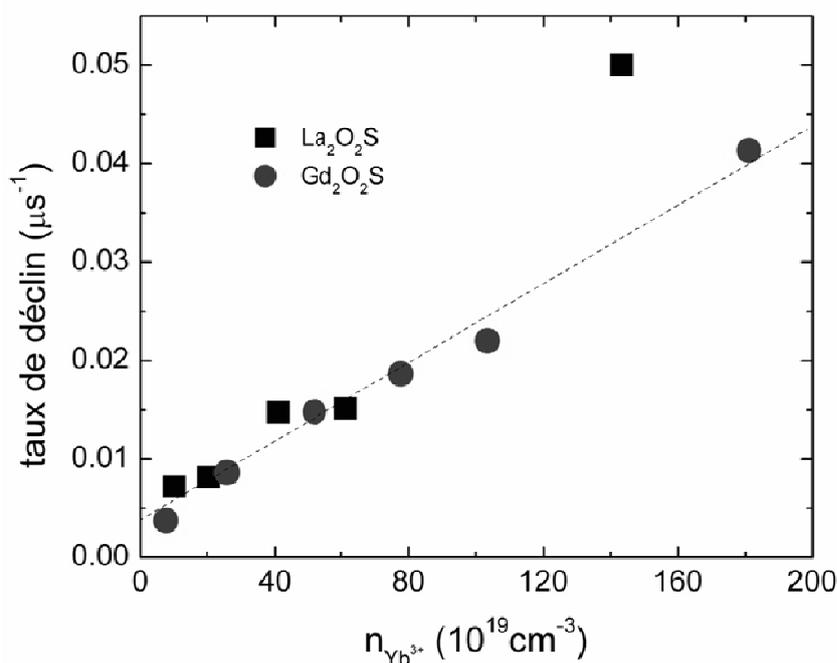


Figure 3.28 Taux de déclin de l'émission d' Yb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. La ligne est un guide indiquant le fait que le taux de déclin suit la même tendance dans les deux matrices.

Parce que les ions Yb^{3+} possèdent seulement deux niveaux 4f, ils ne peuvent pas être

désexcités par la relaxation croisée entre eux-mêmes. Ainsi l'extinction de concentration d' Yb^{3+} est habituellement considérée comme faible et on suppose généralement que l'efficacité d'émission d' Yb^{3+} est proche de 100% dans beaucoup d'études de la « down-conversion » infrarouge. Cependant, ceci ne semble pas être le cas ici. En effet, il a déjà été découvert que le seuil de l'extinction de concentration n'est pas élevé dans certaines matrices [18, 30, 31]. En outre, il a été directement démontré que l'extinction de concentration d' Yb^{3+} est même plus importante qu' Er^{3+} et Ho^{3+} dans Y_2O_3 [32]. Le point clé est la migration d'énergie entre les ions Yb^{3+} qui favorise la désexcitation de luminescence. Comme discuté ci-dessus, la migration d'énergie est remarquablement affectée par la distance cation-cation de la matrice d'oxysulfure. Ceci est aussi vérifié dans d'autres matrices. Par exemple, dans le YAG où la distance entre les ions de terres-rares est plus longue, la concentration d' Yb^{3+} peut être plus élevée que 30 mol% sans désexcitation significative de concentration [33]. Mais dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ et $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$, seulement 1.0 mol% d' Yb^{3+} conduit déjà à une désexcitation importante de concentration.

En conclusion, la matrice avec une longue distance cation-cation empêche la migration d'énergie entre les ions Yb^{3+} et donc l'extinction de concentration. En conséquence, l'efficacité d'émission est améliorée. D'un autre côté, dans la matrice avec une longue distance cation-cation, l'efficacité du transfert d'énergie entre les ions absorbeurs et les ions émetteurs est aussi atténuée. Ainsi, un compromis doit être trouvé afin d'optimiser le rendement quantique global.

7.3 Sélection de l'ion absorbeur en tenant compte de l'efficacité d'émission

Parmi les ions Pr^{3+} , Tb^{3+} et Er^{3+} , les études précédentes proposent normalement que Pr^{3+} est le meilleur candidat de l'ion absorbeur pour la « down-conversion » du visible au proche infrarouge. Cette considération est principalement basée sur l'efficacité du transfert d'énergie entre l'absorbeur et l'émetteur Yb^{3+} . Le transfert d'énergie entre Tb^{3+} et Yb^{3+} est un processus du second ordre, ce qui diminue significativement son efficacité. Quant au couple (Er^{3+} , Yb^{3+}), le transfert d'énergie est assisté par des phonons, ce qui diminue considérablement l'efficacité. L'écart d'énergie entre les niveaux $^3\text{P}_0$ et $^1\text{G}_4$ de Pr^{3+} et celui entre $^4\text{F}_{7/2}$ et $^4\text{F}_{5/2}$ de Yb^{3+}

coïncident très bien et par conséquent Pr^{3+} peut transférer efficacement l'énergie à Yb^{3+} .

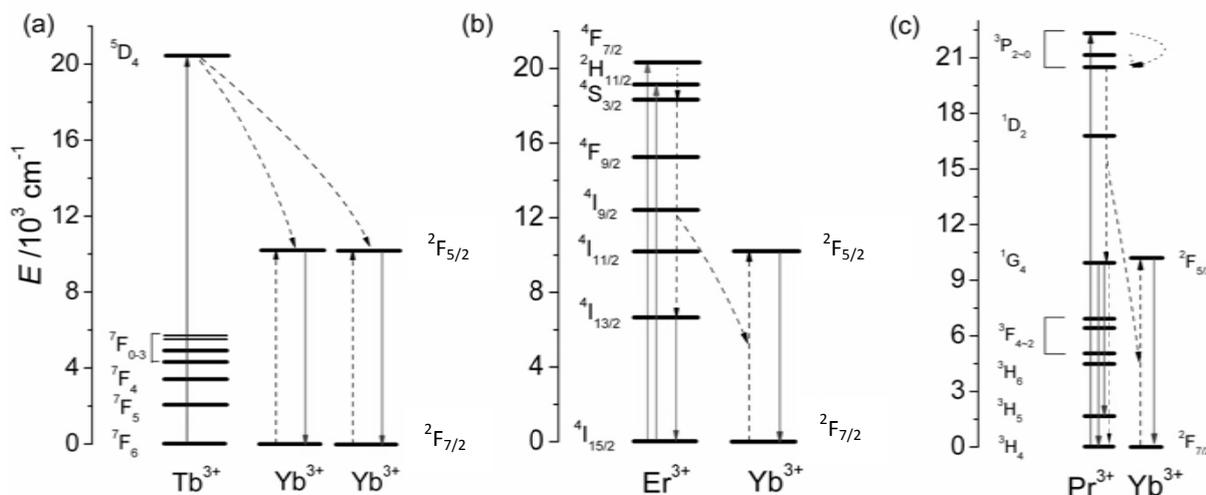


Figure 3.29 Diagrammes de niveaux d'énergie montrant le mécanisme de « down-conversion » infrarouge par les couples (a) (Tb^{3+} , Yb^{3+}), (b) (Er^{3+} , Yb^{3+}) et (c) (Pr^{3+} , Yb^{3+}) dans les oxysulfures de terres-rares.

Cependant, nous obtenons des résultats opposés dans cette étude. Dans l'oxysulfure, le rendement quantique de la « down-conversion » par le couple (Pr^{3+} , Yb^{3+}) est plus faible que par les couples (Er^{3+} , Yb^{3+}) et (Tb^{3+} , Yb^{3+}). Parmi les trois couples d'ions, seulement le couple (Er^{3+} , Yb^{3+}) produit une « down-conversion » infrarouge avec un rendement quantique supérieur à 100%. Le point clé de cette « contradiction » est l'efficacité d'émission des ions de terres-rares.

La Figure 3.30 présente la relation entre la durée de vie d' Yb^{3+} et la concentration d' Yb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ codopé par différents couples d'ions, en comparaison avec celle dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopé seulement par Yb^{3+} . On peut voir que la durée de vie d' Yb^{3+} dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ est presque égale à celle dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$. La durée de vie est un peu plus courte dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, et elle est beaucoup plus courte dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. Cette différence signifie qu'en plus des centres de désexcitation extrinsèques tels que des défauts de la matrice et des impuretés, les ions absorbeurs eux-mêmes peuvent également être des centres de désexcitation.

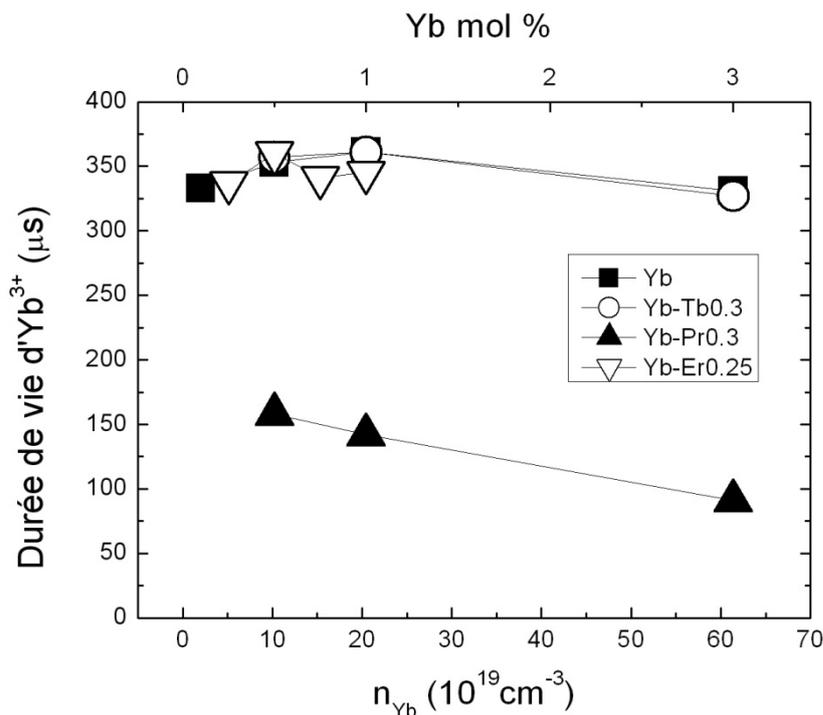


Figure 3.30 Durée de vie d' Yb^{3+} dans les poudres $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ et $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$.

Il faut noter que la capacité de désexcitation de luminescences des trois absorbeurs est différente. L'ordre est $\text{Pr}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Tb}^{3+}$. Il est vraisemblable que la désexcitation de l'émission d' Yb^{3+} est due au retour d'énergie vers des absorbeurs et que cette différence de capacité de désexcitation est due à la différence de configuration des niveaux d'énergie 4f des absorbeurs.

Le niveau $^1\text{G}_4$ de Pr^{3+} est un peu plus bas que le niveau $^2\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} . Dans l'état solide, la longueur d'onde du pic d'absorption 4f de RE^{3+} est un peu plus court que le pic d'émission en raison de la vibration de la matrice. Ainsi le recouvrement entre le pic d'émission d' Yb^{3+} et le pic d'absorption $^1\text{G}_4$ de Pr^{3+} est meilleur que celui entre le pic d'émission $^1\text{G}_4$ de Pr^{3+} et le pic d'absorption d' Yb^{3+} . Par conséquent, l'énergie tend à migrer d' Yb^{3+} vers Pr^{3+} . Ceci est vérifié par les spectres d'émission de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ montré sur la Figure 3.8 (a). Dans les poudres avec une concentration d' Yb^{3+} élevée, lorsque l'émission d' Yb^{3+} est atténuée par l'extinction de concentration, l'émission $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ devient plus intense, ce qui signifie le retour d'énergie d' Yb^{3+} vers Pr^{3+} .

La situation est un peu différente dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$, où le niveau $^4\text{I}_{11/2}$ d' Er^{3+} est proche (voire légèrement plus haut) du niveau $^2\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} . Par rapport au couple ($\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$), le retour d'énergie d' Yb^{3+} à Er^{3+} est plus difficile compte tenu de l'équilibre thermique. La désexcitation de l'émission d' Yb^{3+} par Er^{3+} n'est pas si importante comparée aux Pr^{3+} . Quant à Tb^{3+} , parce qu'il n'y a pas de niveau d'énergie s'approchant le niveau $^2\text{F}_{5/2}$ d' Yb^{3+} , la désexcitation par Tb^{3+} est presque négligeable.

Quand on choisit un ion absorbeur pour la « down-conversion » du visible à l'infrarouge, en plus de l'efficacité de transfert d'énergie, il faut également savoir si cet ion est un centre de désexcitation de l'émission d' Yb^{3+} . Il est important de noter que quand la désexcitation due aux ions absorbeurs conduit à une efficacité d'émission d' Yb^{3+} inférieure à 50%, quelque soit l'efficacité du transfert d'énergie, la multiplication de photons ne sera pas possible par la « down-conversion » comme dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$.

8. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la « down-conversion » du visible au proche infrarouge par trois différents couples des ions de terres-rares, ($\text{Pr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$), ($\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$) et ($\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$), dans les oxysulfures $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. Le mécanisme de la « down-conversion » a été discuté et le rendement quantique de ce processus a été mesuré.

Nos recherches démontrent que dans ces luminophores, la « down-conversion » est lié au transfert d'énergie entre les deux ions couplés. Le transfert d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} est réalisé par la relaxation croisée $^3\text{P}_0(\text{Pr}^{3+})+^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})\rightarrow^1\text{G}_4(\text{Pr}^{3+})+^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$. Grâce à la bonne compatibilité des niveaux d'énergie de Pr^{3+} et Yb^{3+} , l'efficacité de ce processus est élevée. Le transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} est réalisé par la relaxation croisée $\text{Er}^{3+}(^4\text{S}_{3/2})+\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2})\rightarrow\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2})+\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$. C'est un processus assisté par phonons et par conséquent il est moins efficace. Pour le couple ($\text{Tb}^{3+},\text{Yb}^{3+}$), le transfert d'énergie est réalisé par $^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+})+2^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})\rightarrow^7\text{F}_6(\text{Tb}^{3+})+2^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ qui est appelé transfert d'énergie coopératif. C'est un processus du second ordre et son efficacité est très faible.

Théoriquement, ces trois processus de transfert d'énergie multiplient le nombre de

photons absorbés, ce qui conduit à un rendement quantique supérieur à 100%. Cependant, en raison d'une efficacité d'émission des ions actifs plus ou moins élevée, la « down-conversion » infrarouge avec un rendement quantique supérieur à 100% est seulement réalisé par le couple ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$). A notre connaissance, c'est la première observation d'un processus de « down-conversion » infrarouge avec le rendement quantique extérieur supérieur à 100%. Ceci est significatif pour des applications réelles.

Dans ce chapitre, nous avons développé une méthode pour estimer le rendement quantique de façon relativement précise. Le rendement quantique peut être estimé par la formule ci-dessus :

$$\eta'_{\text{QY}} = \eta_{\text{absorbeur}} (1 - \eta_{\text{ET}}) + 2\eta_{\text{émetteur}} \eta_{\text{ET}} \quad (\text{Equation 3.9})$$

L'efficacité de transfert d'énergie η_{ET} est estimée par la diminution de durée de vie de l'ions absorbeur après le codopage de l'ion émetteur Yb^{3+} et l'efficacité d'émission de l'absorbeur et l'émetteur $\eta_{\text{absorbeur}} / \eta_{\text{émetteur}}$ est estimée en comparant leur durée de vie avec la durée de vie radiative. Cette dernière est approximativement égale à la durée de vie dans la même luminophore avec une faible concentration de dopage.

De plus, l'Equation 3.9 indique que afin d'obtenir un rendement quantique supérieur à 100%, l'amélioration de l'efficacité d'émission est aussi importante que l'optimisation de l'efficacité de transfert d'énergie. Afin d'améliorer l'efficacité d'émission, il faut diminuer la quantité de centres de désexcitation et limiter la migration d'énergie entre les ions actifs. Le premier peut être réalisé par le traitement thermique (comme la sulfuration pour les luminophores à base d'oxysulfure) et en contrôlant le retour d'énergie de l'émetteur à l'absorbeur. Le second peut être réalisé en choisissant la matrice avec une longue distance cation-cation.

Référence

- [1] P. Dorenbos, The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. *Journal of Luminescence*, 111 (2005): 89-104.
- [2] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*. 1984, Oxford: Oxford University Press.
- [3] C. de M. Donegá, A. Meijerink, and G. Blasse, Non-radiative relaxation processes of the Pr^{3+} ion in solids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56 (1995): 673-685.
- [4] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*. 1994, New York: Springer-Verlag Telos.
- [5] D. J. Robbins, On predicting the maximum efficiency of phosphor systems excited with ionizing radiation. *Journal of Electrochemical Society*, 127 (1980): 2694-2702.
- [6] X. Luo and W. Cao, Ethanol-assistant solution combustion method to prepare $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}$, Pr nanometer phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, 460 (2008): 529-534.
- [7] A. M. Pires, O. A. Serra, and M. R. Davolos, Yttrium oxysulfide nanosized spherical particles doped with Yb and Er or Yb and Tm: efficient materials for up-converting phosphor technology field. *Journal of Alloys and Compounds*, 374 (2004): 181-184.
- [8] B. Lei, Y. Liu, J. Zhang, J. Meng, S. Man, and S. Tan, Persistent luminescence in rare earth ion-doped gadolinium oxysulfide phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 495 (2010): 247-253.
- [9] J. P. Gelamos, M. L. Laranja, K. C. L. Alvino, S. A. Camacho, and A. M. Pires, Up-converter nanophosphor $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er},\text{Yb}$ aminofunctionalized containing or not spherical silica conjugated with BSA. *Journal of Luminescence*, 129 (2009): 1726-1730.
- [10] L. Ozawa, Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ phosphor particles of different sizes by a flux method. *Journal of Electrochemical Society*, 124 (1977): 413-417.
- [11] J. J. Pitha, A. L. Smith, and R. Ward, The preparation of lanthanum oxysulfide and its properties as a base material for phosphors stimulated by infrared. *Journal of American Chemical Society*, 69 (1947): 1870-1871.
- [12] S. Yu, Z. Han, J. Yang, H. Zhao, R. Yang, Y. Xie, Y. Qian, and Y. Zhang, Synthesis and formation mechanism of $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ via a novel solvothermal pressure-relief process. *Chemistry of Materials*, 11 (1999): 192-194.

- [13] P. Ai, W. Li, L. Xiao, Y. Li, H. Wang, and Y. Liu, Monodisperse nanospheres of yttrium oxysulfide: Synthesis, characterization, and luminescent properties. *Ceramics International*, 36 (2010): 2169-2174.
- [14] J. Lian, X. Sun, J. Li, B. Xiao, and K. Duan, Characterization and optical properties of $(\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{O}_2\text{S}$ nano-phosphors synthesized using a novel co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 122 (2010): 354-361.
- [15] J. Bang, M. Abboudi, B. Abrams, and P. H. Holloway, Combustion synthesis of Eu-, Tb- and Tm- doped $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln}=\text{Y, La, Gd}$) phosphors. *Journal of Luminescence*, 106 (2004): 177-185.
- [16] C. Chlique, Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy)sulfures pour applications en optique passive et active. Thèse de doctorat, Université de rennes 1, Rennes, 2011
- [17] J. T. van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T. J. H. Vlugt, M. F. Reid, and A. Meijerink, Energy transfer mechanism for downconversion in the $(\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ couple. *Physical Review B*, 81 (2010): 155112.
- [18] Y. Katayama and S. Tanabe, Near infrared downconversion in $\text{Pr}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride glass ceramics. *Optical Materials*, 33 (2010): 176-179.
- [19] B. M. van der Ende, L. Aarts, and A. Meijerink, Near-infrared quantum cutting for photovoltaics. *Advanced Materials*, 21 (2009): 3073-3077.
- [20] E. van der Kolk, O. M. T. Kate, J. W. Wiegman, D. Biner, and K. W. Krämer, Enhanced $^1\text{G}_4$ emission in $\text{NaLaF}_4: \text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ and charge transfer in $\text{NaLaF}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ studied by fourier transform luminescence spectroscopy. *Optical Materials*, 33 (2011): 1024-1027.
- [21] M. J. Weber, Luminescence decay by migration and transfer observation of diffusion-limited relaxation. *Physical Review B*, 4 (1971): 2932-2938.
- [22] P. Vergeer, T. J. J. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. d. Hertog, J. P. J. M. van der Eerden, and A. Meijerink, Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4: \text{Tb}^{3+}$. *Physical Review B*, 71 (2005): 014119.
- [23] V. D. Rodríguez, V.K.Tikhomirov, J.Méndez-Ramos, A.C.Yanes, and V.V.Moshchalkov, Towards broad range and highly efficient down-conversion of solar spectrum by $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ co-doped nona-structured glass-ceramics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (2010): 1612-1617.
- [24] L. Aarts, B. M. van der Ende, and A. Meijerink, Downconversion for solar cells in

NaYF₄:Er, Yb. *Journal of Applied Physics*, 106 (2009): 023522.

[25] S. Ye, B. Zhu, J. Chen, J. Luo, and J. Qiu, Infrared quantum cutting in Tb³⁺, Yb³⁺ codoped transparent glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals. *Applied Physics Letters* 92 (2008): 141112.

[26] Q. Zhang, G. F. Yang, and Z. H. Jiang, Cooperative downconversion in GdAl₃(BO₃)₄:RE³⁺, Yb³⁺ (RE=Pr, Tb, and Tm). *Applied Physics Letters*, 91 (2007): 051903.

[27] Y. Xu, X. Zhang, S. Dai, B. Fan, H. Ma, J.-L. Adam, J. Ren, and G. Chen, Efficient near-infrared down-conversion in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped glasses and glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011): 13056-13062.

[28] S. Ye, Y. Katayama, and S. Tanabe, Down conversion luminescence of Tb³⁺-Yb³⁺ codoped SrF₂ presipitated glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357 (2010): 2268-2271.

[29] Y. Katayama and S. Tanabe, Near infrared downconversion in Pr³⁺-Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramics. *Optical Materials*, 33 (2010): 176-179.

[30] D. Serrano, A. Braud, J.-L. Doualan, P. Camy, A. Benayad, V. Ménard, and R. Moncorgé, Ytterbium sensitization in KY₃F₁₀: Pr³⁺, Yb³⁺ for silicon solar cells efficiency enhancement. *Optical Materials*, 33 (2011): 1028-1031.

[31] Q. Y. Zhang and X. Y. Huang, Recent progress in quantum cutting phosphors. *Progress in Materials Science*, 55 (2010): 353-427.

[32] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, and G. Boulon, Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb³⁺, Er³⁺, and Ho³⁺ doped Y₂O₃. *Optical Materials*, 24 (2003): 103-109.

[33] P. Yang, P. Deng, and Z. Yin, Concentration quenching in Yb:YAG. *Journal of Luminescence*, 97 (2002): 51-54.

Chapitre 4

**Sensibilisation de l'absorption des matériaux de
« down-conversion » par l'ion Ce^{3+}**

1. Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons démontré qu'après l'optimisation de la synthèse et de la composition, un rendement quantique supérieur à 100% peut être obtenu avec les oxysulfures de terre-rare codopés par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. L'inconvénient de ce système est que l'absorption d' Er^{3+} dans le visible est étroite et faible. Pour une application efficace, il est important de sensibiliser/augmenter l'absorption d' Er^{3+} . Afin d'obtenir une sensibilisation résonante, l'ion sensibilisateur pour Er^{3+} doit posséder un pic d'absorption large dans le visible et un pic d'émission autour du pic d'absorption d' Er^{3+} , c'est-à-dire vers 523 nm.

Ce^{3+} est un sensibilisateur prometteur. L'absorption et l'émission de Ce^{3+} sont attribuées à une transition 4f-5d. Parce que cette transition est permise par la règle de parité, l'intensité de l'absorption et de l'émission est très forte. D'après la littérature, Ce^{3+} n'émet pas efficacement dans les oxysulfures de terre-rare à température ambiante [1]. Ce^{3+} dans l'yttrium-aluminium-grenat (YAG) a une bande d'absorption large entre 400-500 nm et une bande d'émission entre 500-650 nm. De plus, l'efficacité d'émission de YAG: Ce^{3+} peut atteindre 90%. La problématique consiste donc à sensibiliser les ions Er^{3+} dans l'oxysulfure par des Ce^{3+} dans le YAG.

D'après la théorie de transfert d'énergie, le transfert d'énergie peut se produire grâce à l'interaction Coulombienne entre deux centres actifs. La distance d'interaction est de quelques dizaines d'angströms. Il est donc raisonnable de supposer que le transfert d'énergie puisse se produire dans les interfaces entre YAG: Ce^{3+} et l'oxysulfure dopé par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Afin d'augmenter la quantité d'interfaces, nous proposons de fabriquer une structure « core-shell » de YAG: Ce^{3+} et de l'oxysulfure dopé par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Dans ce chapitre, tout d'abord, nous vérifierons le transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Er^{3+} dans le YAG. Par la suite, nous essaierons de revêtir des nanoparticules de silice avec des couches de YAG et des oxysulfures ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$) pour fabriquer une structure « core-shell ». Enfin, après l'optimisation de la structure, nous choisirons le « core-shell » de YAG: $\text{Ce}^{3+}@Y_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}$ pour étudier la sensibilisation de la luminescence de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}$ par YAG: Ce^{3+} .

2. Transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Er^{3+} dans le YAG

2.1 Préparation d'échantillons

Les échantillons sont préparés avec la méthode de co-précipitation. Les produits de départ utilisés sont les suivants : le nitrate d'yttrium ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) pour la matrice, le nitrate de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate d'erbium ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pour les dopants. Tout d'abord, les nitrates sont dissous dans 100 ml d'eau désionisée avec une proportion stœchiométrique. Après une agitation durant 20 min, une solution transparente avec 0,1M de $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{RE}=\text{Y}$, Ce ou Er) et 0,267M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ est obtenue. Puis, 20 ml d'ammoniaque concentrée (~30%) sont ajoutés goutte à goutte dans la solution préparée sous une forte agitation magnétique. La solution devient très rapidement opaque. On laisse 30 min pour compléter la précipitation.

Puis les précipités blancs sont lavés par l'eau désionisée et puis par l'éthanol absolu, et séchés à 65°C durant 24h. Les produits en forme de xérogel sont broyés et introduits dans un four à moufle et frittés à 1000°C durant 2h. Enfin, des poudres jaunes sont obtenues. Le diffractogramme des rayons X montre que les produits finaux sont des YAG purs.

Deux échantillons ont été préparés : le YAG dopé par 1,0 mol% de Ce^{3+} et le YAG codopé par 1,0 mol% de Ce^{3+} et 1,0 mol% d' Er^{3+} . Les deux échantillons sont dénotés YAG-Ce et YAG-Ce-Er, respectivement.

2.2 Propriétés de luminescence

La Figure 4.1 (a) présente les spectres d'émission du YAG-Ce et du YAG-Ce-Er en excitant Ce^{3+} à 450 nm. Dans le YAG-Ce, la bande d'émission large dans le visible est attribué à la transition du niveau 5d à deux niveaux 4f $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$. Dans le YAG-Ce-Er, l'intensité de cette bande d'émission diminue. Les pics pointus liés aux transitions 4f d' Er^{3+} apparaissent simultanément à 550 nm et à 1554 nm. L'émission d' Er^{3+} à 1554 nm prédomine dans nos échantillons. Ceci peut être attribué à l'énergie de phonon relativement élevé du YAG (850 cm^{-1}) qui facilite la relaxation croisée entre les ions Er^{3+} et peuple le niveau $^4\text{I}_{13/2}$ d' Er^{3+} . Compte tenu du fait que les Er^{3+} ne peuvent pas être excités à 450 nm, l'apparition d'émission

d'Er³⁺ signifie le transfert d'énergie de Ce³⁺ à Er³⁺. Cette hypothèse est en outre appuyée sur les spectres d'excitation présentés dans la Figure 4.1 (b). En comparant les spectres d'excitation de l'émission d'Er³⁺ à 1554 nm et de l'émission de Ce³⁺ à 540 nm dans YAG-Ce-Er, on note que les deux bandes d'excitation larges de l'émission d'Er³⁺ est identique avec ceux de l'émission de Ce³⁺, indiquant que l'émission d'Er³⁺ est produite par l'excitation de Ce³⁺. De plus, les pics d'excitation pointus liés à Er³⁺ sont plus faibles que les deux bandes liées à l'absorption de Ce³⁺, ce qui indique que l'émission d'Er³⁺ est bien augmentée par la sensibilisation de Ce³⁺.

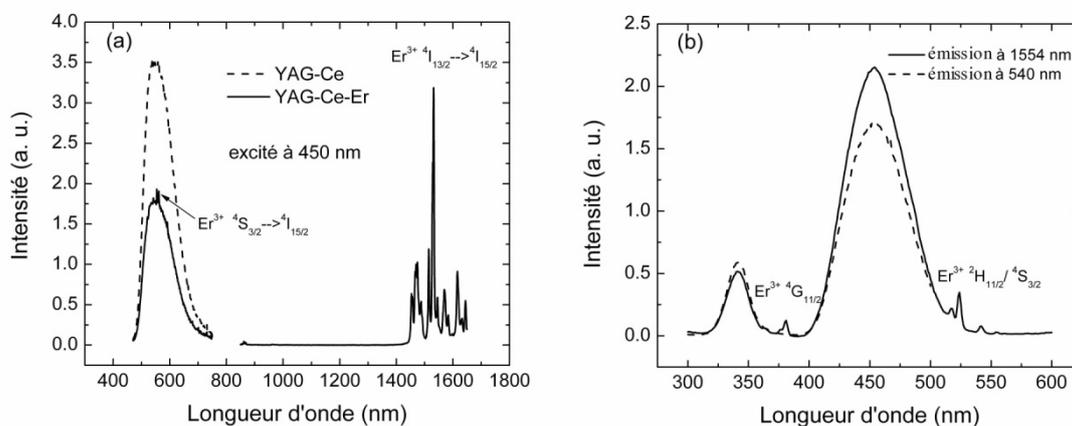


Figure 4.1 (a) Spectre d'émission de YAG-Ce et YAG-Ce-Er sous excitation à 450 nm. (b) Spectre d'excitation de YAG-Ce-Er de l'émission à 1554 nm et à 540 nm.

Pour estimer l'efficacité du transfert d'énergie entre Ce³⁺ et Er³⁺, nous avons enregistré la courbe de déclin de l'émission de Ce³⁺ avant et après le codopage d'Er³⁺ (Figure 4.2). Sur la Figure 4.2, on peut voir que l'ajout d'Er³⁺ accélère le déclin de l'émission de Ce³⁺. Ceci est dû au transfert d'énergie de Ce³⁺ à Er³⁺ créant ainsi une nouvelle voie de relaxation des ions Ce³⁺ excités. La durée de vie moyenne de l'émission de Ce³⁺ diminue de 70 ns à 39 ns après le codopage d'Er³⁺. Ainsi l'efficacité du transfert d'énergie de Ce³⁺ à Er³⁺ est de 44%. Ceci confirme que Ce³⁺ peut transférer efficacement l'énergie à Er³⁺, grâce à la bonne superposition entre la bande d'émission de Ce³⁺ et le pic d'absorption $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ d'Er³⁺, comme espéré ci-dessus. Enfin, nous avons mesuré le rendement quantique externe des deux échantillons avec une sphère intégrante. Le rendement quantique de l'émission du YAG-Ce

est de 52%. C'est un résultat avant l'optimisation des paramètres de préparation. Le rendement quantique du YAG-Ce-Er est de 22% dans le visible, et de 9% dans l'infrarouge. Ceci indique qu'une grande partie d'énergie transférée à Er^{3+} est perdue. Nous pensons que ceci est dû à la concentration d' Er^{3+} relativement élevée et aussi aux énergies de phonon relativement élevée du YAG. En conclusion, grâce à la superposition de la bande d'émission de Ce^{3+} et le pic d'absorption d' Er^{3+} , Ce^{3+} peut transférer efficacement l'énergie à Er^{3+} dans le YAG.

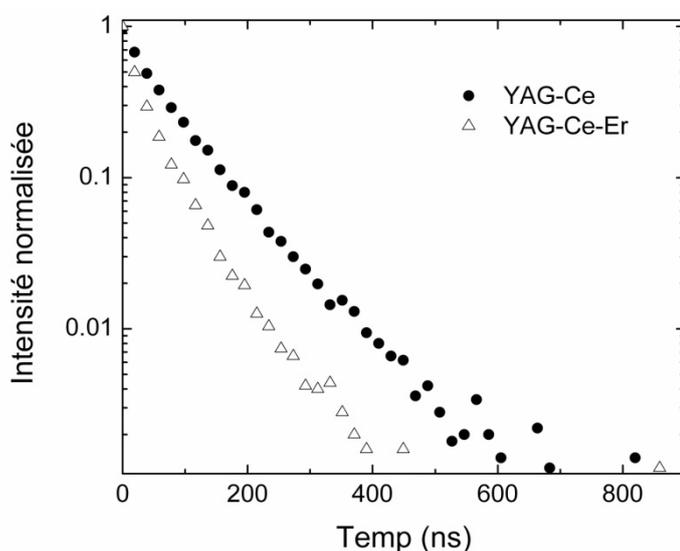


Figure 4.2 Courbe de déclin de l'émission de Ce^{3+} dans YAG-Ce et YAG-Ce-Er

3. Synthèse de « core-shell » de $\text{SiO}_2@$ oxysulfure et de « core-shell » de $\text{SiO}_2@$ YAG: Ce^{3+}

3.1 Conception d'une structure « core-shell »

Parce que Ce^{3+} n'émet pas dans les oxysulfures à la température ambiante, on ne peut pas sensibiliser directement le couple (Er^{3+} , Yb^{3+}) par Ce^{3+} dans les oxysulfures. Notre idée est de sensibiliser le couple (Er^{3+} , Yb^{3+}) par Ce^{3+} dans les interfaces entre les oxysulfures et le YAG. Pour augmenter la quantité d'interfaces, la structure « core-shell » est privilégiée dans cette étude. La structure « core-shell » est largement utilisée dans les matériaux luminescents. Des nano-cristaux de semi-conducteurs avec une structure « core-shell » sont préparés pour créer

de nouvelles propriétés optiques [2]. En combinant un noyau inactif qui n'est pas cher avec un revêtement actif qui est cher, on peut diminuer le coût des matériaux [3]. En introduisant des nano-particules métalliques dans des couches des matériaux luminescents, on peut sensibiliser la luminescence avec le plasma de surface [4].

La conception de la structure « core-shell » dans cette étude est illustrée dans la Figure 4.3. La structure se compose d'un noyau de silice, d'une couche de YAG:Ce³⁺ et de deux couches d'oxysulfure dopées par Er³⁺ et Yb³⁺. Le noyau de silice est inactif. L'emploi du noyau de silice a deux objectifs. Premièrement, il est relativement facile à obtenir des nano-sphères de silice de taille homogène. Deuxièmement, sans le noyau de silice, les ions Ce³⁺ au centre de la sphère ne seront pas utiles pour la sensibilisation d'Er³⁺.

Un autre avantage de cette structure est que Ce³⁺ et Yb³⁺ sont séparés dans l'espace. Plusieurs études ont proposé que le transfert d'énergie entre Ce³⁺ et Yb³⁺ se produise par la transfert de charges Ce⁴⁺-Yb²⁺ [5, 6]. Ainsi, le transfert d'énergie entre Ce³⁺ et Yb³⁺ ne permet pas de multiplier le nombre de photons. En séparant les Yb³⁺ et les Ce³⁺ par une couche d'oxysulfure dopée par Er³⁺, on espère ainsi bien contrôler le processus de transfert d'énergie (Ce³⁺→Er³⁺→Yb³⁺) et éliminer le transfert d'énergie entre Ce³⁺ et Yb³⁺.

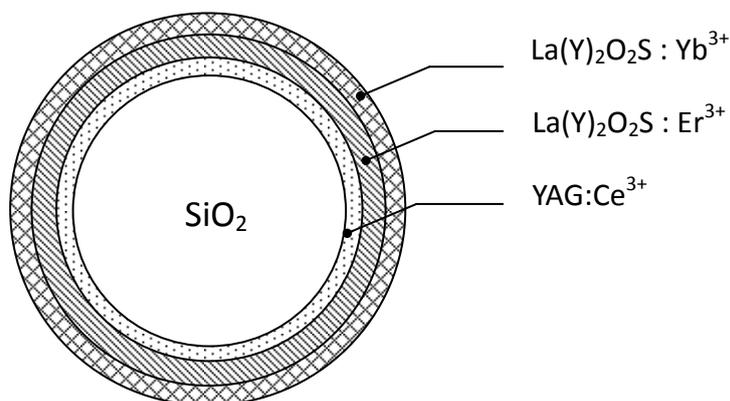


Figure 4.3 Conception d'une structure « core-shell » pour sensibiliser le couple (Er³⁺, Yb³⁺) dans les oxysulfures par Ce³⁺ dans le YAG

Afin de réaliser le transfert d'énergie entre Ce³⁺ et Er³⁺ et entre Er³⁺ et Yb³⁺, il faut limiter l'épaisseur des trois couches. Dans le Chapitre 3, nous avons démontré que La₂O₂S codopé par 0,25 mol% d'Er³⁺ et 0,25 mol% d'Yb³⁺ a le meilleur rendement quantique (117%). Dans

cet échantillon, la distance moyenne entre Er^{3+} et Yb^{3+} est de 2,7 nm. Ainsi, on espère que le transfert d'énergie peut se produire efficacement dans la structure « core-shell » quand l'épaisseur des couches est d'environ 1~2 nm.

3.2 Synthèse de structures « core-shell » de $\text{SiO}_2@La_2O_3$ et $\text{SiO}_2@Y_2O_3$

Les nano-sphères de silice sont préparées avec la méthode de Stöber [7]. Chaque fois, le mode préparatoire est le suivant : 2,61 ml d'ammoniaque concentrée (~30%) et 2,72 ml de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS, 98%) sont introduits dans 40 ml d'éthanol absolu. Ensuite, la solution transparente est agitée fortement à la température ambiante. Après une réaction pendant 5h, un sol contenant des nano-sphères de silice est obtenu. Les produits sont lavés avec de l'éthanol absolu et puis avec de l'eau désionisée. Pendant le lavage, la solution est centrifugée pour précipiter les nano-sphères. Enfin, les nano-sphères sont dispersées dans de l'eau désionisée. Les sols de silice avec différentes concentrations sont ainsi préparés pour des études ultérieures.

La méthode de précipitation homogène est utilisée pour revêtir les nano-sphères de silice avec les précurseurs des oxysulfures [3, 8]. Tout d'abord, le nitrate de lanthane ou d'yttrium et l'urée sont dissous dans un sol de 4 g/L de nano-sphères de silice. La concentration du nitrate est de 0,02 M et la concentration de l'urée est de 0,4 M. Puis, les produits de départ sont chauffés à 90°C pendant 2h. A cette température, l'urée se décompose et libère progressivement OH^- et CO_3^{2-} conduisant à la précipitation homogène des ions de lanthanide sous forme de carbonates basiques.

Les précipités sont lavés avec de l'eau désionisée et puis avec de l'éthanol absolu, et séchés à 65°C durant 24h. Enfin, les produits sont frittés à 1000°C sous un flux de 90% N_2 /10% H_2S durant 1h pour obtenir les produits finaux.

La Figure 4.4 présente les diffractogrammes des précurseurs des oxysulfures avant frittage. On note que le précurseur de La_2O_3 est bien cristallisé tandis que celui de Y_2O_3 est amorphe. En comparant ces diffractogrammes avec les fiches JPDS, on a pu identifier que le précurseur de La_2O_3 est le carbonate basique de lanthane (LaCO_3OH). Aucun pic de

diffraction attribuable à la silice n'est observé, indiquant que les sphères de silice sont amorphes.

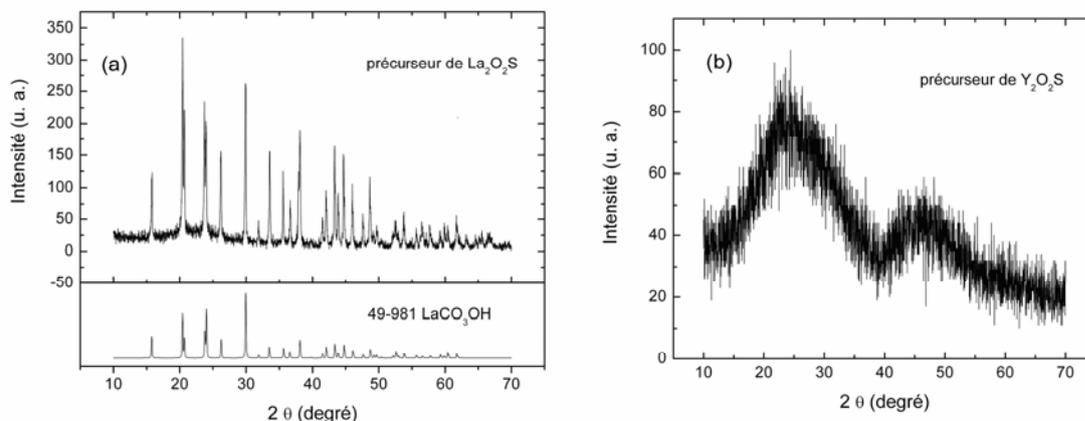


Figure 4.4 DRX des précurseurs des oxysulfures $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ sur des nano-sphères de silice

Les différences de morphologie entre les précurseurs de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ sont clairement présentées dans les clichés MEB (Figure 4.5). La Figure 4.5 (a) démontre qu'avec la méthode de Stöber on peut obtenir des nano-sphères de silice avec une taille homogène. Le diamètre moyen est de 72,5 nm. La figure 4.5 (b) présente le cliché MEB de l'échantillon après la précipitation du précurseur de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. Seulement des nano-sphères sont observées dans ce cliché. Le diamètre moyen des nano-sphères est de 77,9 nm. Ceci indique que le précurseur de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ a bien recouvert les nanosphères de silice avec une épaisseur de 5,2 nm. Le cas du précurseur de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ est vraiment différent (Figure 4.5 (c)). De grands cristaux de plusieurs micromètres se forment après la précipitation du précurseur de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. Les nano-sphères de silice adsorbent sur les grands cristaux. Les résultats indiquent que le précurseur de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ tend à cristalliser. Ainsi, nous choisissons $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ pour synthétiser la structure de « core-shell ».

Enfin, les nanosphères revêtues par le précurseur contenant l'yttrium sont frittées sous un flux de 90% N_2 /10% H_2S à 1000°C. La phase du produit final est identifiée par DRX (Figure 4.6). Les pics de diffraction du produit final coïncident bien avec ceux de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Ceci indique que le précurseur contenant l'yttrium réagit avec la silice avant la formation de $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ avec soufre.

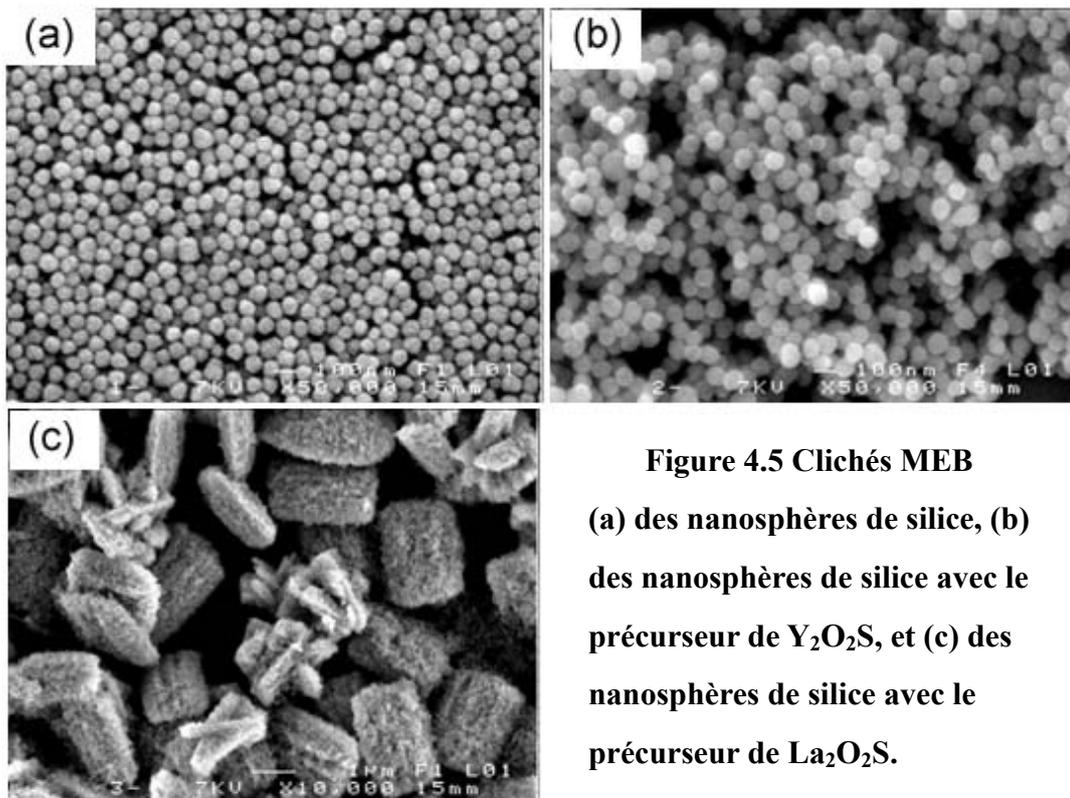


Figure 4.5 Clichés MEB
(a) des nanosphères de silice, (b) des nanosphères de silice avec le précurseur de Y_2O_2S , et (c) des nanosphères de silice avec le précurseur de La_2O_2S .

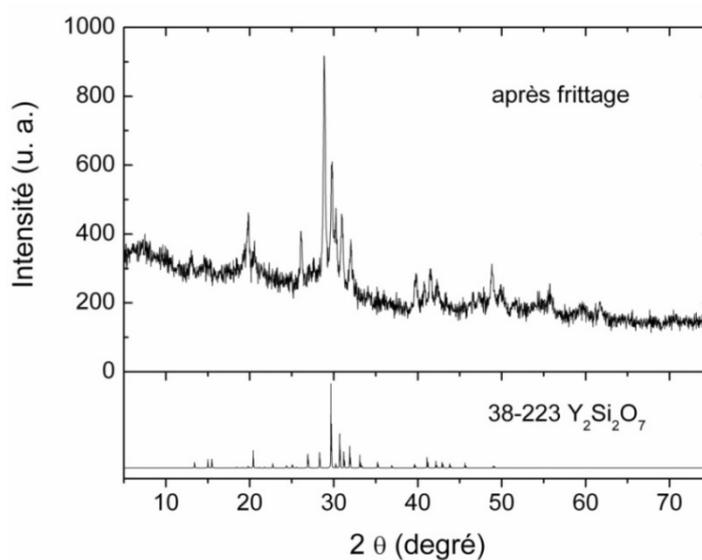


Figure 4.6 DRX des produits contenant yttrium après frittage sous un flux de 90% N_2 /10% H_2S

3.3 Synthèse de « core-shell » de $SiO_2@YAG$

Tout d'abord, les sols contenant les nano-sphères de silice sont préparés avec la méthode de Stöber. Puis, la méthode de précipitation homogène est utilisée pour revêtir les nano-sphères de silice avec les précurseurs des YAG. Le nitrate d'aluminium et le nitrate d'yttrium sont dissous dans le sol de nano-sphères de silice. Le rapport molaire entre le $Y(NO_3)_3$ et le $Al(NO_3)_3$ est de 3:5, selon la composition stœchiométrique du YAG. L'urée est également ajoutée dans la solution comme précipitant. La solution est chauffée à 90°C pendant 2h sous une forte agitation magnétique et une coagulation peut être observée. Les précipités sont lavés avec de l'eau désionisée et puis avec de l'éthanol absolu, et séchés à 65°C durant 24h. Enfin les produits sont frittés à haute température (1000-1200°C) à l'air durant 3h pour obtenir les produits finaux. Différents rapports de concentration entre la silice et les précurseurs de YAG ont été utilisés afin d'optimiser les concentrations. Ces concentrations sont rassemblées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Concentration des produits de départ dans la solution au début de la précipitation

| Echantillon | Concentration de SiO₂ | Concentration de Y(NO₃)₃ | Concentration de Al(NO₃)₃ | Concentration d'urée |
|--------------------|---|---|--|-----------------------------|
| A | 3,5 g/L | 0,02M | 0,033M | 0,4M |
| B | 17,80 g/L | 0,02M | 0,033M | 1,065M |

Aucun pic de diffraction n'est observé dans le DRX des produits de précipitation, indiquant que les précurseurs de YAG sont amorphes. La Figure 4.7 présente les clichés MEB des produits de précipitation. En comparant avec les nanosphères de silice (Figure 4.5 (a)), la surface des sphères sur la Figure 4.7 est plus grossière due à la présence d'une couche des précurseurs de YAG sur les nanosphères de silice. Pour l'échantillon A, en plus des nano-sphères, on peut observer des poudres fines des précurseurs de YAG. Les poudres disparaissent dans l'échantillon B. On peut conclure que en augmentant les surfaces totales des nano-sphères de silice, la plupart des précurseurs du YAG peut précipiter sur les nano-sphères.

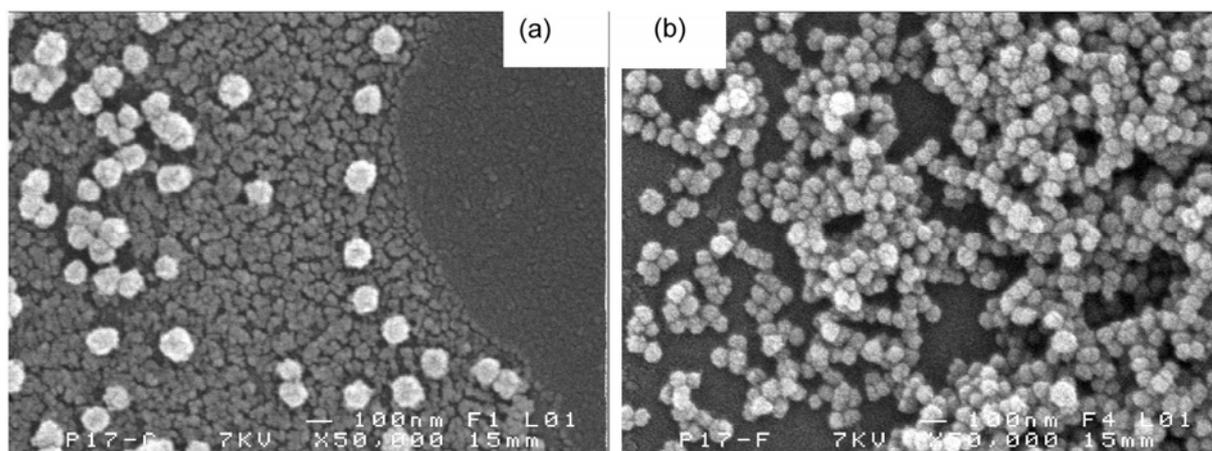


Figure 4.7 Clichés MEB des produits de précipitation des échantillons A (a) et B (b)

L'échantillon B est fritté à l'air à différentes températures durant 3h. Les diffractogrammes des produits après frittage sont présentés sur la Figure 4.8. Après le frittage à 1000°C, il n'y a pas de pic de diffraction observé dans le diffractogramme. Cette température n'est pas assez haute pour la cristallisation des précurseurs. Des petits pics apparaissent après le frittage à 1100°C, ces pics étant attribués à la cristallisation de la silice. Le frittage à 1200°C conduit à une cristallisation importante des précurseurs. D'après les positions des pics de diffraction, on confirme que les phases cristallines dans les produits de frittage sont le quartz et le $Y_2Si_2O_7$. Ainsi, on constate qu'il n'est pas possible d'obtenir la structure de « core-shell » de $SiO_2@YAG$ avec cette méthode de précipitation parce que les précurseurs de YAG réagissent avec la silice avant la formation de YAG.

4. Synthèse et propriétés luminescentes de « core-shell » de $YAG@Y_2O_3S$

Parce que la silice réagit avec les précurseurs de YAG et de Y_2O_3S pendant le frittage, on ne peut pas obtenir la structure de « core-shell » illustrées sur la Figure 4.3. Ainsi, nous enlevons le noyau de silice de cette structure. Dans cette section, le précurseur de $Y_2O_3S :Er^{3+}$ sera directement précipité sur les poudres fines de $YAG :Ce^{3+}$ pour étudier le transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Er^{3+} .

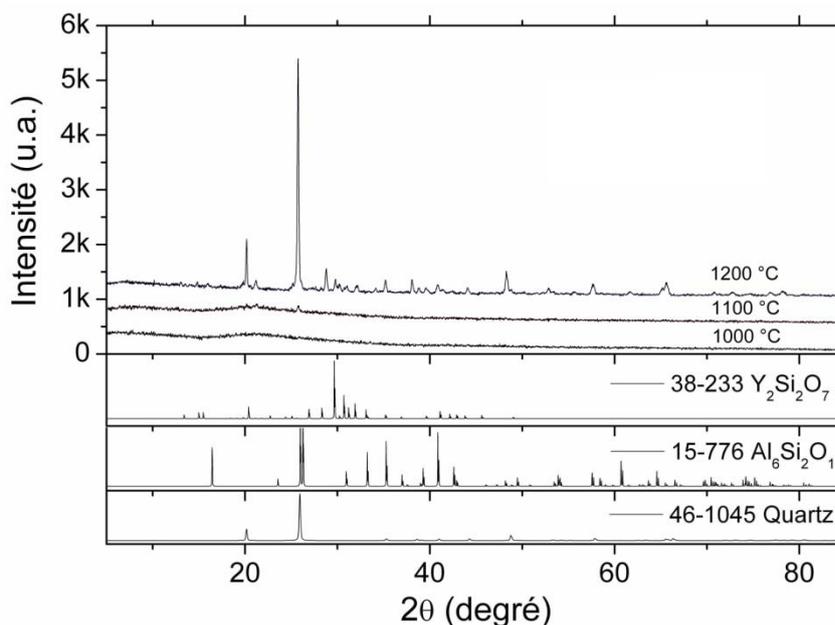


Figure 4.8 DRX de l'échantillon B après frittage à l'air à différentes températures.

Les poudres YAG :Ce³⁺ sont des produits commerciaux (Hongda Co. Ltd.) ou préparées au laboratoire. Pour préparer les poudres fines de YAG :Ce³⁺, la méthode de précipitation homogène est utilisée [9, 10]. Tout d'abord, une solution contenant 0,0196 M de Y(NO₃)₃, 0,0004 M de Ce(NO₃)₃, 0,033 M de Al(NO₃)₃ et 1,065 M d'urée est préparée. Cette solution est ensuite chauffée à 90°C et restée à cette température durant 4, 5h sous une forte agitation. La solution devient opaque. Les précipités blancs sont lavés avec de l'eau désionisée et puis avec de l'éthanol absolu, et séchés à 65°C durant 24h. Le produit obtenu est ensuite fritté à 1000°C durant 3h. Le produit final est sous forme de poudres jaunes. Le DRX démontre que ces poudres sont bien du YAG.

Deux suspensions de YAG :Ce³⁺ sont ensuite préparées. L'une est préparée en dispersant 500 mg de poudre YAG :Ce³⁺ commerciale dans 50 ml d'eau à l'aide d'une agitation ultrasonique. L'autre est préparée en dispersant 166 mg de poudre préparée au laboratoire dans 50 ml d'eau toujours à l'aide d'une agitation ultrasonique. Puis, les produits de départ de Y₂O₂S :Er³⁺, 0,0198 M de Y(NO₃)₃, 0,0002 M de Er(NO₃)₃ et 0,4 M d'urée, sont introduits dans les suspensions de YAG :Ce³⁺. Ces suspensions sont chauffées à 90°C et maintenues à

cette température durant 2h sous une forte agitation mécanique. Après lavage et séchage, les précipités sont frittés à 1100°C sous un flux de 90% N₂/10% H₂S durant 1h pour convertir les précurseurs en oxysulfure. L'échantillon obtenu à partir des poudres commerciales est dénoté l'échantillon A, et l'échantillon obtenu à partir des poudres préparées au laboratoire est dénoté l'échantillon B.

La phase des produits finaux est identifiée par les diffractogrammes de rayons X (Figure 4.9). Les pics de diffraction des deux échantillons peuvent être attribués aux phases Y₂O₂S et YAG, confirmant ainsi l'existence de ces deux phases.

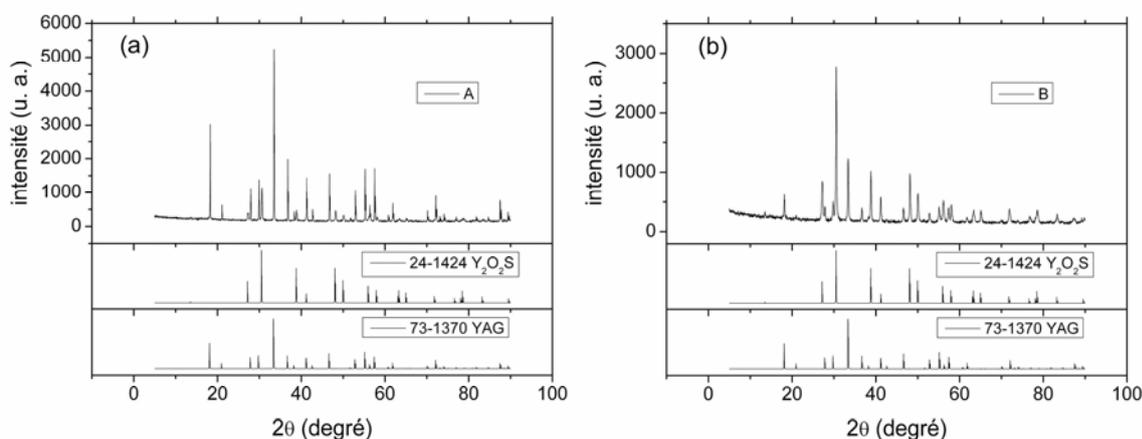


Figure 4.9 DRX de YAG@Y₂O₂S après sulfuration, (a) échantillon A et (b) échantillon B.

Dans le spectre d'excitation de l'émission d'Er³⁺ à 981 nm de l'échantillon A (Figure 4.10 (a)), en plus des pics d'absorption d'Er³⁺, on peut observer une bande d'absorption attribuée à Ce³⁺. Ceci indique l'excitation d'Er³⁺ par Ce³⁺. En excitant Ce³⁺ dans l'échantillon A à 450 nm, les pics d'émissions de Ce³⁺ et Er³⁺ sont tous observés (Figure 4.10 (b)). Le pic d'émission d'Er³⁺ à 981 nm est comparable avec le pic d'émission à 1550 nm. Compte tenu du fait que l'émission d'Er³⁺ est principalement à 1550 nm dans YAG (Figure 4.1 (a)), on confirme que les ions Er³⁺ sont dans Y₂O₂S. Sur la bande d'émission de Ce³⁺, on peut observer l'atténuation due à l'absorption d'Er³⁺ à 523 nm. Ceci indique que le transfert d'énergie entre Ce³⁺ et Er³⁺ est attribué à la réabsorption d'Er³⁺ : Tout d'abord, les ions Ce³⁺ émettent dans le visible, puis

les ions Er^{3+} absorbent l'émission de Ce^{3+} et émettent dans l'infrarouge.

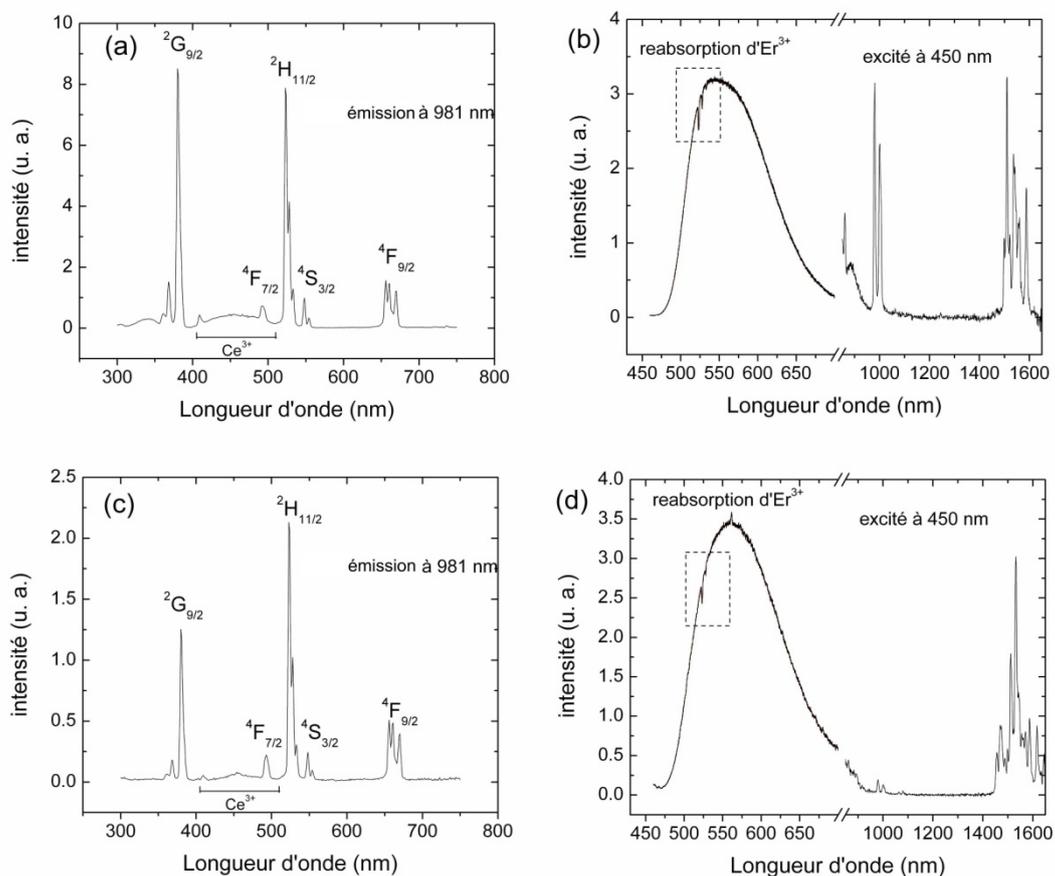


Figure 4.10 (a) Spectre d'excitation de l'émission à 981 nm et (b) spectre d'émission sous excitation à 450 nm de l'échantillon A. (c) Spectre d'excitation de l'émission à 981 nm et (d) spectre d'émission sous excitation à 450 nm de l'échantillon B.

Le spectre d'excitation de l'échantillon B (Figure 4.10 (c)) est similaire que celui de l'échantillon A, mais son spectre d'émission (Figure 4.10 (d)) est différent. L'émission à 1550 nm prédomine très significativement par rapport aux autres émissions d' Er^{3+} . Ceci signifie qu'une part importante des ions Er^{3+} est diffusé dans la matrice de YAG.

Nous proposons que cette différence soit attribuée à la différente finesse des poudres de YAG : Ce^{3+} . Les poudres préparées avec la méthode de précipitation homogène sont plus fines que les poudres commerciales, ce qui fournit une plus grande quantité d'interfaces. Par

conséquent, les précurseurs de Y_2O_2S recouvrent mieux le $YAG :Ce^{3+}$ préparé au laboratoire. Ceci facilite la diffusion des ions Er^{3+} de Y_2O_2S vers le YAG pendant le frittage de l'échantillon B. Si l'on peut limiter cette diffusion d' Er^{3+} , il serait possible de réaliser le transfert d'énergie de Ce^{3+} dans YAG à Er^{3+} dans Y_2O_2S en précipitant du $Y_2O_2S :Er^{3+}$ sur des poudres de $YAG :Ce^{3+}$ préparées avec la méthode de précipitation homogène. La clé du succès réside sans doute dans la limitation de diffusion des ions Er^{3+} .

5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la possibilité de sensibiliser les ions Er^{3+} dans les oxysulfures par les ions Ce^{3+} . Tout d'abord, nous avons démontré que le transfert d'énergie de Ce^{3+} à Er^{3+} se produit efficacement dans le YAG grâce à la bonne superposition entre le pic d'émission de Ce^{3+} et le pic d'absorption d' Er^{3+} . Afin de sensibiliser les ions Er^{3+} dans les oxysulfures par le $YAG :Ce^{3+}$, nous avons envisagé de déposer des couches minces de $YAG :Ce^{3+}$ et des oxysulfures sur des nano-sphères de silice. Nous avons réussi à déposer les précurseurs de YAG et Y_2O_2S sur les nanosphères de silice avec la méthode de précipitation homogène. Cependant, SiO_2 réagit avec les précurseurs pendant le frittage. La structure désirée n'a pas pu être obtenue.

Enfin, nous avons essayé de déposer des $Y_2O_2S :Er^{3+}$ directement sur des $YAG :Ce^{3+}$ avec la méthode de précipitation homogène. Lorsque l'on utilise les poudres de $YAG :Ce^{3+}$ commerciales, le Y_2O_2S ne recouvre pas bien le $YAG :Ce^{3+}$. Les ions Er^{3+} sont excités par les ions Ce^{3+} dû à la réabsorption. Cependant, l'efficacité de cette excitation n'est pas élevée. Lorsque l'on utilise les poudres de $YAG :Ce^{3+}$ préparées au laboratoire avec la précipitation homogène, le Y_2O_2S recouvre très bien le $YAG :Ce^{3+}$. Malheureusement dans ce cas, les ions Er^{3+} diffusent dans le YAG pendant le frittage. Le transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Er^{3+} se produit dans la même matrice de YAG . La clé du succès d'un transfert efficace entre les Ce^{3+} et les Er^{3+} réside sans doute dans la limitation de diffusion des ions Er^{3+} .

Référence

- [1] S. YoKono, T. Abe, and T. Hosina, Red luminescence of Ce^{3+} due to the large stokes shifts in Y_2O_2S and Lu_2O_2S . *Journal of Luminescence*, 24-25 (1981): 309-312.
- [2] P. Reiss, M. Protière, and L. Li, Core/shell semiconductor nanocrystals. *Small*, 5 (2009): 154-168.
- [3] H. Feng, Y. Chen, F. Tang, and J. Ren, Synthesis and characterization of monodispersed $SiO_2/Y_2O_3:Eu^{3+}$ core-shell submicrospheres. *Materials Letters*, 60 (2006): 737-740.
- [4] F. Zhang, G. B. Braun, Y. Shi, Y. Zhang, X. Sun, N. O. Reich, D. Zhao, and G. Stucky, Fabrication of $Ag@SiO_2@Y_2O_3:Er$ nanostructures for bioimaging: Tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles. *Journal of American Chemistry Society*, 132 (2010): 2850-2851.
- [5] E. van der Kolk, O. M. T. Kate, J. W. Wiegman, D. Biner, and K. W. Krämer, Enhanced 1G_4 emission in $NaLaF_4: Pr^{3+}, Yb^{3+}$ and charge transfer in $NaLaF_4: Ce^{3+}, Yb^{3+}$ studied by fourier transform luminescence spectroscopy. *Optical Materials*, 33 (2011): 1024-1027.
- [6] J. Ueda and S. Tanabe, Visible to near infrared conversion in $Ce^{3+}-Yb^{3+}$ co-doped YAG ceramics. *Journal of Applied Physics*, 106 (2009): 043101.
- [7] W. Stöber and A. Fink, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 (1968): 62-69.
- [8] R. Dai, Z. Wang, Z. Zhang, and Z. Ding, Photoluminescence study of SiO_2 coated $Eu^{3+}:Y_2O_3$ core-shells under high pressure. *Journal of Rare Earths*, 28 (2010): 241-245.
- [9] N. Matsushita, N. Tsuchiya, and K. Nakatsuka, Precipitation and calcination processes for yttrium aluminum garnet precursors synthesized by the urea method. *Journal of American Ceramic Society*, 82 (1999): 1977-1984.
- [10] R. Yang, J. Qin, M. Li, and G. Liu, Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powder by homogeneous precipitation combined with supercritical carbon dioxide or ethanol fluid drying. *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008): 2903-2914.

Conclusions générales

L'objectif des travaux réalisés au cours de cette thèse était de développer des matériaux de « down-conversion » du visible à l'infrarouge avec un rendement quantique externe supérieur à 100%. Ces matériaux sont destinés à être déposés sur des cellules solaires photovoltaïques pour augmenter leur rendement de conversion d'énergie.

Les premiers matériaux considérés sont à base de sulfures. Nous avons confirmé l'existence du processus de « down-conversion » dans les verres de chloro-sulfures $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopés par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ et par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Cependant, leur rendement quantique externe (mesuré) est bien inférieur à 100% et nettement plus faible que la valeur théorique calculée avec les durées de vie. La différence entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques est principalement due aux efficacités d'émission faibles des ions actifs dans cette matrice principalement pour deux raisons. Premièrement, l'hygroscopicité de CsCl introduit des impuretés dans les verres qui nuisent à l'efficacité des émissions. Deuxièmement, dans cette matrice, la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} se situe dans la région bleue. Cette bande absorbe la lumière qui est principalement utilisée pour la « down-conversion ». Cependant, cette conversion s'avère extrêmement inefficace. Dû à la position de la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} , les sulfures purs ne sont pas des matrices appropriées pour la « down-conversion ». En ajoutant des anions plus électronégatifs dans les sulfures, on peut décaler cette bande vers les plus courtes longueurs d'onde. Dans ce cas, les sulfures peuvent être considérés pour la « down-conversion ».

Des oxysulfures purs sont préparés avec la méthode de combustion, complétée par une sulfuration sous un flux de $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ avec un débit optimisé. Il a été constaté que la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} est décalée vers la région de l'ultraviolet (~310 nm) grâce à l'incorporation de l'oxygène. Dans ces matrices, la « down-conversion » par le transfert d'énergie a été observé dans trois couples d'ions de terres-rares : $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ et $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Parmi eux, le couple $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ a la meilleure efficacité de transfert d'énergie. Cependant, dû à la faible efficacité d'émission de Pr^{3+} et d' Yb^{3+} , le rendement quantique externe est bien inférieur à 100%. Par contre, bien que le transfert d'énergie entre Er^{3+} et Yb^{3+} ne soit pas très efficace, un rendement quantique externe supérieur à 100% est obtenu dans $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$. Une efficacité d'émission élevée a été le point clé dans ce cas. Afin

d'améliorer l'efficacité d'émission, il est impératif de diminuer la quantité de centres de désexcitation non-radiative et de limiter la migration d'énergie entre les ions actifs.

Les pics d'absorption d' Er^{3+} sont étroits et faibles. Pour modifier efficacement le spectre solaire, il est indispensable de sensibiliser ces ions Er^{3+} par d'autres ions avec des absorptions larges et intenses. Les ions Ce^{3+} semblent posséder ces qualités pour sensibiliser le couple $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Nous avons confirmé que les ions Ce^{3+} peuvent sensibiliser les ions Er^{3+} dans YAG de façon relativement efficace. Considérant le fait que les Ce^{3+} sont peu efficaces et afin de sensibiliser les Er^{3+} dans les oxysulfures par des Ce^{3+} dans le YAG, une structure de « core-shell » $\text{SiO}_2@\text{YAG}/\text{oxysulfure}$ a été proposée. Des couches des précurseurs de YAG/oxysulfure ont été déposées avec succès sur des nano-sphères de silice avec la méthode de précipitation homogène. Cependant, la structure désirée n'a pas pu être obtenue en raison d'une réaction entre les précurseurs et la silice pendant le frittage, étape nécessaire pour la formation des produits finaux. En enlevant le noyau de silice, une structure de « core-shell » $\text{YAG}@\text{Y}_2\text{O}_3$ a été obtenue toujours avec la méthode de précipitation homogène. Cependant, les ions Er^{3+} dans Y_2O_3 diffusent dans le YAG pendant le frittage. Avant de considérer des applications réelles, beaucoup d'effort de synthèse sont encore nécessaires afin de limiter les réactions/diffusions entre les différentes couches. La température de recristallisation/frittage doit également être abaissée.

Ce travail portant sur un sujet original, a permis de dégager quelques pistes de recherche qui méritent d'être approfondies.

Publications

-“Near-infrared quantum cutting material $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ with an external quantum yield higher than 100%”

B. Fan, C. Chlique, O. Merdrignac-Conanec, X. Zhang and X. Fan, Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012): 11652-11657.

-“Near-infrared down-conversion in rare-earth-doped chloro-sulfide glass $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-CsCl: Er, Yb}$ ”

B. Fan, C. Point, J.-L. Adam, X. Zhang and X. Fan, Journal of Applied Physics, 110(2011): 113107.

-“Efficient near-infrared down-conversion in $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped glasses and glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals”

Y. Xu, X. Zhang, S. Dai, B. Fan, H. Ma, J.-L. Adam, J. Ren and G. Chen, Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011): 13056-13062.

-“Sensitized Yb^{3+} luminescence of $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped fluorosilicate glass ceramics”

Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, H. Fu, J. Huang, Y. Zhang, B. Fan and X. Zhang, Journal of the American Ceramic Society, 95 (2012): 1042-1047.

Présentation Orale

-“Near infrared down-conversion in chloro-sulfide glasses for the application on solar cell”

B. Fan, C. Point, J.-L. Adam and X. Zhang, « 2011 Glass&Optical Materials Division Annual Meeting» American Ceramic Society, Mais 2011, Savannah, US

VU :

Le Directeur de Thèse

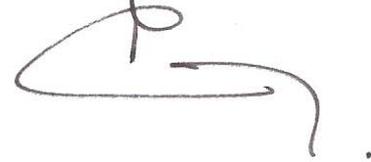
Xiang-Hua ZHANG



VU :

Le Responsable de l'Ecole Doctorale

Jean-François CARPENTIER

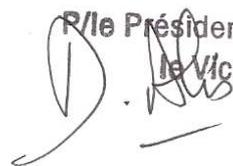


Dr UR/2012/S/10 n°146
VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le 11 octobre 2012

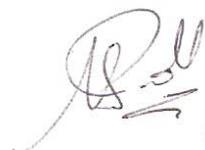
Le Président de l'Université de Rennes 1

Guy CATHELINÉAU

R/le Président et par délégation
le Vice-Président


VU après soutenance pour autorisation de publication :

Le Président de Jury,
(Nom et Prénom)


Annie PRADEL

RESUME

La présente étude a pour objectif de développer des matériaux luminescents avec un rendement quantique supérieur à 100% permettant d'améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques. Ces travaux sont basés sur des sulfures qui ont une faible énergie de phonon.

Les verres $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ dopés par des terres-rares sont d'abord étudiés. Il a été démontré qu'un photon visible peut être divisé en deux photons infrarouges par les couples d'ions $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ou $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Cependant, le rendement quantique mesuré avec une sphère intégrante est beaucoup plus faible que 100%. Ceci est attribué aux impuretés qui jouent le rôle de centres de désexcitation non-radiative, et à l'absorption du transfert de charge d' Yb^{3+} qui se situe dans le visible dans le cas des sulfures.

Grâce à l'électronégativité plus élevée de l'oxygène par rapport au soufre, la bande de transfert de charge d' Yb^{3+} est repoussée vers l'UV dans des oxysulfures de terres-rares. Les oxysulfures très purs ont été préparés avec la méthode de combustion complétée par une sulfuration. La multiplication de photons dans l'IR a été observée dans le $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ dopé par $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ou $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Un rendement quantique supérieur à 100% est pour la première fois directement mesuré dans le $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$.

Une structure «core-shell» est conçue pour sensibiliser des ions Er^{3+} dans les oxysulfures par des ions Ce^{3+} dans le YAG. Par une précipitation homogène, on a réussi à déposer du $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ sur des poudres fines de YAG: Ce^{3+} . Bien que la structure désirée ne soit pas encore obtenue due à la diffusion d' Er^{3+} dans le YAG, cette piste de recherche est intéressante pour développer des convertisseurs spectrales avec une bande d'absorption large et intense.

ABSTRACT

The objective of the present work is to develop luminescent materials with a quantum yield higher than 100% for improving the conversion efficiency of photovoltaic solar cells. The study is focused on rare-earth-doped sulfide-based materials with low phonon energy.

The multiplication of photons is firstly studied in rare-earths doped $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-CsCl}$ glasses. It has been demonstrated that one visible photon can be divided into two NIR photons by the rare earth couples $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ or $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. However, the overall quantum yield measured with an integrating sphere is much lower than 100%. The low quantum yield is attributed to the high concentration of impurities acting as "luminescence killers" and to the charge-transfer absorption of the Yb^{3+} ions which is located in the visible region in sulfides.

The rare-earth oxysulfides are then introduced as matrix since the partial substitution of sulfur by oxygen shifts the charge transfer band of Yb^{3+} to the UV region. The oxysulfides with high purity are prepared by combustion method with subsequent sulfuration. The multiplication of photons in the NIR is confirmed in $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ doped with $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. To the best of our knowledge, it is the first time that quantum yield higher than 100% is directly measured in $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$.

A core-shell structure is designed to sensitize Er^{3+} in the oxysulfides by Ce^{3+} in the YAG. By homogeneous precipitation with urea, the $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ is well precipitated on the fine powders of YAG: Ce^{3+} . Although the desired structure is not yet obtained due to the diffusion of Er^{3+} into the YAG, further efforts on this subject seem promising to invent spectral converters with large and intense absorption band.