

UNIVERSITE DE SAAD DAHLAD DE BLIDA

Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Matériaux et composants

**SYNTHESE PAR REACTION A L'ETAT SOLIDE ET
PROPRIETES OPTIQUES D'OXYDES DE METAUX
DOUBLES TUNGSTATES ET MOLYBDATES**

Par

DEMIAI Abdelmalek

Devant le jury composé de

M. A. BENAMAR	Maître de conférence, U. de Blida	Président
R. BELAL	Professeur, U de Blida	Examineur
D. OUADJAOUT	Directeur de recherche, UDTS Alger	Examineur
L. GUERBOUS	Maître de recherche, CRNA	Rapporteur
M. DERBAL	Maître de conférence, U. de Blida	Co-promoteur

Blida, Juin 2012

RESUME

Dans ce travail, nous avons synthétisé les poudres des doubles tungstate et molybdate de compositions chimiques $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.05$ and 0.10) et $La_{(1-x)}Er_x(MoO_4)_2$ ($x=0.005, 0.025, 0.05, 0.075$ et 0.10) par la méthode de réaction à l'état sèche. La synthèse est une étape essentielle avant la cristallogenèse de cristaux. Le choix des deux ions de terres rares comme ions activateurs est motivé par la richesse de leurs spectres des niveaux d'énergie qui s'étalent de l'UV jusqu'à infrarouge. Les spectres de diffraction des rayons X ont montré que les composés préparés cristallisent avec les structures cristallines désirées. Le composé inorganique $LiIn(WO_4)_2$ cristallise dans le système monoclinique isostructurale de la wolframite $FeWO_4$, avec le groupe d'espace $C2/c$ (C_{2h}^6) et $Z = 4$, alors que le composé $LiLa(MoO_4)_2$ cristallise dans le système tétragonale, de groupe d'espace $I_{41/a}$ (C_{4h}^6). Ce dernier système appartient à la famille de la scheelite $CaWO_4$. L'étude des propriétés optiques telles que l'absorption diffuse, les spectres d'excitation et d'émission ont été mesurés et étudiés à la température ambiante. Pour le matériau $LiIn(WO_4)_2:Tm^{3+}$ les transitions intraconfigurationnelles de type f-f d'absorption (excitation) ont été mises en évidence ainsi que la bande de transfert de charge depuis l'oxygène vers le tungstène. Pour le composé $LiLa(MoO_4):Er^{3+}$, les transitions d'émission et d'excitation intraconfigurationnelles f-f ont été enregistrées à l'ambiante avec des grandes intensités, en plus de la faible luminescence du groupement anionique (MO_4).

ملخص

لقد تمحورت دراستنا في هذا العمل ، على عمليات التركيب لبعض مركبات التنغستات والمولبيدات ذوات الصيغ الكيميائية الأتية $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ و $La_{(1-x)}Er_x(MoO_4)_2$ حيث تتراوح نسبة التطعيم لعنصري التلييوم والايربيوم على التوالي 0.5 الى 10 % بطريقة التفاعل للحالة الصلبة والخالية من الرطوبة. هذا التركيب الكيميائي له أهمية بالغة كمرحلة ما قبل الانصهار والتبلور للمادة البلورية.

نظرا للخصائص الضوئية المعبرة لعنصري Tm^{3+} et Er^{3+} في مجموعة اللانتانيدات تم اختيارهما ، كونهما يحتويان على مستويات طاقة يمكن من خلالها انبعاث أمواج طيفية تنتمي الى المجال المحدود بالأشعة ما فوق البنفسجية الى ما تحت الحمراء.

التحليل الطيفي بالأشعة السينية لهذه المواد المركبة في حالاتها المسحوقة أثبت أنها تتبلور في البنية البلورية المطلوبة حيث يتبلور المركب :ثاني تنغستات الليثيوم والأنديموم $LiIn(WO_4)_2$ في ن ظام شبكي أحادي الميل ينتمي الى مجموعة الولفراميت $FeWO_4$ بالزمرة الفضائية $C2/c (C^6_{2h})$ و $Z=4$ ، بينما يتبلور ثاني مولبيدات اللانتان والليثيوم في نظام شبكي رباعي بزمرة فضائية $I_{41}/a (C^6_{4h})$ حيث ينتمي الى مجموعة الشيليت $CaWO_4$.

وقد تمت دراسة الخصائص الضوئية بالقياس في أطيف الامتصاص والاثارة مع أطيف الانبعاث الضوئي في درجة الحرارة النظامية . بالنسبة للمادة $LiIn(WO_4)_2$:% Tm فإن الانتقالات الممكنة بين سويات الطاقة f-f الناتجة عن الامتصاص (الاثارة) قد تم تحديدها، وأيضا تم تحديد العرض الطيفي للتحويلات الشحنة من ذرة الأكسجين الى ذرة التنغستين .

وفيما يخص $LiLa(MoO_4):Er^{3+}$ فإنه قد تم تسجيل الأطيف الناتجة عن انتقالات الإثارة والانبعاث فيما بين طبقات من نوع F-F حيث أعطت تيارات عالية الشدة، مع شدة ضعيفة في التوهج للمجموعة (MO_4) .

ABSTRACT

In this work, we have synthesized powders of double tungstate and molybdate materials with chemical formulations $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.05$ and 0.10) and $La_{(1-x)}Er_x(MoO_4)_2$ ($x = 0, 0.005, 0.025, 0.05, 0.075$ and 0.10) by the solid state reaction method. The synthesis is an essential step before the crystal growth of crystals. The choice of the two rare earth ions Tm^{3+} and Er^{3+} as activators is motivated by the richness of their spectral energy levels that range from the UV to the infrared regions. The X-ray diffraction patterns have shown that the materials prepared crystallize in the phases desired. The inorganic compound $LiIn(WO_4)_2$ crystallizes in the monoclinic structure, isostructural with the wolframite $FeWO_4$ with space group $C2/c$ (C_{2h}^6) and $Z = 4$, and the compound $LiLa(MoO_4)_2$ crystallizes in the tetragonal structure with space group $I_{41/a}$ (C_{4h}^6). The latter system belongs to the family of scheelite $CaWO_4$. The study of optical properties such as absorption of diffuse emission and excitation spectra were measured and studied at room temperature. For the compound $LiIn(WO_4)_2:Tm^{3+}$ the intra configurational f-f transitions of absorption (excitation) type have been identified and the charge transfer band from oxygen to tungsten has been depicted. We have recorded, for the compound $LiLa(MoO_4)_2:Er^{3+}$, the excitation and emission f-f transitions at room temperature with great intensity, in addition to the weak luminescence of the anionic group (MO_4).

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de surfaces, interfaces et couches minces « LASICOM » du département de physique, faculté des sciences, Université Saad Dahlab de Blida. Je tiens à remercier le Dr Guerbous du CRNA, pour avoir accepté d'être le rapporteur de mon mémoire, ainsi que pour son encouragement constant et la grande confiance qu'il m'a accordée.

Il m'est également très agréable de remercier mon co-promoteur le Dr Derbal qui a dirigé et suivi le développement de ce travail. Je le remercie profondément pour ses conseils, son aide et l'encouragement qu'il n'a cessé de me prodiguer. Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans sa bienveillance de tous les instants.

Je remercie, le Dr M. A. Benamar Maître de conférence du département de physique, de la faculté des sciences à l'Université Saad Dahlab de Blida, pour m'avoir fait l'honneur de présider au jury de ce mémoire.

Le Pr. R. Belal, Professeur du département de chimie, de la faculté des sciences à l'Université Saad Dahlab de Blida, qui a accepté de juger ce mémoire, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Le Dr. D. Ouadjaout, Directeur de recherche à l'UDTS, je lui exprime ma gratitude pour avoir également accepté de faire partie du jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire « LASICOM », particulièrement à Abdelkader Boumeddiene, Mme. Bouamra, Mme Ali Messaoud, Brahim Rekik, et Abderahmane Benhaffaf pour leurs encouragements soutiens et disponibilités.

J'adresse mes sincères remerciements à tous mes collègues et amis pour leur soutien tout au long de ce travail T. Doumaz, K. Soukal et particulièrement Mme Y. Mohamed Saïd.

Je ne saurais oublier de remercier le Professeur K. Ferdjani pour sa disponibilité et son aide si précieuse.

Ma profonde reconnaissance s'adresse à ma famille.

Et enfin je remercie tous ceux qui m'ont apporté une aide pour la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENTS.....	
TABLE DE MATIERES.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION.....	12
1. MATERIAUX DOUBLES TUNGSTATES ET MOLYBDATES DOPES PAR LES TERRES RARES.....	14
1.1. Introduction aux grandes familles double tungstates.....	14
1.1.1. La première des quatre grandes familles types	15
1.1.2. La deuxième grande famille	16
1.1.3. La troisième grande famille	16
1.1.4. La quatrième famille.....	16
1.2. Propriétés optiques des ions lanthanides	18
1.3. L'ion de terre rare libre	19
1.4. L'ion terre rare dans la matrice cristalline.....	21
1.5. Spectroscopie des transitions interconfigurationnelles $4f^N \leftrightarrow 4f^{N-1}5d$	24
2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION ET ELABORATION DE MATERIAUX.....	28
2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	28
2.1.1. Principe	28
2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR	33
2.3.1. Principe de la FTIR.....	34
2.3.2. Modes de vibration	34
2.4. Spectroscopie de photoluminescence stationnaire	36
2.4.1. Description du spectromètre	36
2.4.2. Mesure des spectres de luminescence	38

2.4.2.1.Spectre d'émission de luminescence	38
2.4.2.2.Spectre d'excitation de la luminescence	38
2.5. Spectrométrie d'absorption diffuse	39
2.5.1. Fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible	39
2.5.2. Spectres d'absorption diffuse	42
2.5.2.1.Lois de la réflexion diffuse	42
2.6.Elaboration de matériaux	44
2.6.1. Synthèse des composés double tungstates	44
2.7.Procédé de la synthèse	44
2.8.Matériel utilisé	47
2.8.1. Four tubulaire	47
2.8.2. Creusets, mortier	49
2.8.3. Balance	49
2.8.4. Produits chimiques utilisés	50
2.9.Réalisation de la synthèse	51
2.9.1. Calcul des masses des produits	51
2.9.2. Réglage du four	52
2.10. Synthèse du double molybdate $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$	53
2.11. Synthèse du double tungstate $\text{LiIn}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$	55
3. PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES DES COMPOSES	58
3.1.Introduction	58
3.2.Etude thermique du composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$	58
3.3.Diffraction par les rayons X	61
3.3.1. Composé $\text{LiIn}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$	61
3.3.2. Composé $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$	73
3.4.Spectres FTIR	75
3.4.1. Composé $\text{LiIn}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$	75
3.5.Absorption diffuse des tungstates et les molybdates	76
3.5.1. Composé $\text{LiIn}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$	76
3.5.2. Composé $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$	78
3.6.Photoluminescence des tungstates	79
3.7.Photoluminescence des Molybdates	81
CONCLUSION	83
REFERENCES	84

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Famille structurale des doubles molybdates	17
Figure 1.2	Famille structurale des doubles tungstates	17
Figure 1.3	Niveaux d'énergie des ions TR^{3+} dans LaF_3	18
Figure 1.4	Eclatement des niveaux énergétiques des ions de terre rares sous l'effet des différentes interactions	21
Figure 1.5	Schéma des niveaux d'énergie de l'ion libre de l'erbium.....	23
Figure 1.6	Schéma des niveaux énergétiques de Tm^{3+}	24
Figure 1.7	Configurations électroniques schématiques pour l'état fondamental et pour la première configuration excitée de l'ion Er^{3+}	26
Figure 1.8	Transitions d'émissions interconfigurationnelles à partir des niveaux 5d (HS, LS) de l'ion Er^{3+} dans le cristal $LiYF_4$	27
Figure 2.1	Schéma de diffraction de Bragg.....	29
Figure 2.2	Schéma de principe du MEB	32
Figure 2.3	Structure Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon	32
Figure 2.4.a	Modes de vibrations d'une molécule	34
Figure 2.4.b	Modes de vibrations d'une molécule	34
Figure 2.4.c	Modes de vibrations d'une molécule	35
Figure 2.4.d	Modes de vibrations d'une molécule	35
Figure 2.5	Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS50B	36
Figure 2.6	Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B.....	37
Figure 2.7	Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau	39
Figure 2.8	Spectrophotomètre modèle Cary500 de VARIAN.....	41
Figure 2.9	Schéma du processus de synthèse d'un composé.....	45

Figure 2.10	Dispositif de maintien du creuset dans le four.....	47
Figure 2.11	Four de synthèse	48
Figure 2.12	Mortier contenant poudres	51
Figure 2.13	Solution solide	51
Figure 2.14	Profil de température du composé dans le four	52
Figure 3.1	Analyse thermique différentielle du composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$: (a) cycle complet en fonction du temps.....	59
Figure 3.2	Micrographie par MEB des poudres $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x=0.5\%$).....	60
Figure 3.3	Spectre X du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$. $x=0.005$	61
Figure 3.4	Spectre X du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=0.01$	62
Figure 3.5	Spectre X du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=0.05$	62
Figure 3.6	Spectre X du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=0.10$	63
Figure 3.7	Spectre X du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x = 0$	63
Figure 3.8	Exemple de détermination de paramètres	65
Figure 3.9	Résultat affiché par FullProf après convergence	65
Figure 3.10	Structure Cristalline du $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$	66
Figure 3.11.	Spectre X du composé LiInW non dopé en Tm	67
Figure 3.12.	Spectre X du composé LiInW 0.5%, Tm.....	68
Figure 3.13.	Spectre X du composé LiInW 1 %, Tm	68
Figure 3.14.	Spectre X du composé LiInW 5%, Tm	69
Figure 3.15	Spectres X des composés $\text{LiInW}:\text{Tm}^{3+}$ (tracés par Origin-Lab 2007	70
Figure 3.16.	Paramètres du composé $\text{LiInW}:\text{Tm}^{3+}$. Affinement de la structure (groupe d'espace C 2/c pour toutes les concentrations)	72
Figure 3.17	Paramètres du composé $\text{LiInW}:\text{Tm}^{3+}$. Affinement de la structure avec le groupe d'espace P2/n pour la concentration 10% Tm^{3+}	72
Figure 3.18.	Affinement de la structure du composé LiInW dopé 10% Tm avec le groupe d'espace P 2/n.....	72

Figure 3.19. Spectres DRX $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$ (avec $x = 0, 0.5, 2.5, 5, 7.5$ et 10%)...	73
Figure 3.20 La structure en désordre double scheelite de type molybdates	74
Figure 3.21 Spectre de $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ enregistré à température ambiante (concentrations Tm^{3+} $x = 0, 0.5, 1$ et 5%)	75
Figure 3.22 Spectre d'absorption diffuse $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ dans le visible (concentrations Tm^{3+} $x = 0, 0.5, 1$ et 5%).....	76
Figure 3.23 Absorption diffuse du spectre $\text{Tm}^{3+}:\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ dans l'ultra violet	77
Figure 3.24. Absorption diffuse du spectre $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$	78
Figure 3.25. Spectre d'émission de $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x=0, 0.5, 1$, and 5%) excité à 360 nm	79
Figure 3.26 : Spectre d'excitation à température ambiante pour une longueur d'onde d'émission à 450 nm de $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x=0, 0.5, 1$, and 5%)	80
Figure 3.27 Spectre d'émission de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0, 2.5, 5$, et 10%), excité à 380 nm	81
Figure 3.28 Spectre d'excitation de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0, 2.5, 5, 7.5$ et 10%), émission à 585 nm	82
Tableau 1.1 Nombre de sous niveaux Stark attendus pour les différentes symétries.....	22
Tableau 2.1 Produits utilisés au laboratoire.....	50
Tableau 2.2 Quantité de poudre de base pour 10g de composé.....	54
Tableau 2.3 Quantité de poudre de base pour 10g de composé	56
Tableau 3.1 Tableau 4.1. Paramètres de maille affinée par FullProf dopage Tm^{3+} ($x=0, 0.5, 1$ et 5%).....	66

INTRODUCTION

L'utilisation pratique des matériaux double tungstate $M^+Ln^{3+}W_2O_8$ (M^+ = métaux alcalins, Ln^{3+} = lanthanides) revêt un intérêt très important pour la recherche de structure cristalline hôte pour les ions actifs optiquement. De nombreux travaux sur les modes de croissance de ce type de matériaux, ainsi que sur leurs propriétés optiques ont été réalisés. G.E Peterson et al [1] ont observés une radiation induite dans le $Nd^{3+} : NaGdW$. La formation des doubles tungstates et doubles molybdates à partir d'un ion alcalin et d'un ion trivalent appartiennent à deux grandes familles la scheelite ($CaWO_4$) de structure quadratique et la wolframite $FeWO_4$ de structure monoclinique. [2, 3]

En effet les doubles tungstates, à base d'ions alcalins dopés aux ions terres rares, présentent une variété importante de matériaux inorganiques avec des propriétés optiques intéressantes qui ont montrés leur importance dans le domaine des lasers [4, 5]. La recherche de la couleur bleu dans l'émission a attiré l'attention de nombreux chercheurs pour les applications liées aux dispositifs d'affichages à base de luminophores. [7, 8]. Dans notre travail nous nous sommes intéressés à la couleur bleu émise par le matériau $LiIn(WO_4)_2$ dopé au thulium, à différentes concentrations. Ce matériau appartient à la famille des wolframites de structure monoclinique de groupe d'espace $C2/c$. le choix de Tm^{3+} est motivé par son spectre d'émission s'étalant du visible au proche IR, en particulier dans son émission dans le bleu 450nm.

De la même manière nous nous sommes intéressé à la couleur verte émise par l'ion Er^{3+} qui s'avère un bon candidat à l'émission de cette couleur lorsqu'il est inséré dans la matrice $LiLa(MoO_4)_2$ qui appartient à la famille scheelite, de structure cristalline et de groupe d'espace $I_{4/1}$. Pour étudier les longueurs d'ondes sus citées, nous avons procédé, par la réaction à l'état solide de ces matériaux dopés à différentes concentrations de terres rares.

Dans ce travail tous les matériaux ont été caractérisés par la diffraction des rayons X et affinées par le logiciel FullProf. La structure granulaire de quelques échantillons a été observée par le MEB. Différentes techniques optiques de caractérisation ont été utilisées dont la FTIR, l'absorbance diffuse photoluminescence stationnaire.

Les transitions intraconfigurationnelles des deux ions Tm^{3+} et Er^{3+} ont été attribuées. Les bandes de transfert de charge métal oxygène (W-O et Mo-O) ont été observées et étudiées aussi pour les deux matériaux.

Le premier chapitre décrit le contexte de l'étude réalisée. Il débute par une présentation générale des propriétés optiques des ions terres rares. Ainsi nous passons en revue les différentes applications des matériaux inorganiques activés par des ions de terres rares. Ensuite dans le deuxième chapitre, nous avons présenté toutes les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour pouvoir caractériser nos échantillons, et à la synthèse de poudres étudiées dans le cadre de ce travail. Enfin, les propriétés structurales et optiques et leurs discussions ont été présentées dans chapitre 3.

CHAPITRE 1

MATERIAUX DOUBLES TUNGSTATES ET MOLYBDATES DOPES PAR LES TERRES RARES

1.1. Introduction aux grandes familles double tungstates :

Les tungstates et les molybdates binaires (ou doubles tungstates et molybdates) de formule générale $M^+R^{3+}X_2O_8$, où M^+ est un ion alcalin monovalent, R^{3+} un ion trivalent et $X = W$ ou Mo , ont fait l'objet de nombreuses découvertes, synthèses et études physico-chimiques depuis les années soixante, notamment du point de vue structural. Une importante contribution sur le développement des classes de ces types de composés a été collectivement réalisé par un grand nombre de chercheurs dont font partie V.I Spitsyne, V.K Trunov, M.V. Mokhosoev, A.A. Maier [9, 10, 11, 12].

Un travail de synthèse remarquable mené par les auteurs P.V Klevtsov et L.P Kozeeva [15] a montré que :

- Les tungstates binaires comprenant un alcalin se répartissent en une vingtaine de structures (voir la figure 1.1) dérivant toutes de quatre familles types que sont les structures
 - Scheelite $CaWO_4$
 - Type γ - $RbPr(MoO_4)_2$
 - Type $KAl(MoO_4)_2$
 - Wolframite $(Fe,Mn)WO_4$
- La variété des formes cristallines observées correspond à des modifications structurales initiée soit par la température soit par le rayon des cations alcalins et trivalents.
- Il est possible de passer d'une structure à l'autre et, au cours de ce changement de structure, la coordinance de W^{6+} soit se conserve, soit évolue entre 4 et 6. Pour un composé donné et dans le cas de l'existence d'un polymorphisme, l'effet de l'augmentation de température peut

uniquement induire une diminution de la coordinence du tungstène (6→5→4).

Les structures de ces composés, bien que différents, sont en fait relativement proches les unes des autres. Les auteurs ont pu ainsi mettre en place un arbre « généalogique » des tungstates binaires.

1.1.1 La première des quatre grandes familles types :

La famille la plus représentée est la scheelite CaWO_4 qui regroupe :

- Les composés à structure scheelite pure, c'est-à-dire ceux dont le cation Ca^{2+} est remplacé aléatoirement par substitution d'un ion alcalin et d'un ion trivalent R^{3+} tout en gardant la coordinence 4 du tungstène. Ce type de structure est observé dans tout le domaine de température avec le sodium (hormis pour les ions R^{3+} à rayon faible) et pour les hautes températures pour les tungstates de lithium et de potassium associés à des cations R^{3+} de tailles élevées.
- Le type de scheelite déformée, ou distordue, où les cations ne sont plus dans leur position idéale respective, tout en gardant le même motif ionique, à savoir les polyèdres sont identiques. Cette phase est métastable, et peu énergétique, ce qui rend le passage de cette forme à la forme stable quasi indétectable. Cette structure est observée à basse température dans le cas des tungstates de potassium associés à des cations R^{3+} dont le rayon ionique est supérieur à 1.1 Å.
- Les pseudos scheelites monocliniques type $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$, $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ et $\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$. La forme structurale de ces trois composés est proche de celle de la scheelite pure avec les paramètres a et b de valeurs voisines ainsi que la valeur de l'angle β qui reste proche de 90° . La différence que l'on peut noter avec les structures des deux précédents groupes est que la coordinence du tungstène passe de 4 à 6. Ce groupe de composé inclut les tungstates de potassium et de rubidium associés à tous les cations R^{3+} dont le rayon ionique est supérieur à celui de Fe^{3+} .
- Le dernier groupe de la famille des scheelites portent sur les composés iso structuraux de $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$. Ce groupe possède une structure triclinique

mais reste proche du groupe précédent du fait des polyèdres de coordination du tungstène. Ce type de composés concerne les tungstates de lithium associés à des cations R^{3+} volumineux à basse température.

1.1.2 La deuxième grande famille :

Cette deuxième grande famille, identifiée parmi les doubles tungstates, concerne les composés iso structuraux de $RbPr(MoO_4)_2$. La coordination des cations autres que W, reste identique à celle de la structure scheelite, mais le tungstène est en coordinence 6. La différence majeure, est que les cations A^+ et R^{3+} sont dans des plans différents et parallèles à (001). Cette famille regroupe $A^+ = Cs^+$, Rb^+ et R^{3+} possède un rayon ionique élevé. Cette structure est orthorhombique, peu stable à basse température si le rayon ionique de l'ion alcalin devient important.

1.1.3 La troisième grande famille :

La troisième grande famille, regroupe les structures type $KAl(MoO_4)_2$ et $KIn(MoO_4)_2$ dont la structure est trigonale. Le lien entre les deux composés est le même rapport de taille des cations avec une coordinence 4 pour le tungstène.

1.1.4 La quatrième famille :

La quatrième grande famille identifiée, dérive de la wolframite $(Fe,Mn)WO_4$ dans laquelle sont regroupées les structures monocliniques $NaIn(WO_4)_2$, β - $LiYb(WO_4)_2$ et $LiFe.(WO_4)_2$. Elle concerne les tungstates doubles avec de petits cations R^{3+} et A^+ qui se répartissent aléatoirement sur les sites du fer et du manganèse avec un environnement octaédrique de l'ensemble des cations.

Il n'y a pas, à proprement dire, de structure purement wolframite : cette structure est décrite comme présentant deux feuillets d'oxygène suivant « a », alors que, pour des raisons de remplissage des sites cationiques, les trois structures citées ici présentent quatre feuillets. On a donc un paramètre « a » voisin du double de celui de la wolframite. [14]

Les études réalisées sur le polymorphisme et la structure des cristaux des doubles molybdates et doubles tungstates $A^+ R^{3+}(XO_4)_2$, où A^+ représente un métal alcalin dans notre cas le lithium, et R représente un élément de terre rare, ont donnés des résultats qui ont été répertoriés et généralisés par Klevtsov et Klevtsova. [13]

Ces deux auteurs ont montré, la relation existante, entre les rayons ioniques des cations et la température de traitement dans la production d'un type particulier de structure cristalline des composés ainsi formés. La figure 1.1 représente les familles doubles molybdates.

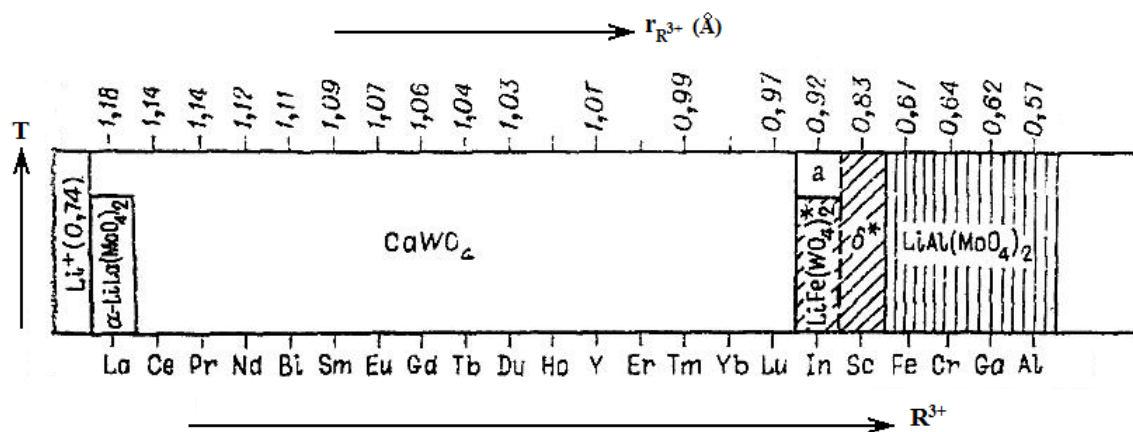


Fig.1.1 : Famille structurale des doubles molybdates. [13]

Ci-dessous la figure 1.2 représente la famille structurale des doubles tungstates, suivant l'ion terre rare choisi, donc de son rayon ionique, et de la température de traitement.

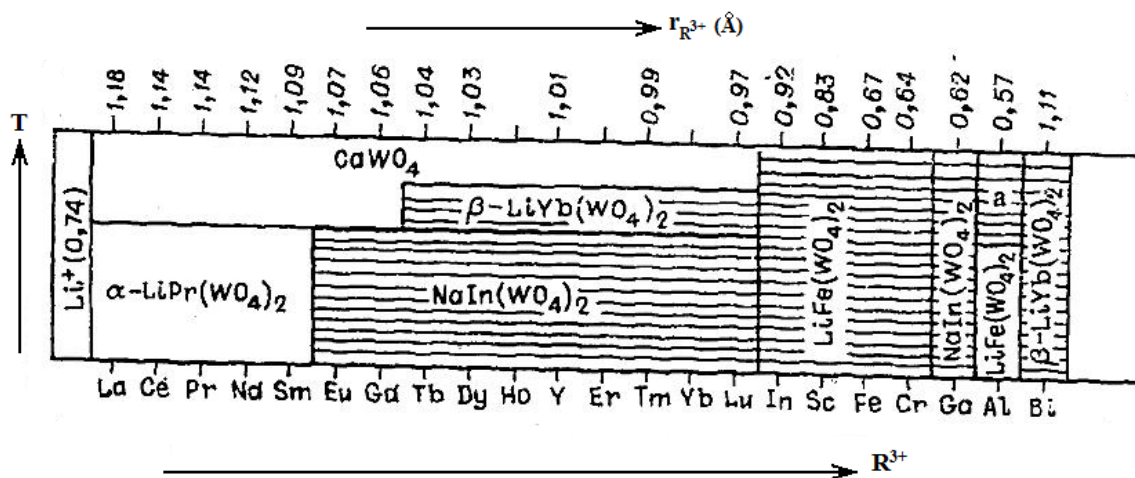


Fig.1.2 : Famille structurale des doubles tungstates. [13]

1.2. Propriétés optiques des ions lanthanides :

La famille des terres rares ou lanthanides regroupe les atomes de la classification périodique allant du lanthane ($Z=57$) au lutécium ($Z=71$). Les ions de terres rares se présentent sous forme divalente ou trivalente. En 1968 G. H. Dieke a calculé la position des niveaux d'énergie intraconfigurationnelle à l'orbitale 4f pour l'ensemble des ions terres rares trivalents LaF_3 figure 1.3.

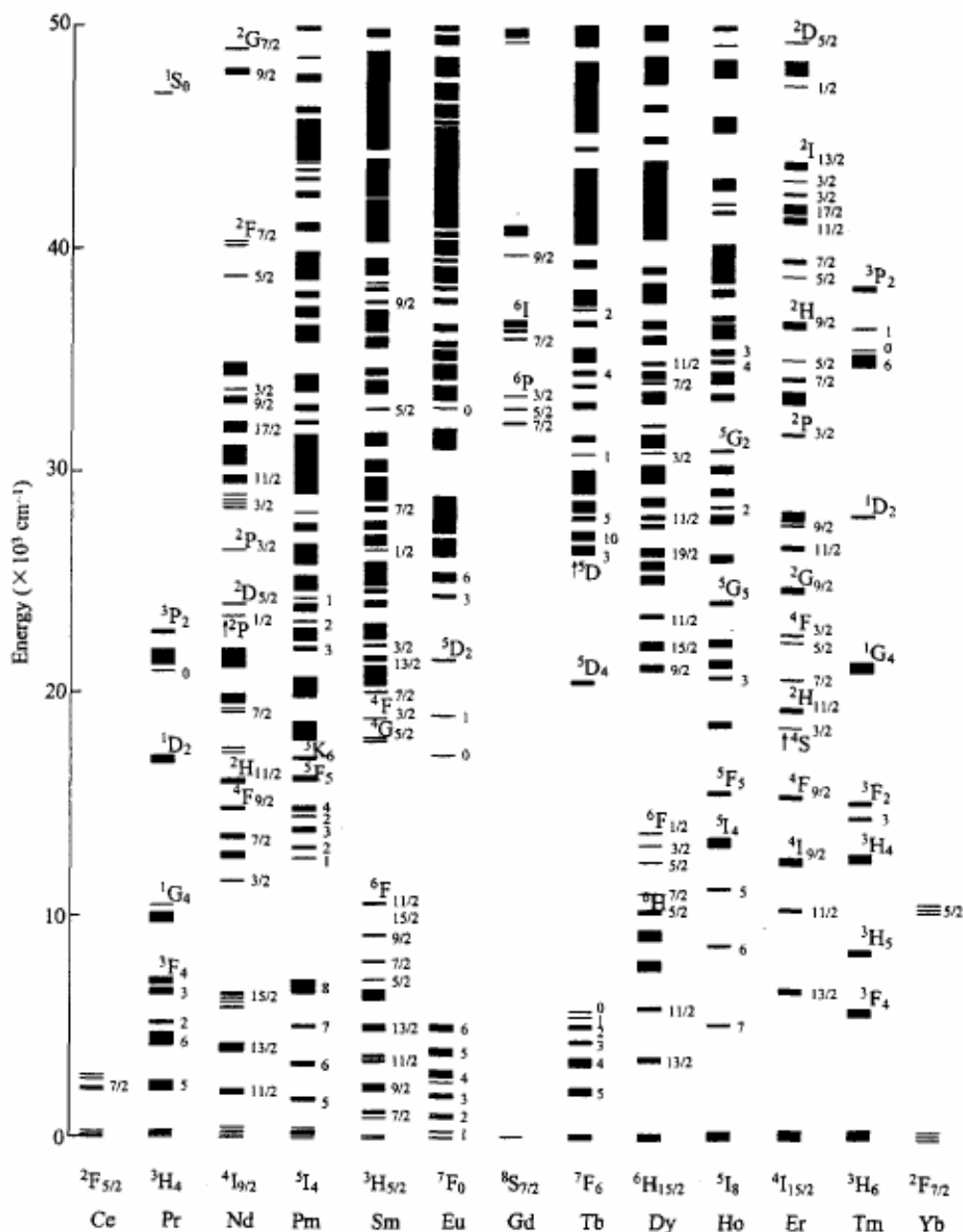


Figure 1.3 Niveaux d'énergie des ions TR^{3+} dans LaF_3 [16]

Les ions de terres rares, possèdent des propriétés optiques plus importantes que celles des atomes neutres lorsqu'ils sont utilisés comme ions actifs dans des matrices cristallines pour les études de luminescence.

Ces ions se présentent principalement sous forme trivalente et possèdent la structure électronique : $[\text{Xe}] 4f^n (5s^2 5p^6)$ avec n qui varie entre $[0; 14]$ en parcourant les terres rares du lanthane au lutécium. Les électrons de la couche $6s$ et un électron de la couche $4f$ de l'atome neutre ont disparu. Les électrons de la couche $4f^n$ sont responsables des propriétés optiques des ions lanthanides. Leurs spectres optiques sont dus aux transitions entre niveaux appartenant à la configuration $4f^n$. Comme les électrons de cette couche sont écrantés de l'environnement cristallin par les couches externes $5s^2$ et $5p^6$, les spectres optiques des ions trivalents Ln^{3+} présentent des raies fines alors que la plupart des éléments produisent des spectres de bandes lorsqu'ils sont introduits dans une matrice cristalline.

Pour cette même raison, la position des raies d'absorption et d'émission varie peu d'une matrice à une autre. Les électrons de la couche $4f$, appelés électrons optiques, sont responsables de l'absorption ou de l'émission de lumière lors du passage de l'ion d'un état initial ψ_i à un état final ψ_j pour lequel $|E_i - E_j| = h\nu$. Dans la série des lanthanides, l'erbium de numéro atomique $Z=68$, se situe en douzième position

L'ion erbium trivalent, dans sa configuration fondamentale, possède 11 électrons, optiquement actifs dans la sous couche électronique $4f$. Les transitions des électrons dans cette sous couche donnent lieu à des émissions dans le visible et le proche infrarouge.

1.3 L'ion de terre rare libre :

L'énergie de configuration permet la levée partielle ou totale de la dégénérescence. La résolution de l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ [1.1] donne les états propres Ψ du système constitué par l'ion libre. H est l'opérateur hamiltonien du système et E l'énergie du système dans l'état Ψ .

L'hamiltonien de l'équation [1.1] s'écrit :

$$H = H_0 + H_C + H_{S0} \quad [1.2]$$

L'expression de l'hamiltonien comporte :

- H_0 correspondant à l'interaction électrostatique dans l'approximation du champ central dû au noyau.
- H_C représente l'hamiltonien de l'interaction entre les électrons.
- H_{S0} représente l'hamiltonien de l'interaction spin-orbite dépend donc de la position par rapport au noyau.

Comme l'hamiltonien n'est pas simple à résoudre, car nous devons tenir compte des différentes interactions, nous nous plaçons dans le cas de l'approximation de Russel-Saunders (couplage L-S) : $H_C \gg H_{S0}$.

Le couplage Russel-Saunders suppose que les interactions non centrales entre nucléons sont faibles devant les interactions centrales.

On néglige donc H_{S0} et l'équation [1.2] devient : $H = H_0 + H_C$ [1.3]

Les configurations se décomposent en termes caractérisés par les nombres quantiques L, le moment orbital, et le nombre quantique S, moment de spin total. Les termes considérés sont notés ^{2S+1}L sont espacés d'une énergie d'environ 10^4 cm^{-1} (figure 1.2).

Par la suite nous tenons compte de H_{S0} , perturbation de la structure en terme, pour lever partiellement la dégénérescence des termes qui se décomposent en niveaux de structure fine. Les états propres sont caractérisés par un nouveau nombre quantique J, appelé moment cinétique total, associé au moment angulaire total et au moment de spin total par la relation : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. J sera compris entre $|L - S|$ et $|L + S|$.

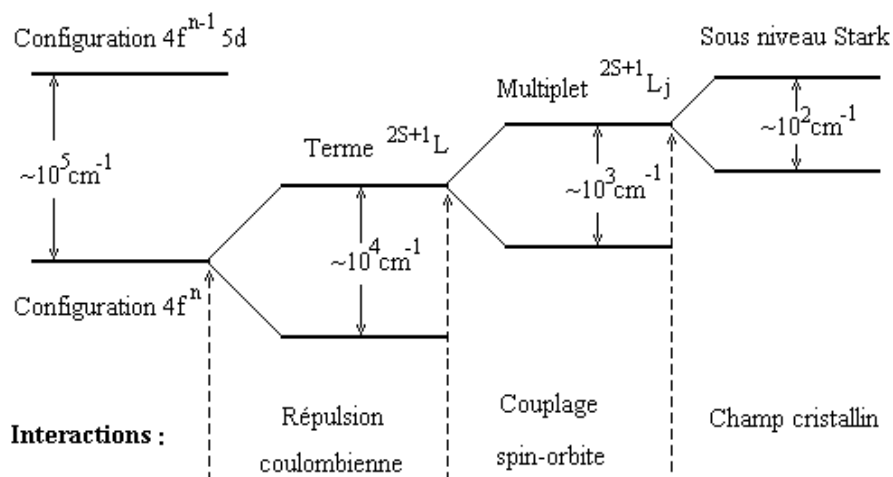


Figure 1.4 : Eclatement des niveaux énergétiques des ions de terre rares sous l'effet des différentes interactions [17, 18]

Les termes décomposés sont appelés multiplets et notés $^{2S+1}L_j$. La figure 1.2 nous donne l'éclatement énergétique des niveaux de structures fines d'une valeur de 10^3 cm^{-1} .

1.4 L'ion terre rare dans la matrice cristalline:

Placé dans une matrice, l'ion de terre rare est soumis de la part des ions qui l'entourent à un champ électrique interne appelé champ cristallin. Son interaction avec les électrons de la couche $4f^n$ est faible. Ce terme sera considéré comme une perturbation dans l'expression (1.3), qui devient :

$$H = H_0 + H_C + H_{S0} + H_{CC} \quad [1.4]$$

$$H = H_1 + H_{CC} \quad [1.5]$$

Ce terme prive l'ion libre de sa symétrie sphérique (effet Stark) et par conséquent la levée de dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_j$ (figure 2.3).

- Pour J entier : levée de la dégénérescence totale, $(2J+1)$ sous niveaux.
- Pour J demi-entier, la levée de dégénérescence est partielle $(J+1/2)$ sous niveaux.

Ces sous niveaux sont faiblement espacés, comparés à l'écart entre les niveaux $^{2S}L_j$. Le nombre de composantes de Stark pour les différentes symétries est donné par le tableau 1.1 ci-dessous.

	Nombre de sous niveaux Stark attendus								
J entier	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cubique	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonale	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tétraгонаle	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Plus basse symétrie	1	3	5	7	9	11	13	15	17
J demi-entier	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
Cubique	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Autres symétries	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Tableau 1.1 : Nombre de sous niveaux Stark attendus pour les différentes symétries [17]

Les niveaux d'énergie $^{2S+1}L_J$ pour l'ion libre Er^{3+} sont représentés sur la figure 1.3, ci-dessous :

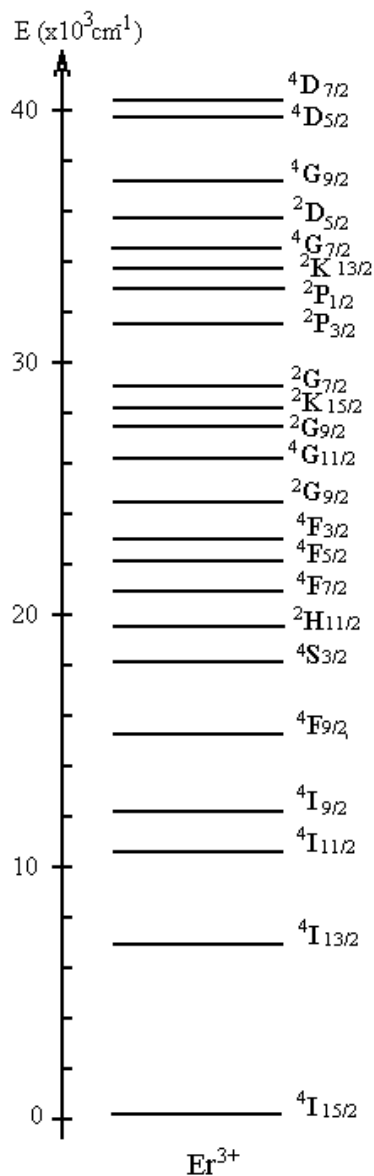


Figure 1.5 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion libre de l'erbium

Les niveaux énergétiques du thulium (configuration $4f^{12}$). Les transitions issues des niveaux excités de Tm^{3+} couvrent les domaines de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge.

Les transitions dans l'infrarouge sont exploitées pour l'obtention de rayonnement laser [19], Les transitions dans le visible sont mises à profit dans des luminophores [20]

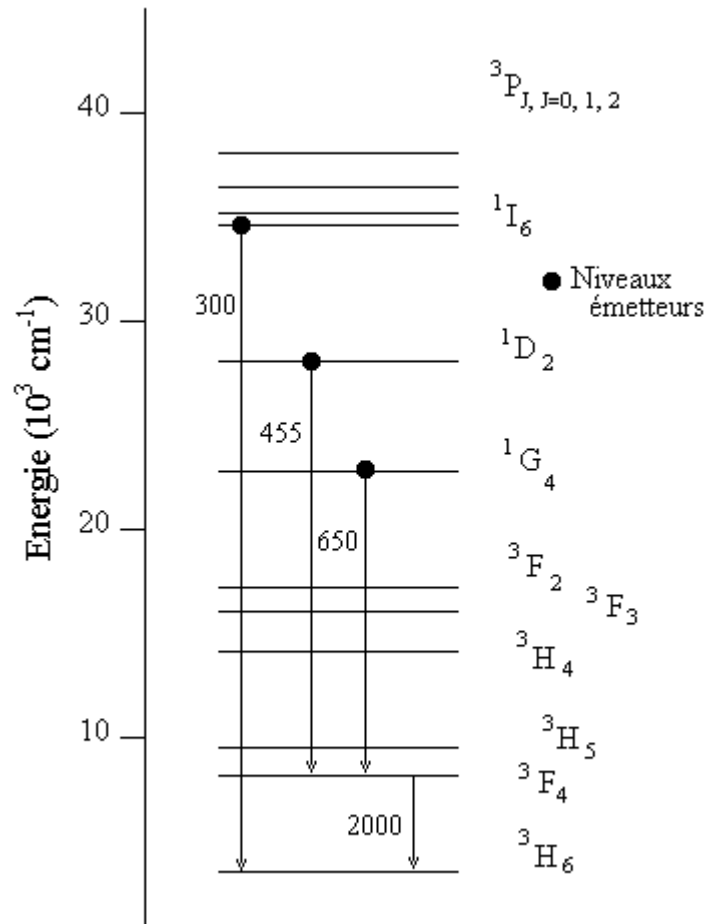


Figure 1.6 : Schéma des niveaux énergétiques de Tm^{3+}
(Transitions radiatives indiquées en nm) [21]

1.5 Spectroscopie des transitions interconfigurationnelles $4f^N \leftrightarrow 4f^{N-1}5d$:

Le plus souvent, dans les domaines ultraviolet et ultraviolet du vide (UV et VUV), des transitions faisant intervenir la première configuration excitée $4f^{N-1}5d$ des ions Ln^{3+} sont observées. Ces transitions interconfigurationnelles $4f^N \leftrightarrow 4f^{N-1}5d$ sont autorisées à l'ordre dipolaire électrique au niveau de l'ion libre. Leurs sections efficaces sont alors de un à deux ordres de grandeur supérieures à celles des transitions intraconfigurationnelles $4f^N-4f^N$ (de l'ordre de 10^{-18} cm^2), et les durées de vie des niveaux émetteurs de la configuration $4f^{N-1}5d$ sont très courtes, souvent de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes, ce qui a donné la possibilité d'utiliser ces transitions dans les applications liées aux scintillateurs inorganiques [22]. Dans la configuration excitée de l'ion Ln^{3+} , l'électron se trouvant dans la couche électronique externe 5d ressent fortement l'effet du champ cristallin. Par conséquent, les états de la configuration $4f^{N-1}5d$ sont fortement

couplés avec la matrice; leurs positions en énergie varient beaucoup d'un cristal à un autre et les transitions $4f^N \leftrightarrow 4f^{N-1}5d$ ont un caractère vibronique prononcé. Les spectres d'absorption et d'émission associés à ces transitions se présentent alors sous la forme de bandes larges, ce qui est particulièrement intéressant pour les applications laser dans la mesure où l'on peut espérer obtenir des radiations laser accordables.[22]

Des spectres d'excitation et d'absorption ont été réalisés pour divers cristaux dopés par des ions terres rares dans les domaines UV et VUV. Ces spectres permettent en particulier de positionner les niveaux de la configuration $4f^{N-1}5d$ des ions terres rares par rapport à ceux de la configuration $4f^N$ en fonction de la matrice hôte considérée. Des modèles permettent également, à partir de la donnée de la position du bas de la bande $4f^{N-1}5d$ pour un ion terre rare dans un matériau, d'obtenir une estimation de la position du bas des bandes $4f^{N-1}5d$ des autres ions terres rares dans le même matériau. Ces données sont des informations indispensables pour les différentes applications potentielles basées sur l'utilisation de ces transitions interconfigurationnelles. [22]

Dans le cas des ions pour lesquels la couche électronique de valence $4f$ est plus qu'à moitié occupée ($N > 7$), donc en particulier dans le cas des ions Er^{3+} et Tm^{3+} , en plus des transitions très efficaces caractéristiques des transitions permises à l'ordre dipolaire électrique, des transitions beaucoup moins intenses peuvent être observées à plus basse énergie. La faible efficacité de ces transitions est attribuée à une interdiction de spin ($\Delta S \neq 0$). On constate effectivement, en considérant le cas simple de l'ion libre, que si S est la valeur maximale de spin de la configuration $4f^N$ (c'est à dire la valeur du spin du niveau fondamental de cette configuration), la valeur maximale de spin possible pour les états de la configuration excitée $4f^{N-1}5d$ est $S+1$. Les niveaux de la configuration $4f^{N-1}5d$ d'état de spin $S+1$ sont notés conventionnellement HS (high spin), les niveaux d'état de spin de valeurs inférieures sont notés LS (low spin). La règle de Hund stipule que les états de plus hauts spins se trouvent à plus basse énergie, ce qui explique l'existence de transitions interdites de spin peu efficaces $4f^{N-1}5d$ (HS) \leftrightarrow $4f^N$ à plus basse énergie que les transitions autorisées $4f^{N-1}5d$ (LS) \leftrightarrow $4f^N$.

Des études spectroscopiques visent à évaluer la potentialité pour l'obtention d'émissions laser des ions Tm^{3+} et Er^{3+} dans diverses matrices [22].

Pour expliquer ces deux états de spin dans Ln^{3+} dont $N > 7$, considérons la configuration $4f^N$ à l'état fondamental, constituée de 7 premiers électrons 4f de spin parallèles et de $N-7$ autres électrons dont les spins sont parallèles mais de sens opposé aux premiers. Lorsqu'un électron passe de l'état fondamental à l'état excité 5d, son spin peut être orienté dans deux sens : soit parallèlement au 7 premiers en donnant lieu à un état de haut spin (HS), soit parallèlement aux $N-8$ électrons restants donnant lieu à un état de faible spin (LS) (voir exemple Er^{3+} dans la figure 1.4). Pour les transitions $4f^N \leftrightarrow 4f^{N-1}5d$ (HS), ΔS est différent de 0, et les transitions sont interdites de spin et donc plus faibles en intensité que les transitions $4f \leftrightarrow 4f^{N-1}5d$ (LS), pour lesquelles $\Delta S = 0$.

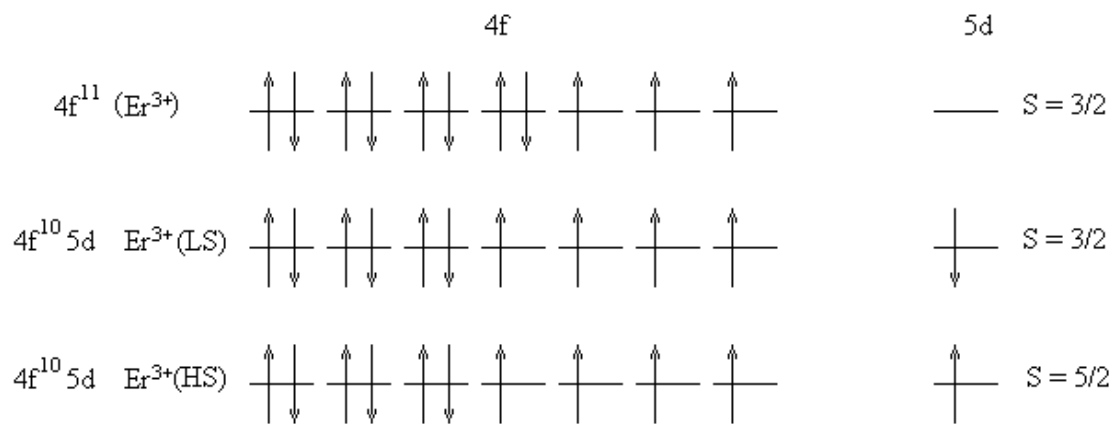


Figure 1.7 : Configurations électroniques schématisées pour l'état fondamental et pour la première configuration excitée de l'ion Er^{3+} [22]

Comme exemple la figure 1.5 représente les niveaux d'énergie d'ion Er^{3+} et dans la matrice hôte LiYF_4 , les principales transitions d'émission sont indiquées par des flèches. Il semble plus probable de réussir à obtenir de l'émission seulement à partir de la bande HS, les désexcitations non radiatives depuis la bande LS vers cette bande HS étant efficaces dans tous les cristaux étudiés jusqu'à présent. Les émissions depuis la bande HS sont moins intenses que celles issues de la bande LS, étant donnée l'interdiction de spin sur ces transitions, mais en contrepartie la durée de vie du niveau émetteur est plus longue (de l'ordre de quelques microsecondes) ce qui pourrait permettre un meilleur stockage de l'énergie par le niveau initial de la transition laser. [22]

Les cristaux dans lesquels les désexcitations non radiatives LS→HS sont prédominantes pourraient donc permettre d'obtenir un système laser présentant toutes les caractéristiques d'un système à quatre niveaux puisqu'une excitation très efficace vers la bande LS peut être obtenue, suivie d'une désexcitation vers le niveau « métastable » émetteur de la bande HS. [23]

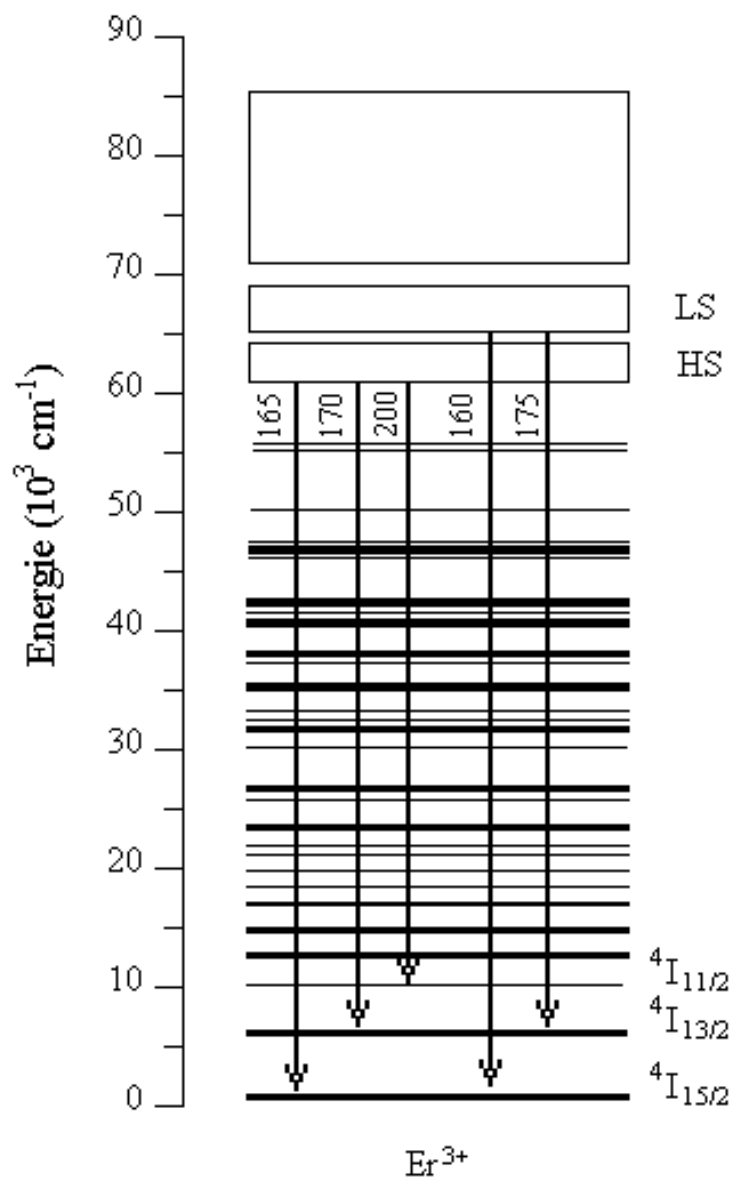


Figure 1.8 : Transitions d'émissions interconfigurationnelles à partir des niveaux 5d (HS, LS) de l'ion Er^{3+} dans le cristal LiYF_4 [23]

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION ET ELABORATION DE MATERIAUX

2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

2.1.1. Principe :

L'efficacité de la diffraction des poudres par les rayons X a rendu cette méthode la technique principale utilisée pour la détermination des structures cristallines des matériaux. Dans un cristal idéal, les atomes, ions ou molécules ont un arrangement régulier dans les trois dimensions de l'espace.

Lors d'un traitement thermique d'un matériau, différentes réactions peuvent avoir lieu, par exemple: déshydratation, évaporation et liquéfaction de certaines substances, transformation de phases cristallines, dissolution et cristallisation de nouvelles phases. Pour cela, la diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution des phases cristallines lors d'un tel traitement. L'identification des phases cristallines par diffraction rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement.

Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire ou d_{hkl} , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.1)$$

Avec:

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire et h, k, l les indices de Miller

θ : l'angle de diffraction

n : l'ordre de diffraction pour une famille de plans parallèles.

λ : Longueur d'onde émise par le tube à rayons X.

La conséquence de la condition de diffraction de Bragg veut dire qu'il y a des intensités pouvant être détectées dans certaines directions de l'espace. Les profils des intensités diffractées seront alors déterminées par un profil de spectroscopie X. Ces profils, dont les caractéristiques sont leurs positions et leurs intensités, dépendent directement de la structure cristalline du matériau étudié. Par conséquent, la détermination des caractéristiques structurales du matériau est possible par comparaison avec les données cristallographiques telles que les fiches JCPDS par exemple. Si les indices de Miller peuvent être attribués aux différentes réflexions de Bragg, elles peuvent être utilisées pour calculer les paramètres du réseau.

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles $2\theta_{hkl}$ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident.

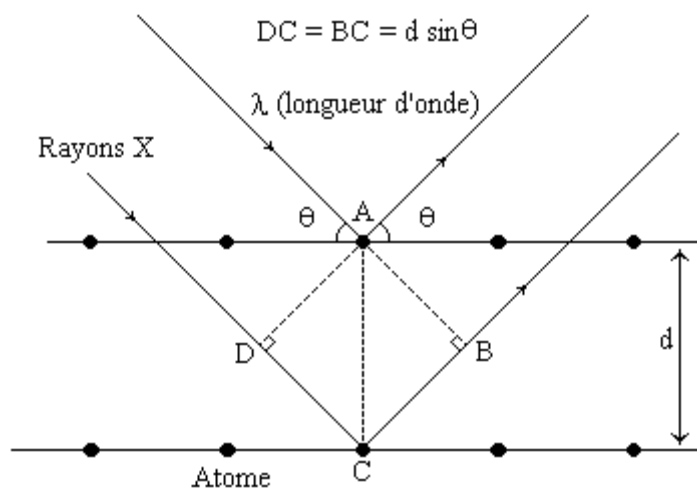


Figure 2.1 : Schéma de diffraction de Bragg

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son spectre (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues. Afin de pouvoir comparer des spectres obtenus à partir de différentes radiations (on utilise, au lieu des angles $2\theta_{hkl}$ les valeurs d_{hkl} , qui sont une propriété caractéristique du cristal.

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui largement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents, à l'état de poudre, permettent:

- de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données : international Centre of Diffraction Data (ICDD).
- L'identification des phases en présence
- de tester la cristallinité du matériau

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent de déterminer :

- les paramètres de maille cristalline $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$,
- dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace,

L'échantillon est placé sur un support plan en rotation autour d'un axe vertical ou horizontal selon les appareils. Un compteur proportionnel est mobile autour du même axe de rotation. S est l'image de la source donnée par le monochromateur (montage en monochromateur avant).

Si le support de l'échantillon tourne d'un angle θ , le bras support du détecteur tourne grâce à un système d'engrenages d'un angle double. Quand la condition de Bragg est satisfaite pour une position donnée du porte-échantillon, le détecteur est placé correctement pour recevoir les photons diffractés.

Pour le cas du double tungstate $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$, une fois la synthèse du matériau réalisée, la phase obtenue est analysée aux rayons X, à température ambiante, au moyen d'un diffractomètre Philips PW 1820 XPERT, muni d'un passeur d'échantillons. La cible est en cuivre et la longueur de la radiation monochromatique est $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$. Le goniomètre est programmé pour un balayage allant de 5° à 80° . Chaque spectre est converti dans le format « .raw » au moyen du logiciel ACQ2, afin de le traiter par le programme

EVA (Bruker AXS). Le programme EVA, dont la base de données des structures cristallines inorganiques est très riche, permet l'identification des phases obtenues. Nous avons pu ainsi savoir systématiquement, après chaque synthèse si la réaction était réussie ou non. Nous avons ainsi refait certaines synthèses plusieurs fois avant d'obtenir la bonne phase. Parfois plusieurs recuits sont nécessaires pour compléter une réaction, et chaque recuit nécessite une analyse aux rayons X.

Pour le double molybdate $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$, Les diagrammes de diffraction X ont été effectués à l'aide du diffractomètre D8 Brucker Advance. Cet appareil est équipé d'un tube Philips à anticathode de cuivre scellé en céramique à intensité élevée (3kW).

La radiation sélectionnée est la transition $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, $2\theta=15-85^\circ$.

2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

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

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

Le schéma de principe, est représenté par la figure 2.2 ci-dessous.

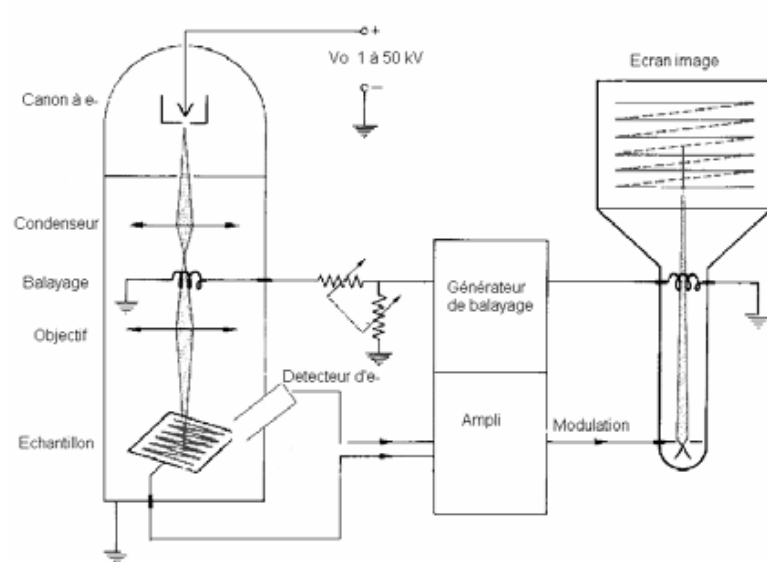


Figure 2.2 : Schéma de principe du MEB

L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

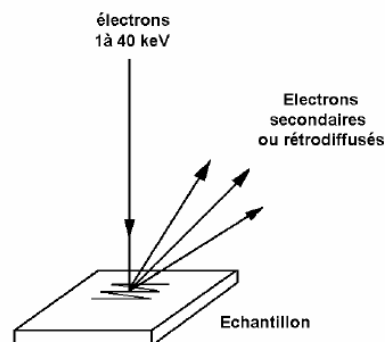


Figure 2.3 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR :

Nous avons aussi utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La technique FTIR se base sur l'absorption d'un rayon infrarouge par le matériau, ce qui va provoquer des vibrations caractéristiques des liaisons chimique pour pouvoir déterminer les groupements chimiques caractéristique du matériau.

Lorsque la longueur d'onde, l'énergie, apportée par un faisceau dans l'infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge explorer est entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie.

A un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. FT/IR 4100 Jasco Spectrometer.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. A titre d'exemple, la fréquence caractéristique de la liaison O-H est 3400 cm^{-1} .

2.3.1. Principe de la FTIR :

Lorsque la longueur d'onde, l'énergie, apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge donné en unité d'énergie varie entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ce qui donne une longueur d'onde entre $2.5\mu\text{m}$ et $25\mu\text{m}$ correspondant au domaine de l'énergie de vibration des molécules.

2.3.2. Modes de vibration :

Les deux principaux modes de vibrations dans une molécule, représentés par les figures 2.4.a à 2.4.b, pouvant donner lieu à l'absorption de rayonnement.

➤ Modes d'élongation (stretching).

- Le mode d'élongation symétrique :

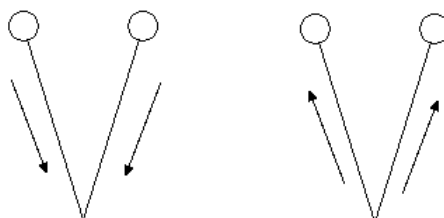


Figure 2.4.a : Mode de vibration d'une molécule [22]

- Le mode d'élongation antisymétrique :

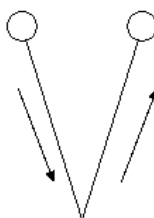


Figure 2.4.b : Mode de vibration d'une molécule [22]

➤ Modes de déformation (bending) :

– Déformations dans le plan :

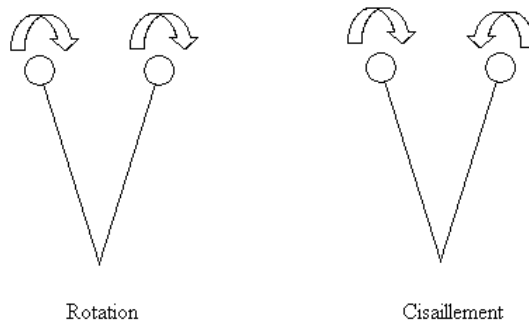


Figure 2.4.c : Mode de vibration d'une molécule [22]

– Déformations hors plan :

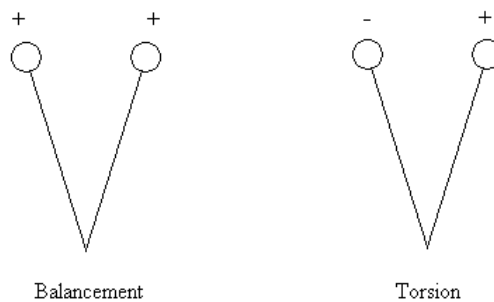


Figure 2.4.d : Mode de vibration d'une molécule [22]

Remarque :

Les signes + et – dans les schémas de la figure 2.4.a à la figure 2.4.d, signifient que le groupe se déplace vers l'avant pour le premier cas et vers l'arrière pour le second cas.

La technique FT-IR nous donne les intensités des fréquences en fonction du temps, en appliquant la transformée de Fourier (passage du domaine temporel au domaine fréquentiel), nous obtenons pour chaque fréquence caractéristique une intensité donnée.

2.4. Spectroscopie de photoluminescence stationnaire :

La photoluminescence stationnaire est une technique optique de caractérisation des matériaux ; elle nous permet d'enregistrer les spectres d'émission et d'excitation de la photoluminescence, qui sont dus aux transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergies d'une manière générale.

Cette technique consiste principalement à mesurer les spectres d'excitation et d'émission de la luminescence. Ces mesures ont été faites à l'aide du spectromètre de luminescence type Perkin Elmer LS 50B, piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé appelé FL WinLab disponible au niveau du département laser du centre de recherche nucléaire d'Alger.

2.4.1. Description du spectromètre:

Les spectres d'émission, d'excitation de fluorescence, et les spectres d'émission de phosphorescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B (figure 2-5).

Cet appareil est une installation spectroscopique entièrement automatisée qui se compose de deux parties interdépendantes :

- 1- L'unité optique
- 2- L'unité de contrôle des mesures et de traitement des données.



Figure 2.5 : Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS50B.

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure (2-6). La source lumineuse est une lampe à Xénon pulsée de puissance 150 W, permettant de couvrir la région de longueurs d'ondes entre 200 et 900nm. La lumière émise par cette lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon.

Le faisceau monochromatique obtenu est divisé en deux faisceaux au moyen d'une lame semi-transparente (beam splitter). L'un traverse l'échantillon, et l'autre dirige vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

L'intensité du faisceau excitateur, nécessaire à la détermination du rendement quantique η , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur.

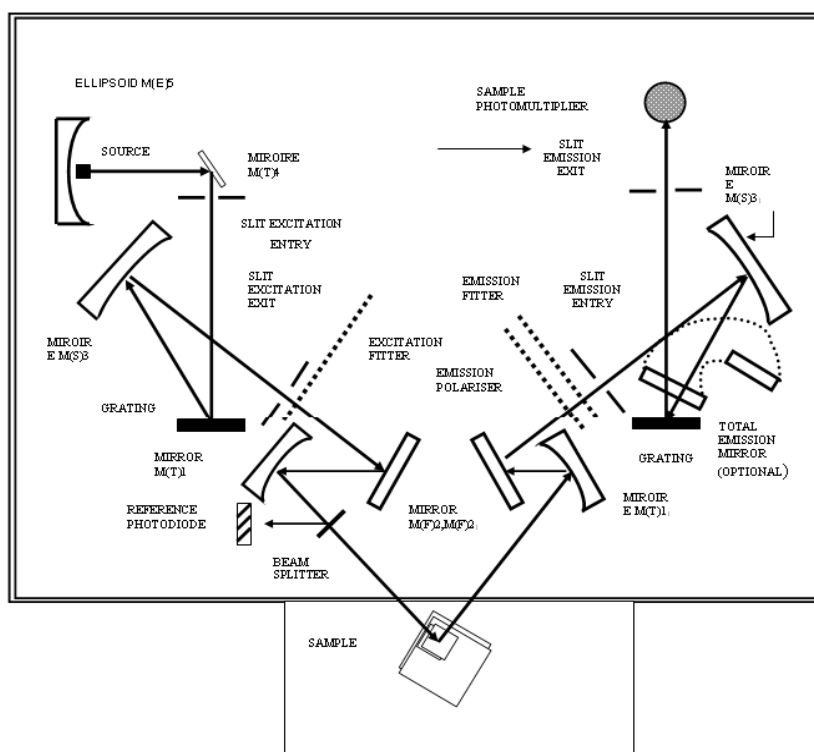


Figure 2-6: Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B

2.4.2. Mesure des spectres de luminescence :

2.4.2.1. Spectre d'émission de luminescence :

Le spectre d'émission de luminescence, représente la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission.

2.4.2.2. Spectre d'excitation de la luminescence : Rendement quantique de la luminescence est le nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. Comme le cristal retourne à l'état fondamental en restituant l'énergie d'excitation sous forme lumineuse ou thermique, le rendement de la luminescence η est généralement inférieur à 100% , du fait de la compétition entre les transitions radiatives et non radiatives.

La probabilité de transition radiative P_r est indépendante de la température, et La probabilité de transition non radiative P_{nr} augmente avec la température. Il est alors possible de définir le rendement de la luminescence $\eta(T)$.

$$\eta(T) = \frac{P_r}{(P_r + P_{nr})} \quad (2.2)$$

Le spectre d'excitation est la variation du rendement quantique de la luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation, la longueur d'onde d'émission étant fixée. Par conséquent, le spectre d'excitation donne l'efficacité de l'excitation de l'émission, c'est-à-dire qu'il nous indique où est ce qu'il faut exciter pour observer l'émission en question.

Il est important de signaler la différence entre le spectre d'excitation de la luminescence et le spectre d'absorption. Ce dernier indique toutes les absorptions du cristal qui conduisent à l'atténuation du faisceau incident, alors que le premier n'enregistre que l'absorption qui mène à une émission radiative. Par conséquent la comparaison de ces deux spectres pour le même échantillon peut fournir des informations importantes sur les processus de désexcitation non radiative.

Pour mesurer le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation. L'appareil utilisé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 200 nm à 900 nm.

2.5. Spectrométrie d'absorption diffuse :

La deuxième technique utilisée pour la caractérisation spectroscopique des matériaux étudiés est l'absorption diffuse. L'utilisation de cette technique est justifiée par la nature des échantillons qui sont sous forme de poudres. La collecte de la lumière diffusée s'effectue grâce à une sphère d'intégration qui fonctionne dans la gamme de 250 nm à 2500 nm.

Les spectres sont enregistrés dans un intervalle allant de 250 nm à 800 nm avec un spectrophotomètre Cary 500 de VARIAN, piloté par un micro-ordinateur équipé du logiciel Cary Win UV, Unité de Développement des Technologies du Silicium UDTs.

2.5.1. Fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible :

L'expérience de la réflexion diffuse a été faite à l'aide d'un spectrophotomètre Cary500 de VARIAN à double faisceau. Pour comprendre son fonctionnement nous exposons d'abord les parties essentielles d'un simple spectrophotomètre à double faisceau (Figure 2.7).

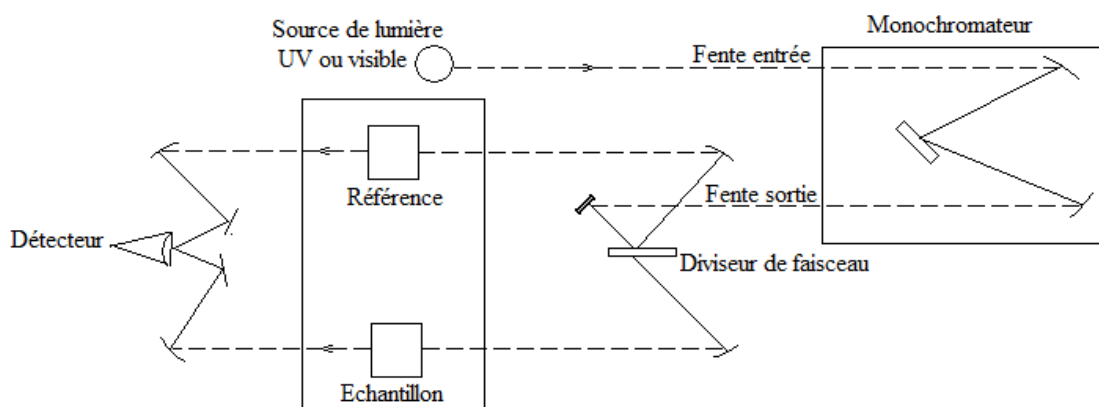


Figure 2.7: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau

- La source lumineuse : constituée de:
 - Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine UV (190 à 400nm).
 - Une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm (Visible).

- Monochromateur :

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

- Compartiment d'échantillon :

Contient l'échantillon, la référence et les accessoires.

- Détecteur :
 - Photodiode : Comme détecteur optique.
 - Photomultiplicateur.

L'appareil utilisé le Cary 500 de VARIAN (Figure 2.8), est doté d'un double monochromateur en double faisceau dont le domaine spectral s'étend de 175nm à 3300nm.



Figure 2.8. Spectrophotomètre modèle Cary500 de VARIAN

Le montage Lithrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution. Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le proche infra rouge. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité).

Le spectrophotomètre Cary 500 est doté de deux détecteurs : l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm² de surface. L'appareil est aussi équipé de deux sources lumineuses : une lampe à arc au deutérium pour les UV et une lampe halogène de tungstène (Visible-proche IR).

Le spectrophotomètre est porté par un châssis flottant en aluminium coulé qui isole tous les éléments optiques des vibrations externes.

Le compartiment échantillon de dimensions 160 x 433 x 215 mm peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium 100 x 100 mm. Il y a une purge de l'azote dans toutes les enceintes optiques, ce balayage permet d'éliminer le bruit dans les faibles longueurs d'ondes (< 190 nm)

L'appareil est piloté par un ordinateur équipé du logiciel Cary WinUV. Ce dernier permet la mesure de spectre (Abs/T/R).comme il permet de convertir un spectre (convert to % T, convert to Abs, convert to % R).

La collecte de la lumière diffusée s'effectue grâce à une sphère d'intégration qui fonctionne dans la gamme de 250 nm à 2500 nm. C'est un accessoire indispensable aux mesures des propriétés optiques des matériaux. Elle permet en effet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise (ou réfléchi) de façon spéculaire ou diffuse, les deux sont souvent présentes lorsqu'on à faire à des matériaux semi-transparents ou opaques.

2.5.2. Spectres d'absorption diffuse:

2.5.2.1 Lois de la réflexion diffuse :

Les lois de la réflexion diffuse découlent d'un traitement empirique. Le plus connu est celui de Kubelka et Munk [24]. La théorie de Kubelka –Munk, repose sur le fait que la réflexion diffuse, qui intervient dès lors que le diamètre moyen d des particules - ou des irrégularités - composant la surface, est supérieur à $\frac{\lambda}{8 \cos\theta}$, qui est une quantité dont l'expression mathématique repose sur un traitement statistique.

L'hypothèse fondamentale est la loi de Lambert, qui suppose que l'intensité I du rayonnement diffusé par une surface rugueuse d'un matériau faiblement absorbant est :

$$I = I_0 \cos\theta_i \cos\theta_r \quad (2.3)$$

Où I , et I_0 sont les intensités respectivement incidente et réfléchi, θ_i l'angle d'incidence et θ_r , l'angle de réflexion.

Cette relation a été vérifiée expérimentalement [25] dans ses conséquences, tout au moins pour des angles θ_i et θ_r inférieurs à 30° et pour des matériaux peu absorbants.

Les spectres sont ainsi représentés en $F(R)$, c'est à dire en absorption diffuse suivant la relation de Kubelka-Munk [25] :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.4)$$

Où R est la réflectance diffuse.

Puisque les grains de la poudre sont de dimension élevée par rapport aux longueurs d'ondes, la transmission de la couche devient négligeable, alors la réflectance $R \rightarrow R_\infty$, on peut faire une approximation de la relation de Kubelka-Munk en :

$$F(R) = \frac{K}{S} \quad (2.5)$$

Où: K : est un Coefficient d'absorption.

S : est un coefficient de diffusion qui dépend de λ

Pour une longueur d'onde donnée, d'une couche épaisse de particules d'un matériau, K un coefficient dépendant de l'absorbante de ce matériau et S un coefficient de diffusion.

Une couche épaisse, est une couche supposée ne pas laisser passer de lumière au travers d'elle. Cette condition est pratiquement remplie pour des épaisseurs de 1 à 2 mm de poudre de granulométrie comprise entre 10 et 40 μm .

2.6. Elaboration de matériaux :

2.6.1 Synthèse des composés double tungstates

Nous avons élaboré tous nos composés à partir de produits de base de haute pureté. Ces produits se présentent sous forme de poudres.

Toutes les poudres sont soigneusement manipulées en utilisant des gants, des masques ainsi que des lunettes de protection afin d'éviter une quelconque contamination par inhalation ou par contact. Les pesées sont effectuées sous hotte ou en boîte à gants quand cela est nécessaire.

Il faut bien sur éviter de remettre de la poudre en excès dans les boitiers, après les pesées, pour éviter toute contamination et perdre ainsi le degré de pureté d'origine du produit. Les instruments de pesées tels que spatules, pinceaux et support de pesées sont systématiquement nettoyés ou bien changés après chaque manipulation d'un produit.

2.7 Procédé de la synthèse

Les synthèses ont toutes été réalisées dans des fours à résistance tubulaires ou bien à moufle en atmosphères confinées et contrôlées. Les fours sont munis de régulateurs Eurotherm 818, à segments multiples, permettant de programmer des séquences de chauffe adaptées. Les pesées sont effectuées sur une balance Mettler-Toledo de précision 0.1 mg ; les capsules de pesées sont en aluminium et sont systématiquement changées pour de nouvelles pesées et de nouveaux produits. Les poudres ainsi pesées sont mélangées dans un mortier en agate et sont finement broyées. Les mortiers et pilons en agate sont parfaitement adaptés aux procédés de broyage, concassage et mélanges dans les laboratoires. La structure très fine de l'agate (99,9 % SiO₂) permet une action sans contamination. Nous avons représenté sur la figure 1 le principe de la synthèse.

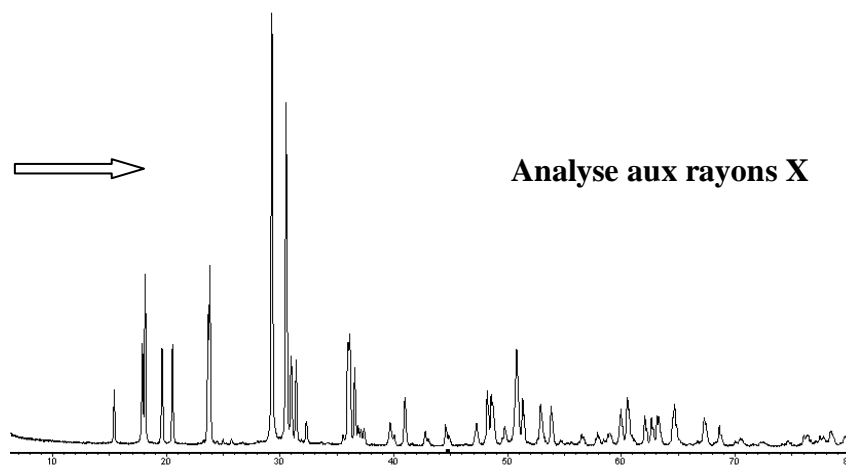
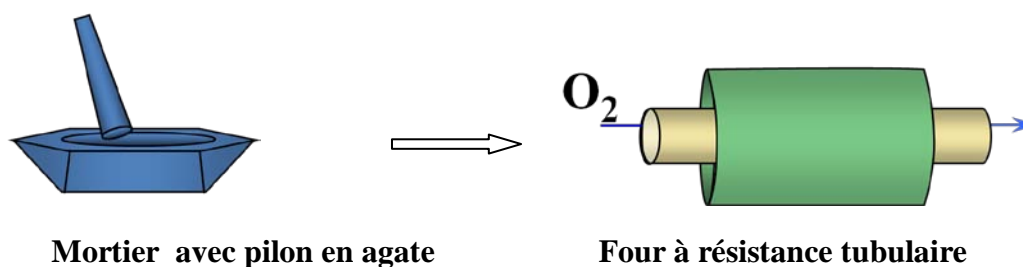


Figure 2.9. Schéma du processus de synthèse d'un composé.

Nous avons utilisé des creusets en platine afin d'éviter toute réaction avec les produits au cours des élaborations de nos composés. Les creusets sont tarés à vide puis pesés avec les poudres. Cette opération est faite systématiquement avant chaque réaction ce qui nous permet, après obtention des composés de vérifier la conservation des masses conformément à la réaction établie. Nous pesons les creusets contenant les produits obtenus après réaction à l'état solide, ensuite, nous les comparons au poids d'avant réaction. Le calcul de la différence de poids nous confirme le bon déroulement de la synthèse des composés comme première étape dans le processus d'obtention de la bonne phase désirée. Les écarts en poids correspondent principalement au dégagement de CO_2 et parfois à la volatilisation de certains autres produits comme le Li_2CO_3 , par exemple.

Les creusets sont placés dans un four tubulaire à résistance dont les extrémités sont munies d'obturateurs réfractaires. Sur ces obturateurs, on dispose d'entrées et sorties de gaz pour, soit travailler en atmosphère confinée, soit en balayage. Le programmeur Eurotherm 818 permet de choisir les séquences de chauffe selon le programme désiré.

Synthétiser des poudres est une étape essentielle pour le passage à la cristallogenèse de cristaux de point de vue fondamental, expérimental et cout. Pour notre travail, le problème était la maîtrise du processus de la synthèse de poudre par la méthode conventionnelle dite réaction à l'état solide ou encore méthode sèche. En effet, nous devons définir les protocoles de la synthèse :

- les profils de température.
- choisir les paramètres de travail : vitesse de la pente de chauffage, température du palier, durée du palier.
- Choix de la nature des creusets pour éviter les réactions avec la charge à synthétiser.
- trouver les conditions optimales, pour réaliser la réaction à l'état solide, permettant d'obtenir un produit, une poudre, pour pouvoir par la suite en tirer un cristal.

En effet, la maîtrise de l'opération de synthèse de poudre est une étape essentielle dans la cristallogenèse des matériaux. Dans la continuité des travaux du laboratoire LASICOM, du département de physique, nous avons étudié la synthèse de poudres sur des matrices à base de tungstates et molybdates. Les doubles tungstates non dopés et dopés ont été synthétisés tout d'abord à l'ICMCB de Bordeaux, groupe 3 matériaux pour l'optique. Les poudres à base de molybdates ont été synthétisées au laboratoire LASICOM (USDB),

Passons en revue les différentes synthèses réalisées au laboratoire LASICOM.

2.8. Matériel utilisé :

Pour réaliser la synthèse, nous avons utilisé une balance de bonne précision pour faire les pesées, un mortier, des creusets et un four, figure 3.1, afin de faire le traitement thermique et d'obtenir la poudre désirée.

2.8.1. Four tubulaire :

Le four utilisé est un four tubulaire de type FRH-40/250/1500 à une zone horizontale, construit par Linn High Therm GmbH. Utilisé tel quel, le four ne correspondait pas au schéma de montage de la manipulation : le creuset ne pouvait être positionné dans le four, que ce soit pour la synthèse ou pour les tirages de cristaux. Ainsi pour pouvoir réaliser nos synthèses, nous avons été obligés de le transformer en four vertical. Pour cela, nous avons dévissé le four de son support, et posé verticalement sur une table métallique trouée en son centre, pour laisser passer le tube cylindrique en alumine. Ainsi nous pouvions placer notre creuset dans la zone de chauffe du four posé sur un tube cylindrique en alumine, comme représenté sur les photos suivantes :

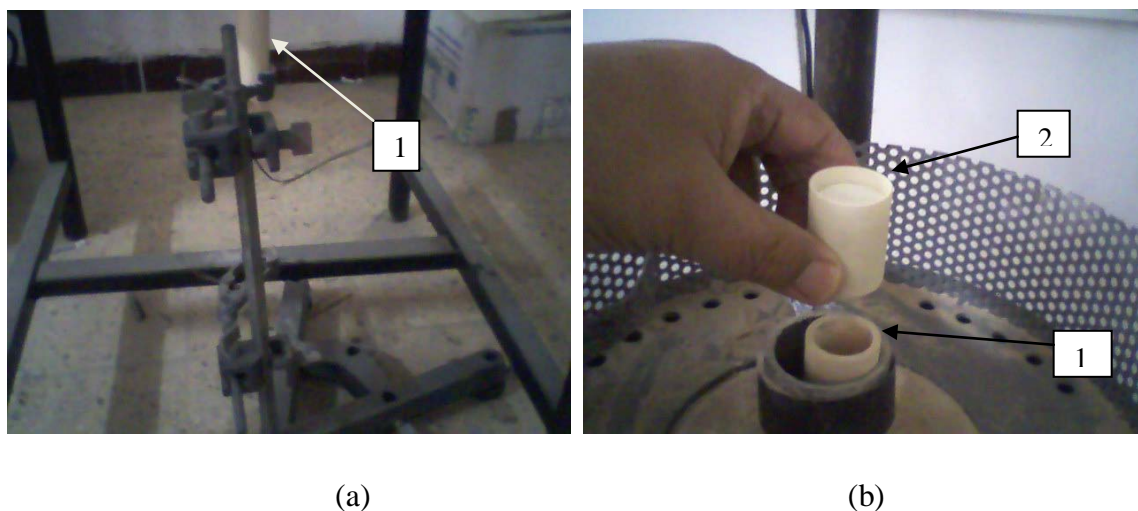


Figure 2.10. Dispositif de maintien du creuset dans le four

Légende de la figure 2.10 ci-dessus :

1 : Tube cylindrique en alumine.

2 : Creuset en alumine chargé.

L'ensemble du dispositif est représenté ci-dessous figure 2.11. La température maximale que le four peut atteindre est de 1500°C . Un affichage et une commande nous permettent de choisir la rampe de chauffage de 0°C à $9999^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

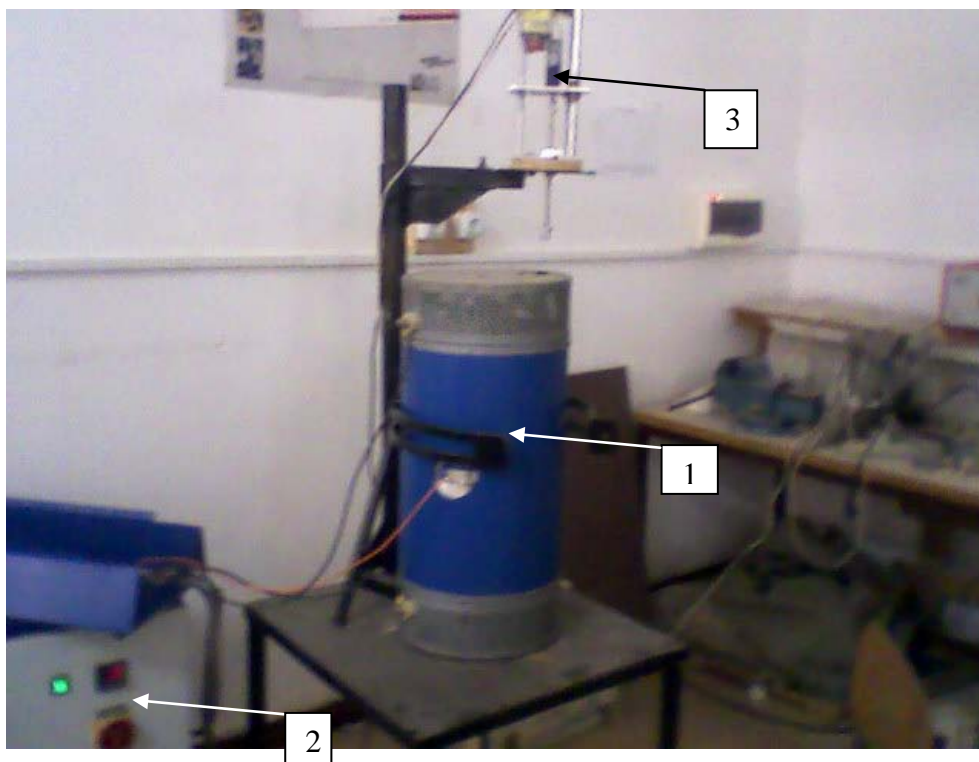


Figure 2.11. Four de synthèse

Légende de la figure 2.11 ci-dessus :

1 : Four de synthèse à une zone horizontale, transformé en four vertical.

2 : Alimentation du four.

3 : Tête de tirage pour la croissance de cristaux utilisant la technique de Czochralski

2.8.2. Creusets, mortier :

Les creusets utilisés sont en alumine. Notre contrainte dans le choix des dimensions des creusets est limitée par le diamètre du corps du four. Les creusets utilisés dans ce type de synthèse doivent être en platine pour éviter toute attaque par les produits de ses parois. Cependant les diffractogrammes des poudres ont montrés que la bonne phase a été obtenue.

Le choix du mortier, pour la préparation de la poudre est très important. En effet un mortier doit être fabriqué par de bons matériaux, car l'ensemble mortier-pilon doit être assez dur pour écraser les poudres, et être cohésif, de sorte que le petit peu de mortier ou du pilon n'entre pas mélangé avec les poudres écrasées. Donc dans la fabrication de mortiers, nous choisissons des matériaux doux et non poreux qui n'absorbent pas ou n'emprisonnent la poudre à broyer.

Au début nous avons utilisé un mortier en verre, au cours des expériences : le fond du mortier se retrouvait strié et sur la tête du pilon restait des résidus de poudre qui pouvaient contaminer d'autres opérations de synthèse. Par la suite, nous avons acquis un mortier en agate.

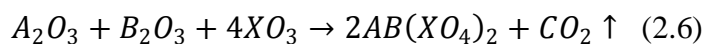
L'agate est une pierre fine, c'est un dioxyde de silicium. Les agates sont une variété de quartz microcristallin caractérisé par sa finesse de grain et de la luminosité de la couleur. En raison de sa dureté et sa capacité à résister aux acides, l'agate est utilisée pour fabriquer des mortiers et des pilons pour broyer et mélanger les produits chimiques.

2.8.3. Balance:

Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type de Sartorius Basic à 4 décimales pour les pesées.

2.8.4. Produits chimiques utilisés:

Les produits de base utilisés, tableau 1, sont des oxydes de métaux, sous forme de poudres de pureté acceptable. Ces composés inorganiques sont mélangés dans des rapports stœchiométriques, selon l'équation :



A_2O_3 et B_2O_3 sont des oxydes métalliques où B est un atome alcalin. XO_3 est un ion tungstate ou molybdate, suivant que X est remplacé par du tungstène W, ou du molybdène Mo.

Les produits chimiques utilisés pour nos différentes synthèses, sont représentés, dans le tableau 2.1

Désignation	Formule	Marque	Pureté %
Tungstène (VI)	WO_3	ALDRICH	99.5
Molybdène (VI) oxyde	MoO_3	SIGMA	99.5
Carbonate Lithium	Li_2CO_3	Alfa Aeser	99.998
Carbonate de potassium	K_2CO_3	Riedel-de Haën	99
Bismuth (III) oxyde	Bi_2O_3	ALDRICH	99.9
Indium (III) oxyde	In_2O_3	CERAC	99.99
Erbium oxyde (III)	Er_2O_3	ALDRICH	99.9
Lanthane (III) oxyde	La_2O_3	SIGMA-ALDRICH	99.9
Thulium (III) oxyde	Tm_2O_3	ALDRICH	99.99

Tableau 2.1 : Produits utilisés au laboratoire

2.9. Réalisation de la synthèse :

Le travail commence par une pesée précise à quatre décimales. Une attention particulière devra être portée à cette opération pour d'une part ne pas contaminer les produits et d'autre part respecter la précision de la mesure.

Le mélange ainsi réalisé est mis dans un mortier puis broyé finement. Le broyage des poudres conduit à la formation d'une solution solide, que nous versons dans un creuset. Après chaque étape nous pesons le contenu du creuset ou le creuset taré. Le creuset est placé dans le four.

2.9.1 Calcul des masses des produits :

Pour calculer les masses de produits de base pour la synthèse nous avons utilisé le logiciel Excell. A partir de l'équation (2.6) nous calculons la masse de produit final à synthétiser. Pour une masse de 10g de produit $AB(XO_4)_2$ en poudre, nous calculons sa masse molaire puis par une règle de trois nous calculons les masses des poudres d' A_2O_3 , de B_2O_3 et de XO_3 . Après cette opération, le mélange ainsi réalisé, est mis dans un mortier puis broyé finement.



Figure 2.12. Mortier contenant poudres



Figure 2.13. Solution solide

Le broyage des poudres, conduit à la formation d'une solution solide $AB(XO_4)_2$, que nous versons dans un creuset. Après chaque étape, nous pesons le contenu du creuset, ou le creuset taré. Le creuset est placé dans l'enceinte du four.

2.9.2. Réglage du four :

Le réglage débute par la fixation de la température de commande, le palier au bout duquel la solution solide réagira. Nous devons chauffer progressivement en évitant de calciner la poudre. Pour cela nous avons opté pour une pente de chauffage lent de $120^{\circ}\text{C}/\text{heure}$, ce qui équivaut à $2^{\circ}/\text{mn}$. La valeur de la température du palier, qui dure plus d'une dizaine d'heures est fixée selon le matériau à synthétiser.

Le profil de température de la synthèse est représenté ci-dessous (figure 2.14). Le profil de température est un graphique qui correspond à la durée de passage au four du composé à synthétiser en fonction des différentes étapes de chauffage. Un chauffage progressif de la température ambiante à la température de commande voulue, que nous maintenons durant plusieurs heures. A la fin du palier, nous procédons à un refroidissement progressif. En fait nous éteignons le four et laissons refroidir par inertie, car le four ne possède qu'une seule commande de température.

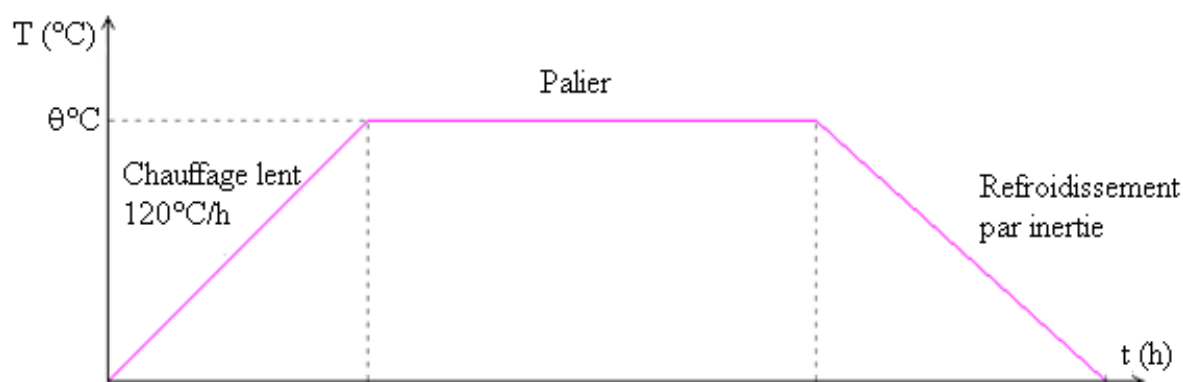


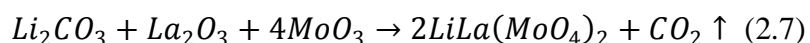
Figure 2.14 Profil de température du composé dans le four.

q heures de temps. Une fois le palier atteint, nous maintenons cette température durant 15 heures. Une fois la durée écoulée, nous éteignons le four et le produit refroidit par inertie.

2.10 Synthèse du double molybdate $LiLa_{(1-x)}Er_x(MoO_4)_2$:

D'autres synthèses ont été réalisées, à titre expérimental. Nous nous sommes par la suite intéressés à la synthèse d'une poudre à base de molybdate, d'oxyde de lithium et d'oxyde de lanthane, dopé à l'erbium à différents pourcentages $LiLa_{(1-x)}Er_x(MoO_4)_2$ dopé à l'erbium, Er. Sur la base de la littérature [8] nous avons pris une température de commande de 650°C avec une rampe de chauffage de $2^\circ\text{C}/\text{mn}$, ce qui correspond à $120^\circ\text{C}/\text{h}$. Dans toutes nos synthèses nous avons choisi une rampe de $120^\circ\text{C}/\text{h}$, car elle permet un chauffage lent : on évite la calcination et l'évaporation de certains oxydes.

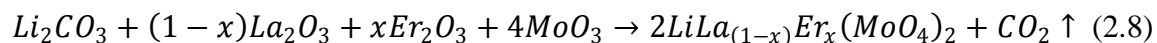
La synthèse du $LiLa(MoO_4)_2$ pur est une étape nécessaire pour aborder le dopage à différents pourcentages, le but donc était d'arriver à avoir la bonne phase. L'équation de la synthèse de la solution solide :



Le creuset chargé est maintenu, après que le four ait atteint la température de 650°C , durant 15h dans le four.

La deuxième série de synthèses, a été de doper la poudre $LiLa(MoO_4)_2$ pure par de l'erbium à différents pourcentages : 0.5%, 2.5%, 5%, 7.5% et 10%. La synthèse s'est déroulée suivant le même principe que pour le composé pur.

L'équation de la réaction :



Pour la synthèse de la poudre $LiLa_xEr_{(1-x)}(MoO_4)_2$, nous avons pris une température de 700°C . Le résultat obtenu, est une poudre de consistance fine. Sa couleur est influencée par la couleur rose de l'erbium. Plus la concentration diminue plus la couleur rose se rapproche du blanc.

Les poudres Li_2CO_3 , In_2O_3 , Tm_2O_3 et WO_3 sont pesées dans les rapports stœchiométriques, suivant le tableau 2.2 ci-dessous :

Composé	Li_2CO_3	La_2O_3	MO_3	Er_2O_3
$LiLa(MoO_4)_2$	0,793g	3,498g	6,181g	-
$LiLa_{0,995}Er_{0,005}(MoO_4)_2$	0,804g	3,367g	6,263g	0,021g
$LiLa_{0,975}Er_{0,025}(MoO_4)_2$	0,792g	6,405g	6,178g	0,103g
$LiLa_{0,95}Er_{0,05}(MoO_4)_2$	0,791g	3,313g	6,163g	0,205g
$LiLa_{0,925}Er_{0,075}(MoO_4)_2$	0,790g	3,221g	6,153g	0,307g
$LiLa_{0,9}Er_{0,1}(MoO_4)_2$	0,780g	3,129g	6,144g	0,408g

Tableau 2.2 Quantité de poudre de base pour 10g de composé

Nous mettons le mélange dans un mortier, puis nous moulons finement cette poudre jusqu'à homogénéisation du contenu.

Nous versons le contenu du mortier dans un creuset que nous pesons. Nous plaçons ensuite le creuset dans le four, après avoir réglé les consignes :

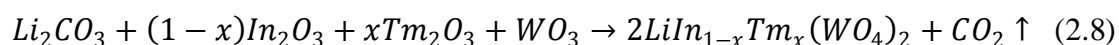
- Rampe : 120°C/h.
- Température de commande : 700°C.

La durée de traitement sera de 15heures. Ensuite nous arrêtons le four pour laisser refroidir lentement.

Nous retirons le creuset du four puis nous pesons. Nous déchaussons le contenu du creuset. Nous broyons dans le produit, puis nous passons à la caractérisation par rayons X pour vérifier avant tout que la phase a bien été obtenue.

2.11. Synthèse du double tungstate $LiIn_{(1-x)}Tm_x(WO_4)_2$:

Les poudres de doubles tungstates de formule $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$, où x est la concentration molaire des ions Tm^{3+} , ont été préparées par réaction à l'état solide avec $x=0, 0.005, 0.01, 0.05$ et 0.10 . La réaction à haute température menant à la synthèse de ce type de composé s'écrit :



Nous avons utilisé des produits de base sous forme de poudre de haute pureté : Li_2CO_3 (Alpha Aesar, 99.998%), In_2O_3 (Cerac, 99.99%), WO_3 (Ventron, 99.7%), et Tm_2O_3 (Aldrich Chemical Cie, 99.99%). Les quantités stœchiométriques de ces produits ont été soigneusement pesées au moyen d'une balance Mettler Toledo PR 2003, en prenant bien soin de ne pas contaminer les produits au cours du pesage.

Les poudres Li_2CO_3 , In_2O_3 , Tm_2O_3 et WO_3 sont pesées dans les rapports stœchiométriques, suivant le tableau 2.3 ci-dessous :

Composé	$LiIn(WO_4)_2$	$LiIn_{0.995}Tm_{0.005}(WO_4)_2$	$LiIn_{0.99}Tm_{0.01}(WO_4)_2$	$LiIn_{0.95}Tm_{0.05}(WO_4)_2$
Li_2CO_3	0,5984g	0,5981g	0,5978g	0,5957g
In_2O_3	2,2482g	2,2360g	2,2238g	2,1265g
WO_3	7,5098g	7,5065g	7,5032g	7,4770g
Tm_2O_3	-	0,0156g	0,0312g	0,1556g

Tableau 2.3 Quantité de poudre de base pour 10g de composé

Les poudres sont ensuite broyées dans un mortier en agate puis placées dans un creuset en platine. Pour chaque opération nous pesons systématiquement le creuset avec son contenant afin de le comparer avec le poids après réaction. Les creusets sont ensuite placés à l'intérieur d'un four à résistance électrique en prenant le soin de vérifier qu'il est placé au centre de la zone de chauffe. Un thermocouple type K est inséré au voisinage du creuset et relié à un lecteur à affichage numérique.

Les fours utilisés sont munis de régulateurs de température Eurotherm 808 permettant des consignes en température à plusieurs segments avec une précision de $\pm 1^\circ$.

La procédure de synthèse a été réalisée en deux étapes. La première étape se déroule comme suit :

- Rampe : 100°C par heure.
- Palier : T = 700°C, durée : 15 heures.
- Refroidissement : lent

Les produits sont ensuite broyés une deuxième fois, pesés (avec le creuset) puis remis dans le four en suivant la procédure suivante :

- Rampe : 100°C par heure.
- Palier : T = 950°C, durée : 15 heures.
- Refroidissement : lent

CHAPITRE 3

PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES DES COMPOSES

3.1. Introduction :

La caractérisation par les techniques expérimentales appropriées, est une étape essentielle de l'expérience, car elle nous permet de vérifier que nous avons abouti au résultat escompté c'est-à-dire le produit désiré. La première technique de caractérisation consiste à vérifier que la solution solide a bien abouti à la phase désirée des deux matériaux $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ et $La_{(1-x)}Er_x(MoO_4)_2$. Pour cela nous avons commencé par l'étude thermique du composé $LiIn(WO_4)_2$, nous sommes passé par la suite à l'étude des spectres de diffraction de rayons X, les données obtenues sont traitées pour déterminer la structure cristallographique, en utilisant le logiciel FULLPROF.

3.2. Etude thermique du composé $LiIn(WO_4)_2$

Sur la figure 3.1 nous avons enregistré la courbe ATD du composé $LiIn(WO_4)_2$ non dopé que nous avons synthétisé. Nous avons trouvé une température de début de fusion valant $T_D = 1063^\circ\text{C}$ et une température de fin de fusion $T_F = 1093^\circ\text{C}$. D'autres références indiquent un début de fusion vers 1100°C et même 1120°C .

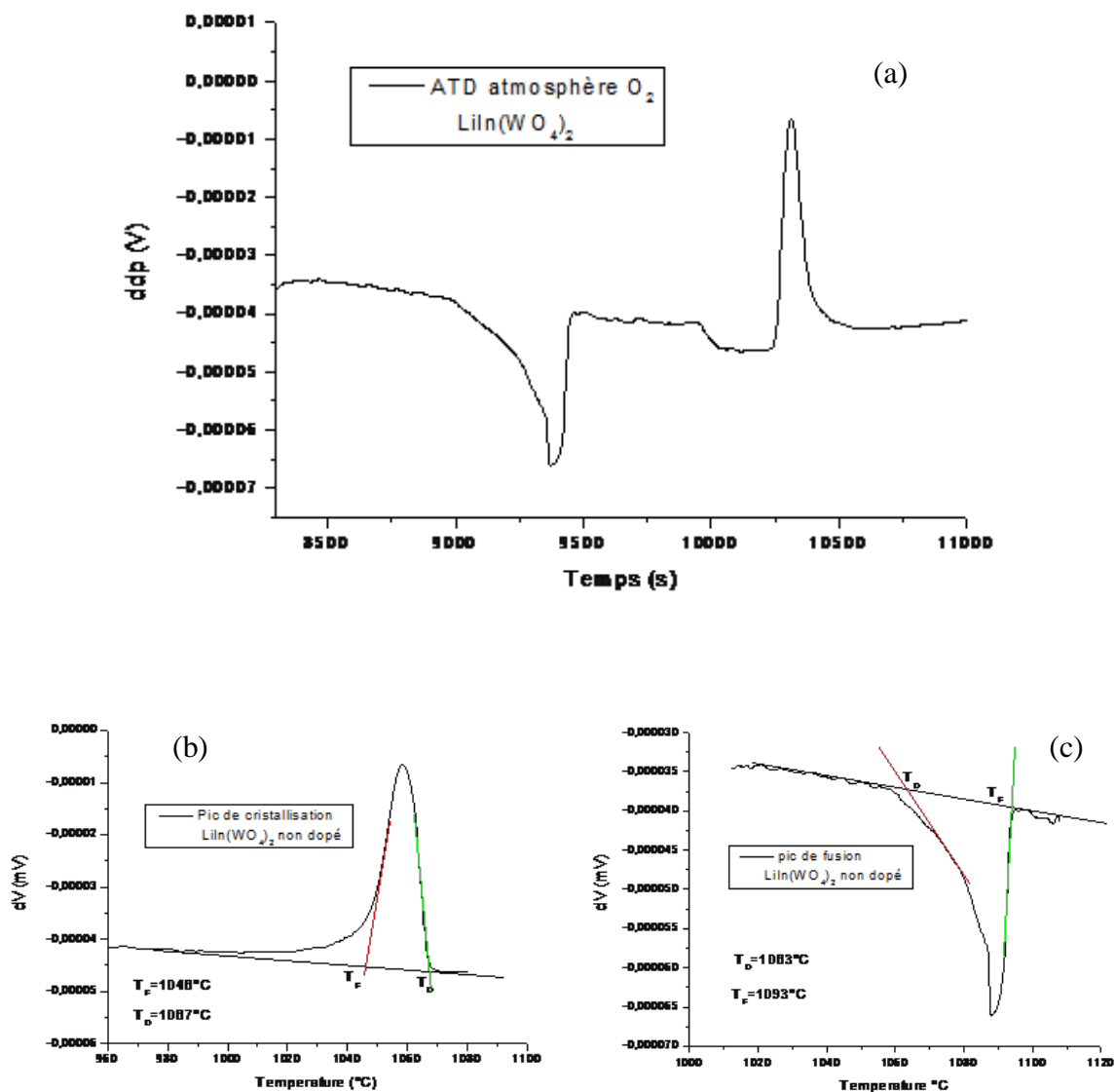


Figure 3.1. Analyse thermique différentielle du composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$: (a) cycle complet en fonction du temps, (b) pic de fusion, (c) pic de cristallisation

Nous avons attribué cette différence au type d'appareils utilisé pour la mesure. Nous présentons les données de la mesure effectuée sur un appareil de type calorimètre :

Identification : 'Mesure'

Type de mesure : 'Calorimétrie'

Composé : 'LiInW2O8 m= 98.61 mg oxygène'

Référence : 'Nulle'

Atmosphère : 'flux O2'

Masse du produit (mg) = 98.61

Masse molaire analyse (g/mole) = 1

Durée en Heures = 20

Ecart de temps entre chaque point d'acquisition (sec) = 3

Ecart de temps entre chaque point de contrôle (sec) = 1e+006

23218 points de mesure avec pour chacun 5 valeurs:

1: Temps(sec)

2: dV(V)

3: T°(°C)

4: dVpur(V)

5: T°pure(°C)

6: T° corrigée (°C)

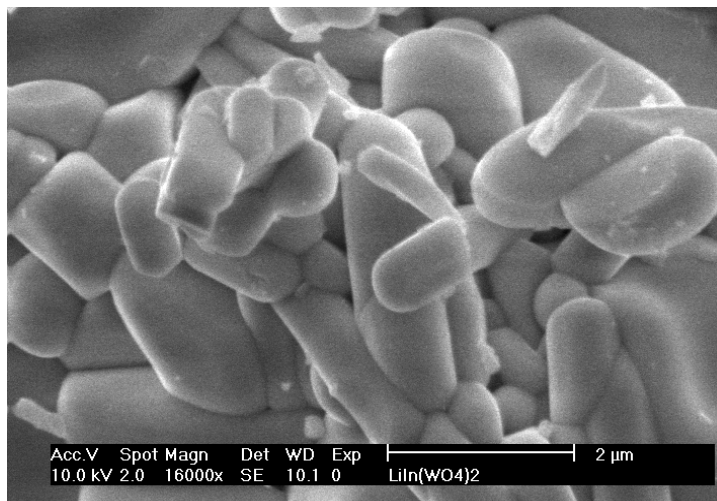


Figure 3.2. Micrographie par MEB des poudres $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x = 0.5\%$)

La photographie sur la figure 3.2 montre la morphologie des poudres synthétisées LiInW non dopées. On peut voir que les différentes cristallites obtenues ont une taille plus ou moins homogène et une forme plutôt régulière.

3.3. Diffraction par les rayons X :

3.3.1 Composé $\text{LiIn}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$:

Après les avoir pesés, les produits sont ensuite analysés aux rayons X. On prélève un échantillon de chaque produit qu'on étale sur un support en aluminium qui servira de porte échantillon pour le diffractomètre à rayon X Philips PW 1820 (radiation du cuivre $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$, $2\theta = 5\text{-}85^\circ$). Les phases obtenues ont été identifiées grâce au programme EVA de Brucker au moyen duquel les pics d'intensité sont comparés à une base de données de spectres X de matériaux inorganiques (figures 3.3 à 3.7).

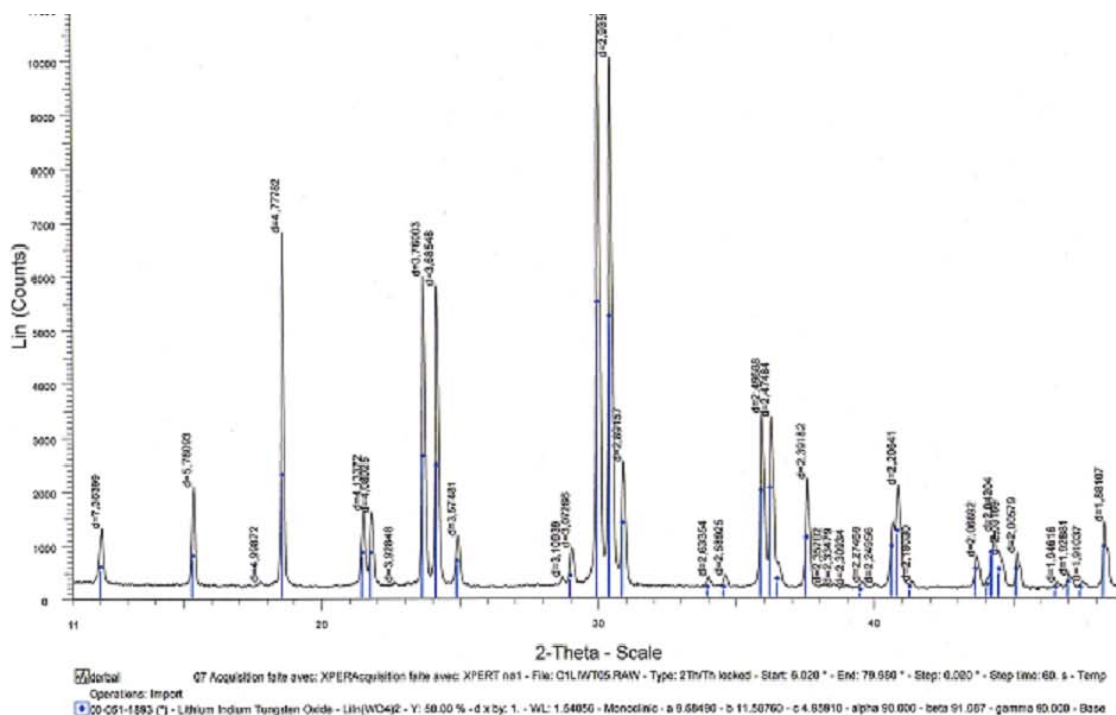


Figure 3.3. Spectre X du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=0.005$

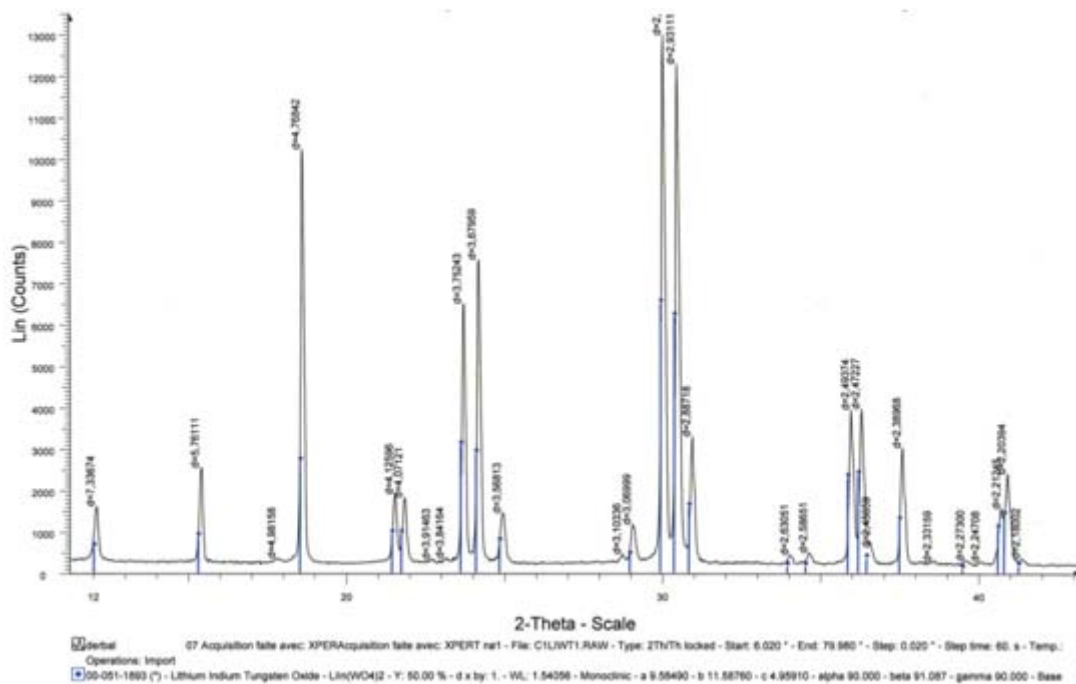


Figure 3.4. Spectre X du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour, $x=0.01$

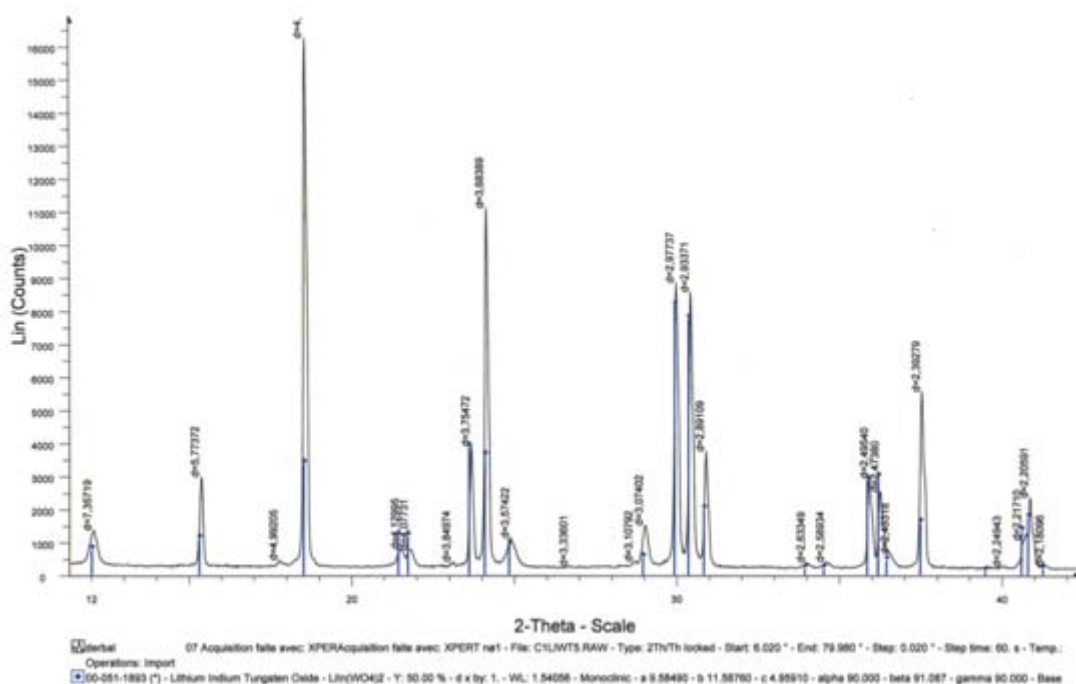


Figure 3.5. Spectre X du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour, $x=0.05$

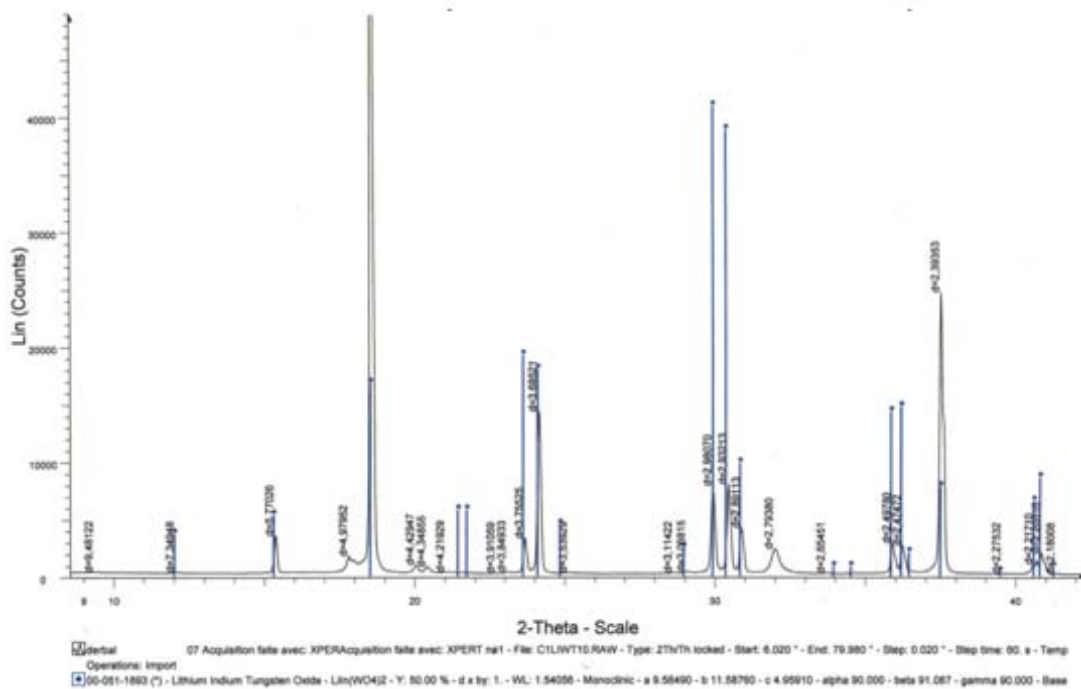


Figure 3.6. Spectre X du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour, $x=0.10$

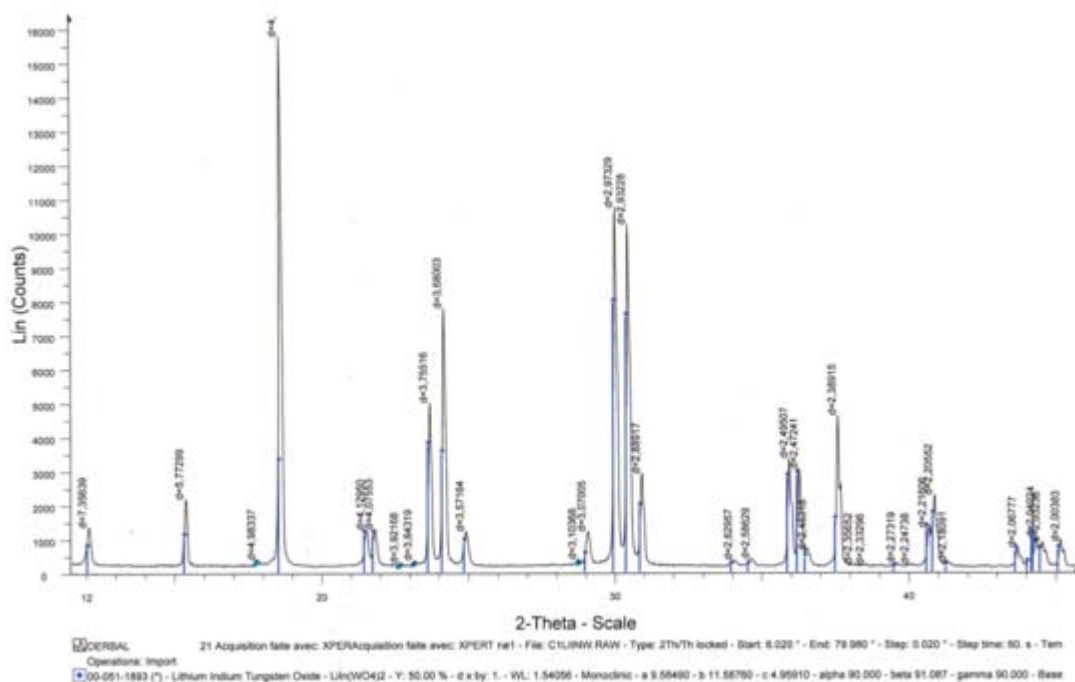


Figure 3.7. Spectre X du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=0$.

Nous avons étudiés les différents spectres du composé $\text{LiInW} : \text{Tm}^{3+}$ en notant, qu'en plus des pics de Bragg identifiant la structure cristalline, nous avons relevé la présence d'autres pics ne coïncidant pas avec ceux de notre composé. Ces pics sont en fait des pics parasites dus au dépôt du tungstène émanant du filament du tube à rayon X. En effet, il arrive que des atomes de tungstène soient arrachés du filament et déposés sur la cible en cuivre du tube, ce qui, par bombardement électronique, engendre une émission de raies caractéristiques du tungstène qui, à leur tour participe à la diffraction X de notre composé. Nous avons pu ainsi à identifier ces pics (en utilisant le programme PCPDF-WIN) en les comparant aux raies du tungstène. Ces pics sont indiqués sur les spectres par les flèches rouges.

Le spectre enregistré sur le composé LiInW dopé à 10% en ions thulium montre d'autres pics supplémentaires (autres que ceux du tungstène et des pics de la structure de la matrice) indiqués par des flèches vertes. Nous avons attribué ces pics à l'effet de concentration en ions Tm^{3+} ; en effet la forte présence des ions thulium a probablement engendré une modification dans la structure de la matrice.

Les figures 3.3 à 3.7 représentent les enregistrements du spectre de rayons X des échantillons de poudre : de $\text{LiIn}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$. Les données collectées lors de la diffraction par rayons X dans un fichier de format *.dat sont utilisées pour être traitées par le logiciel FullProf.

Le logiciel FullProf a été développé principalement par Rietveld analysis pour affiner les données recueillies par DRX. Ce logiciel permet essentiellement de rechercher le groupe d'espace le plus probable d'un composé. Deux versions du code source existent : la première écrite en fortran 77 (F77), le second code source FullProf.9x/2k écrit en fortran 95 (F95).

Le logiciel WinPlotr.exe utilisant FullProf comme outil d'affinement en plus d'autres options, est un logiciel libre. Il a été téléchargé du site du CDIFX UMR6226 Rennes/ILL Grenoble.

Winplotr utilise le fichier de données *.dat pour tracer le spectre de rayons X du composé, à partir duquel nous définirons un certains nombre de paramètres : $\text{wdt}=\Delta^2$, Y_{\min} intersection du premier pic avec l'axe des ordonnées et paramètres de mailles de la cellule élémentaire entre autres, la figure 3.4 représente un exemple de détermination

graphique des paramètres à injecter dans un fichier comportant des données relatives au composé étudié à partir duquel FullProf devra affiner les paramètres de mailles.

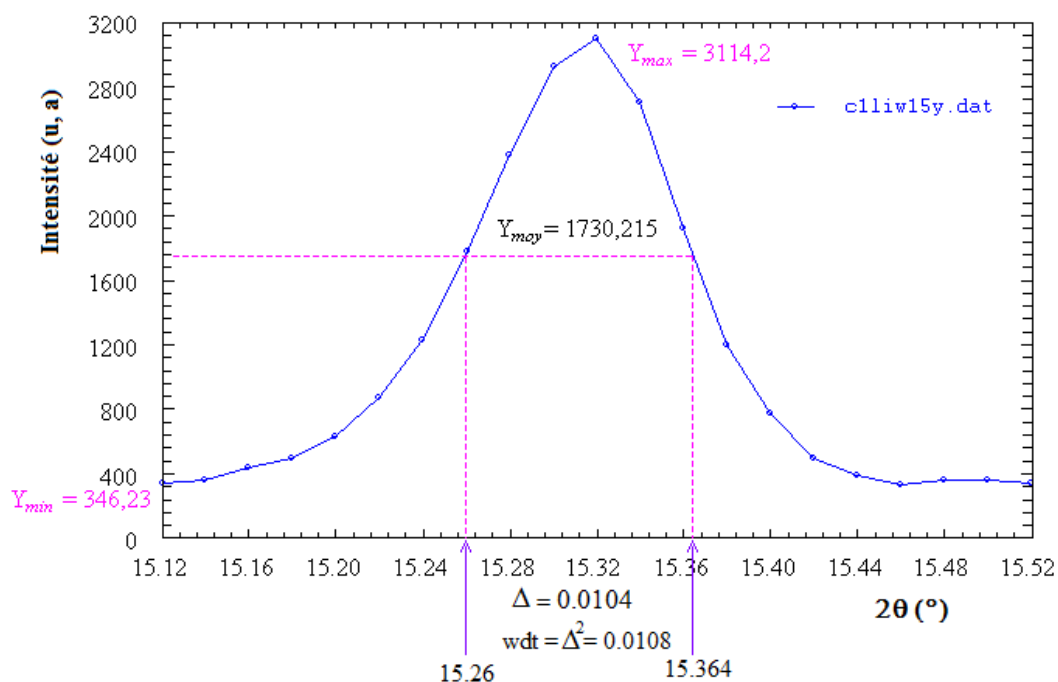


Figure 3.8 Exemple de détermination de paramètres.

Un exemple de résultat de traitement par FullProf est donné ci-dessous. Là nous voyons que la convergence est atteinte.

```
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      4
=> R-Factors:  16.6    24.6    Chi2:  31.6    DW-Stat.:  0.1543    Patt#:  1
=> Expected :           4.38
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:          1
=> Rp: 27.6    Rwp: 34.7    Rexp:  6.17                      Chi2:  31.6
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.):  42.54
=> -----> Pattern#  1
=> Phase:  1
=> Bragg R-factor:  0.1928
=> RF-factor      :  0.2735
=> Normal end, final calculations and writing...

=>          CPU Time:    1.983 seconds
=>          0.033 minutes

=> END   Date:05/01/2008   Time => 18:45:28.107
```

Figure 3.9 Résultat affiché par FullProf après convergence.

Les calculs utilisant le logiciel FullProf, pour les dopages en Tm^{3+} , ont donnés les paramètres de maille a , b , c suivants :

Tm at. (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0	9.580	11.590	4.956	91.078
0.5	9.579	11.581	4.955	91.120
1	9.585	11.584	4.957	91.128
5	9.587	11.582	4.956	91.135

Tableau 3.1. Paramètres de maille affinée par FullProf, dopage Tm^{3+} ($x=0, 0.5, 1$ et 5 %).

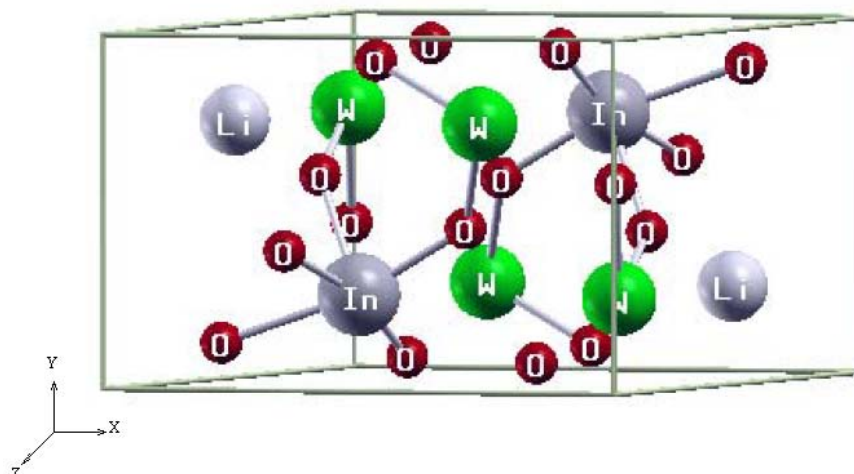


Figure 3.10. Structure Cristalline du $LiIn(WO_4)_2$

Le composé $LiIn(WO_4)_2$ se cristallise dans système monoclinique isostructurale au wolframite $LiFe(WO_4)$, avec le groupe d'espace $C2/c$ (C_{2h}^6) et $Z=4$. Les deux ions Li^+ et In^{3+} , occupent des positions non équivalentes sur les deux axes 2 et 2_1 respectivement. Le cristal est bâti autour des octaèdres, constitués des ions $(WO_6)^{6-}$ connectés les uns aux autres, par l'intermédiaire de ponts formés par des chaînes en zigzag de $(WO_4)^{2-}$ le long de la direction c . Les atomes de lithium et de l'indium occupent les sites octaédriques et constituent des chaînes de $(LiO_4)^7$ dans la direction a et $(InO_4)^{5-}$ dans la direction b [2.4].

Sur les figures 3.11 à 3.14 suivantes, nous présentons les spectres expérimentaux affinés au moyen du programme WinPLOTTR-2006, développé par les laboratoires LLB-Saclay et LCSIM-Rennes, grâce auquel nous avons pu calculer les paramètres cristallins de notre structure. Sur chaque spectre figurent les courbes expérimentales (Y_{obs}), les courbes théoriques (Y_{calc}), la différence entre les deux types de courbes ($Y_{obs} - Y_{calc}$) et enfin les pics de Bragg devant correspondre aux pics expérimentaux.

Les paramètres du réseau cristallin ont été affinés au moyen du programme Win PLOTTR-2006. Nous avons calculé ces paramètres pour la structure monoclinique de groupe d'espace $C/2c$ et en choisissant les paramètres du programmes, au nombre de 17, optimisant au mieux les résultats.

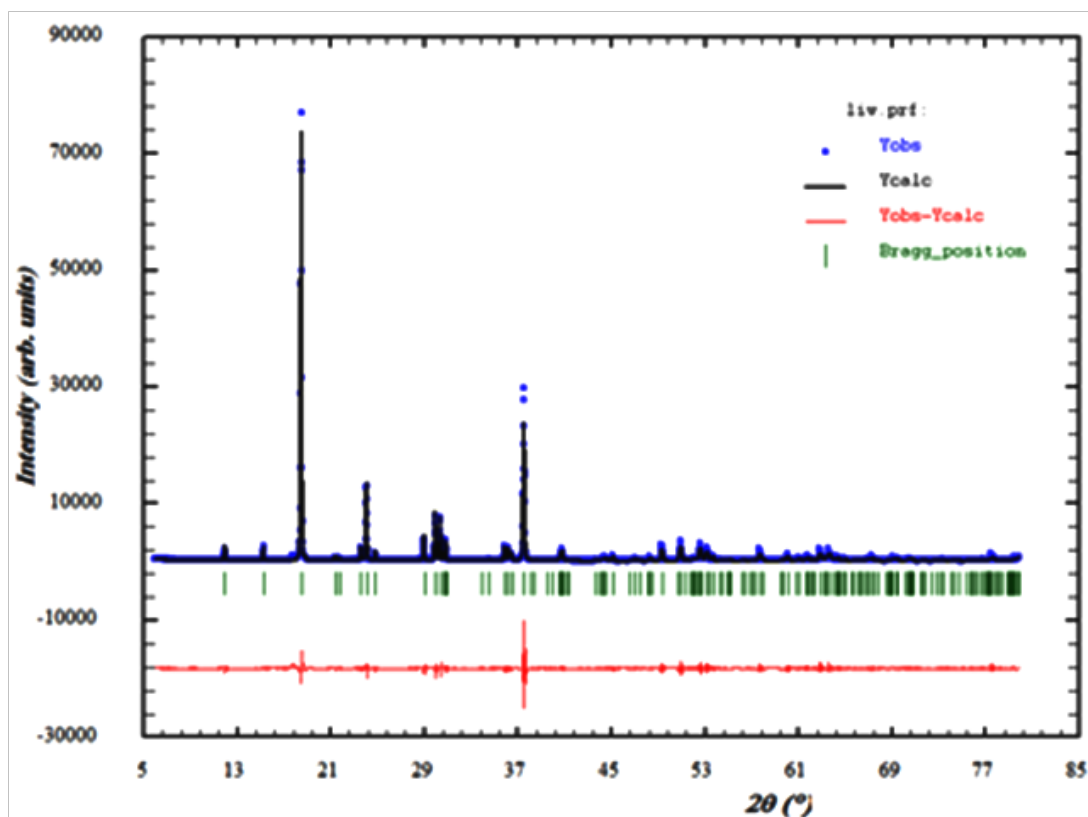


Figure 3.11. Spectre X du composé LiInW, non dopé

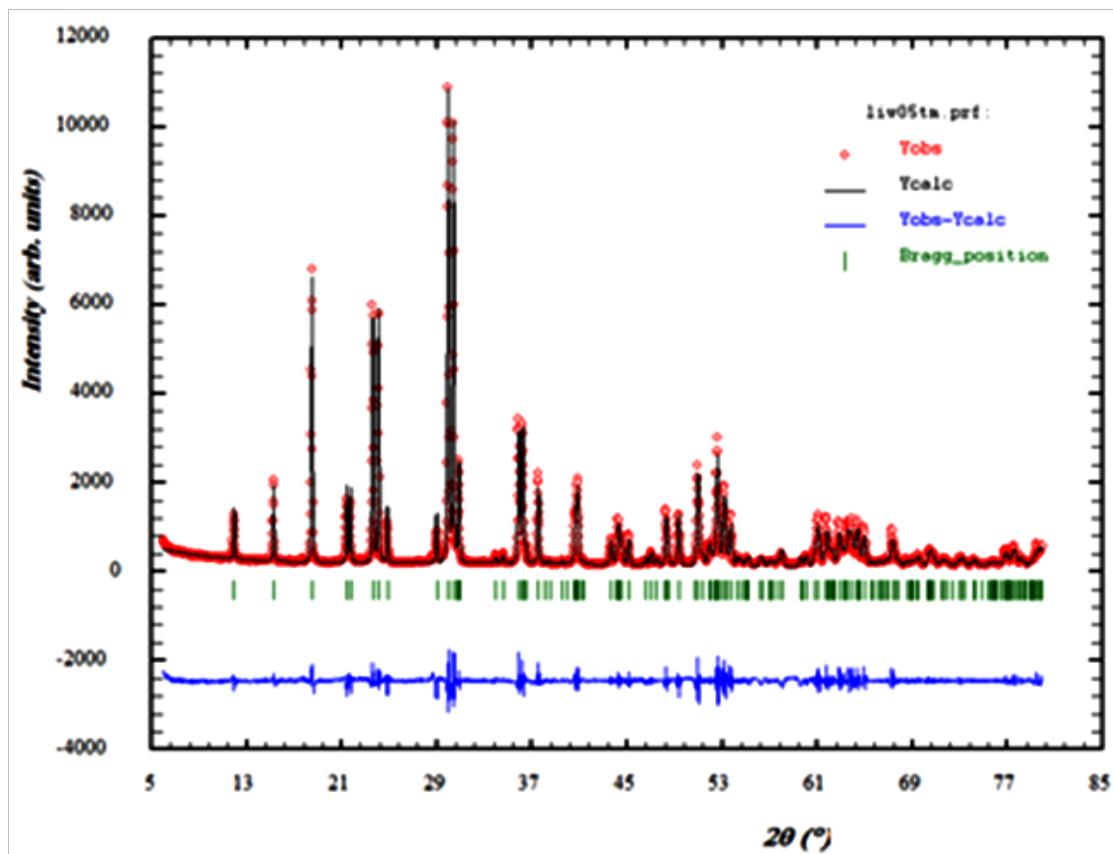


Figure 3.12. Spectre X du composé LiInW, 0.5 % Tm (C2c W4).

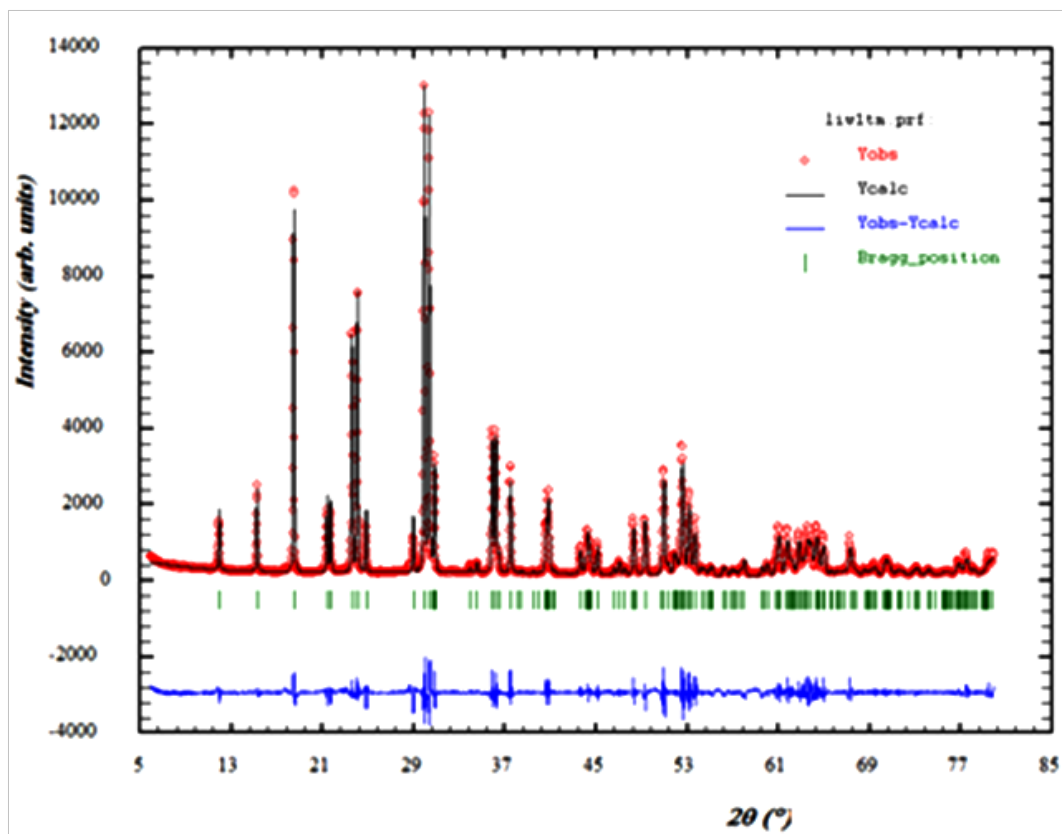


Figure 3.13. Spectre X du composé LiInW, 1 % Tm (C2c W4).

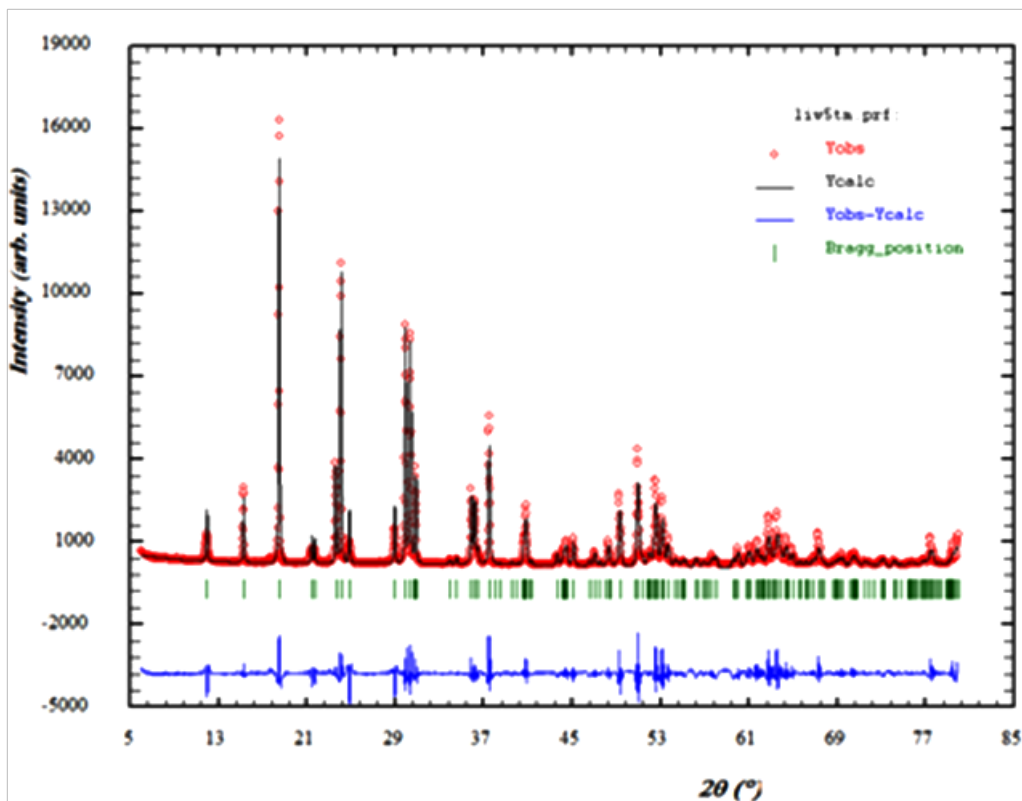


Figure 3.14. Spectre X du composé LiInW, 5 % Tm (C2c W4).

Les calculs des paramètres ont tous été faits en prenant comme groupe d'espace pour la structure le groupe C 2/c tout en faisant varier les autres paramètres du programme WinPLOTR-2006 comme les valeurs du paramètre wdt, en lui affectant des valeurs comprises entre 4 et 16, et ne gardant que le jeu qui abaisse au maximum le chi2.

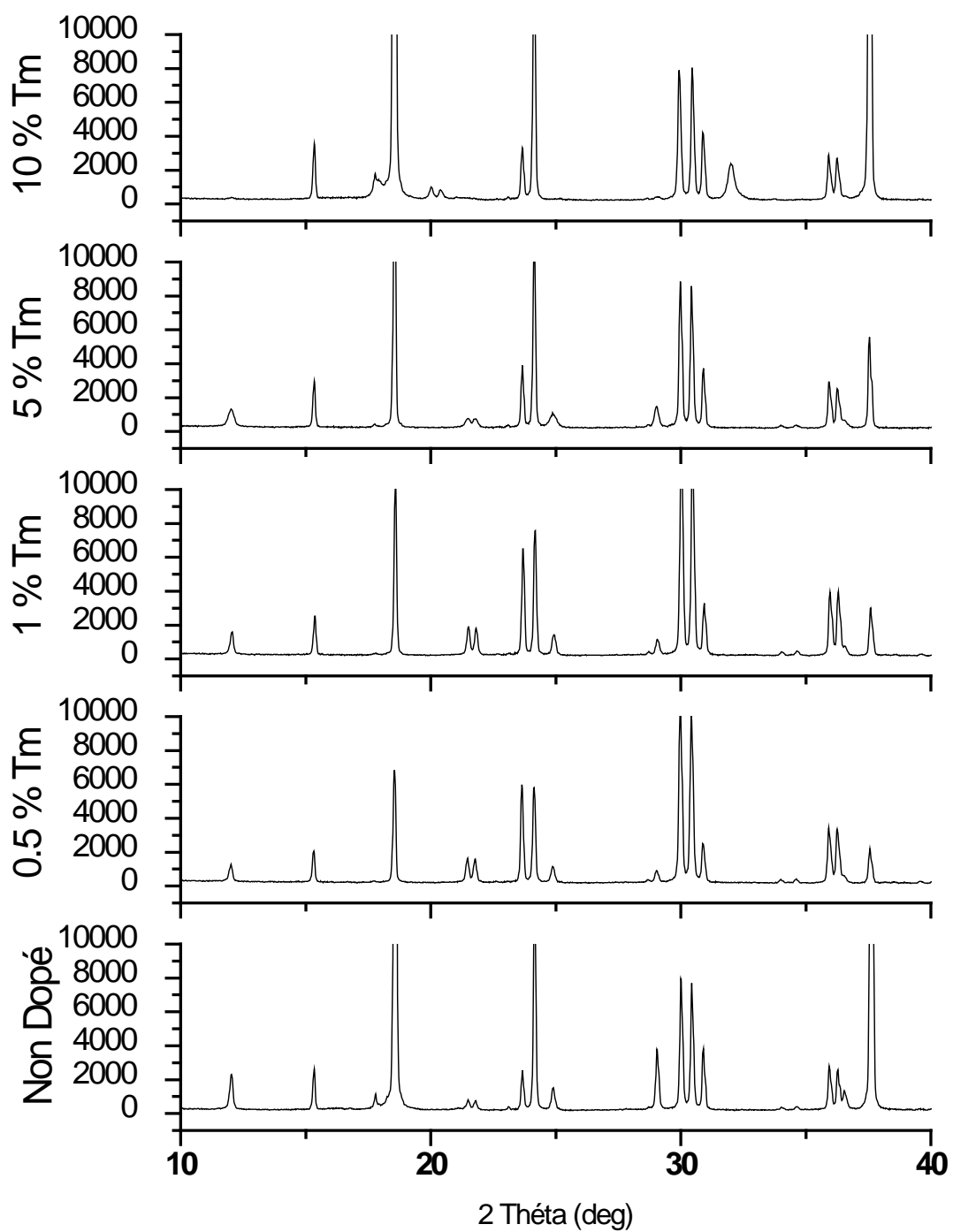


Figure 3.15. Spectres X des composés $\text{LIW}:\text{Tm}^{3+}$
(tracés par Origin-Lab 2007).

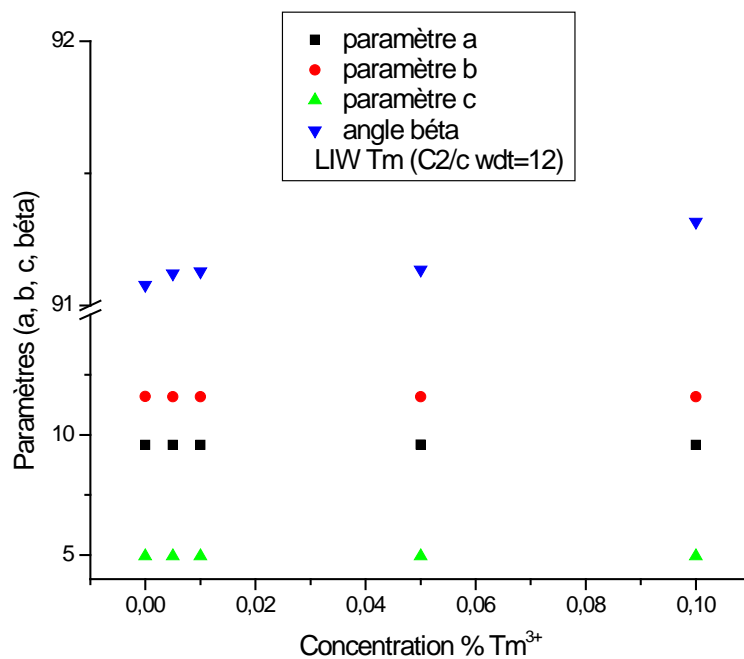


Figure 3.16. Paramètres du composé $\text{LiInW}:\text{Tm}^{3+}$. Affinement de la structure (groupe d'espace C 2/c pour toutes les concentrations).

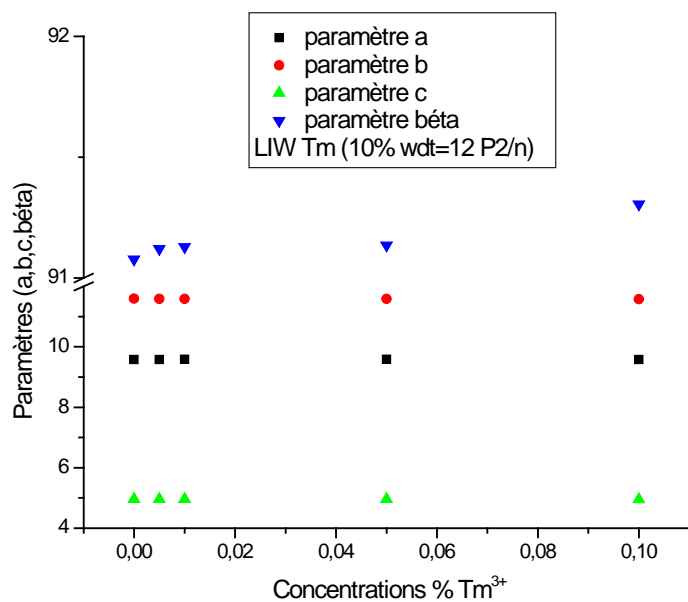


Figure 3.17 Paramètres du composé $\text{LiInW}:\text{Tm}^{3+}$. Affinement de la structure avec le groupe d'espace P2/n pour la concentration 10% Tm^{3+} .

Nous avons représenté, respectivement, sur les figures 3.17 et 3.18 les paramètres structuraux calculés pour le groupe d'espace C 2/c pour l'ensemble des concentrations puis pour le groupe d'espace C 2/c pour 0.5, 1 et 5 % Tm^{3+} et le groupe d'espace P 2/c pour 10% Tm^{3+} .

Nous avons affiné la structure du composé LiInW dopé à 10% thulium pour le groupe d'espace P 2/c et l'avons représenté sur la figure 3.11. Le groupe P 2/n ne possède pas de conditions d'extinctions sur les indices de Miller (hkl). Tous les jeux d'indices sont pris en compte, tandis que pour le groupe d'espace C 2/c de la matrice $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ a pour conditions $h + k = 2n$ (n entier). Dans le cas des dopages à 0.5, 1 et 5 % en ions Tm^{3+} les indexations des pics de Bragg vérifient cette condition.

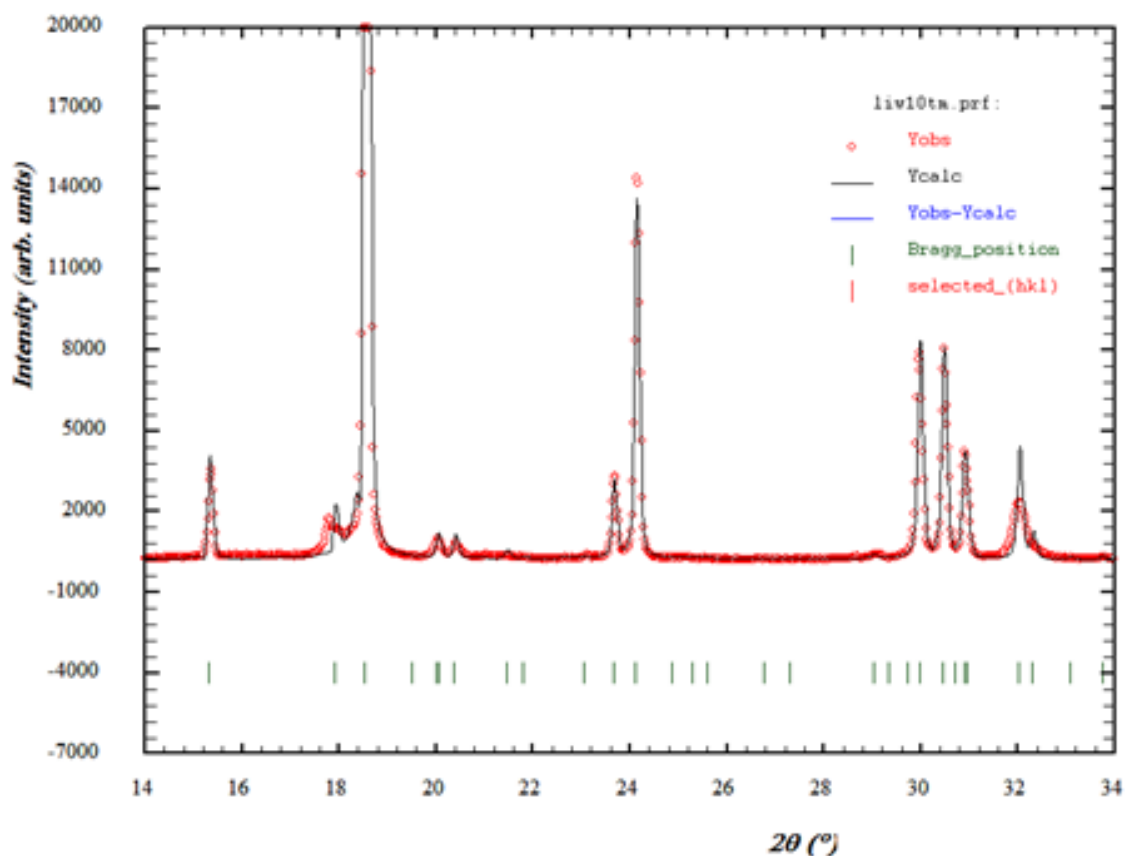


Figure 3.18. Affinement de la structure du composé LIW dopé 10% Tm avec le groupe d'espace P 2/n

3.3.2. Composé $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$:

La figure 3.12 représente le diffractogramme, obtenu par analyse aux rayons X du composé pur $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$, et de la matrice $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$ dopée à l'erbium, à différentes concentrations.

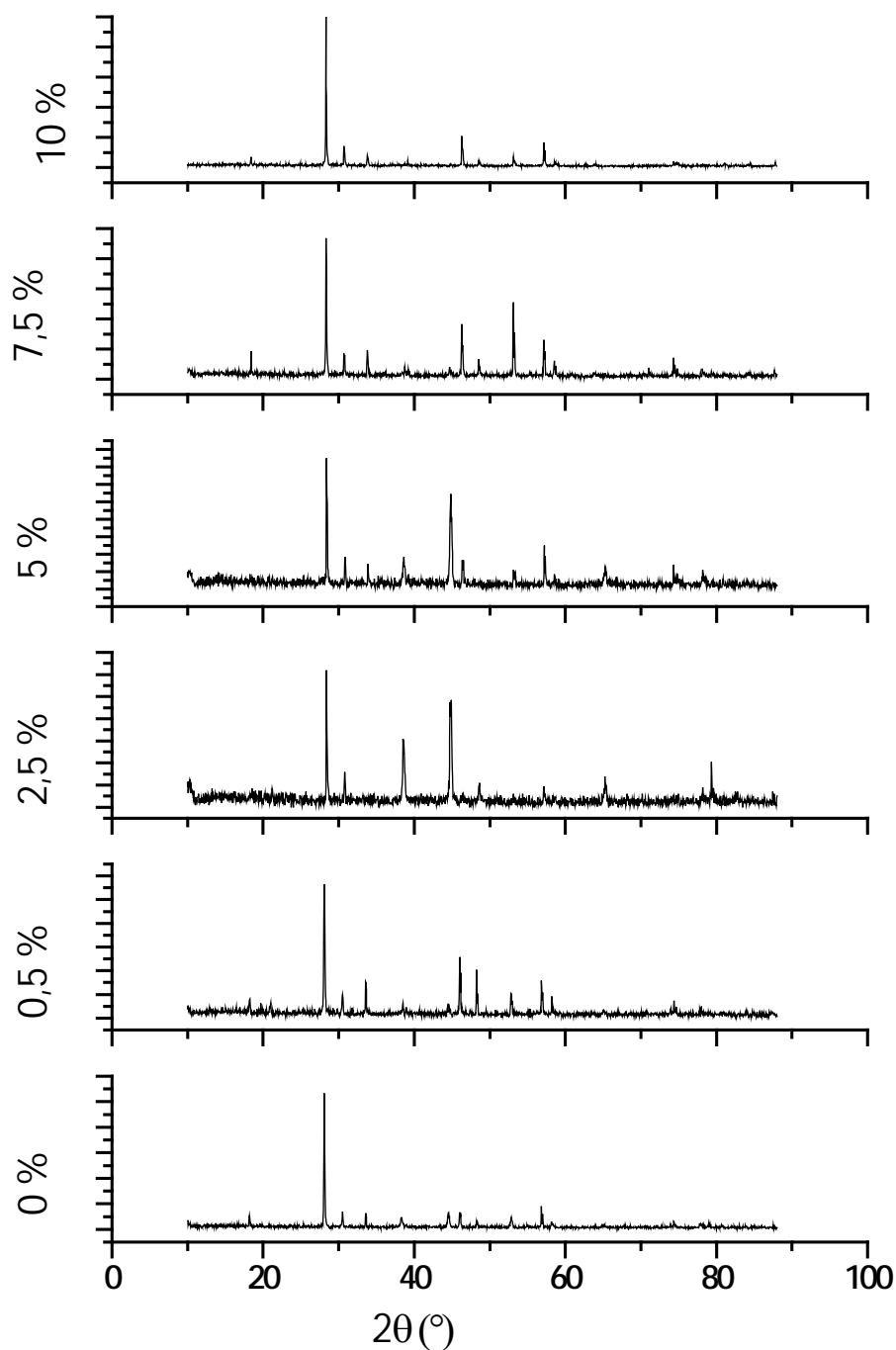


Figure 3.19. Spectres DRX $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$ (avec $x = 0, 0.5, 2.5, 5, 7.5$ et 10%)

Avec l'augmentation de la concentration de l'ion Er^{3+} , nous n'avons enregistré aucun changement ; que ce soit dans la position des pics, ou dans l'apparition de pics supplémentaire. Ceci, nous permet de dire que nous avons une seule phase pure.

Le composé $\text{LiLa Er}(\text{MoO}_4)_2$ cristallise dans le système tétragonal, avec le groupe d'espace I_{41}/a (C_{4h}^6) représenté par la figure 3.13. Ce système, est appartenir à la famille des scheelites. Les paramètres de la cellule élémentaire $a_0 = 5.2\text{\AA}$, $c_0 = 11.32\text{\AA}$.

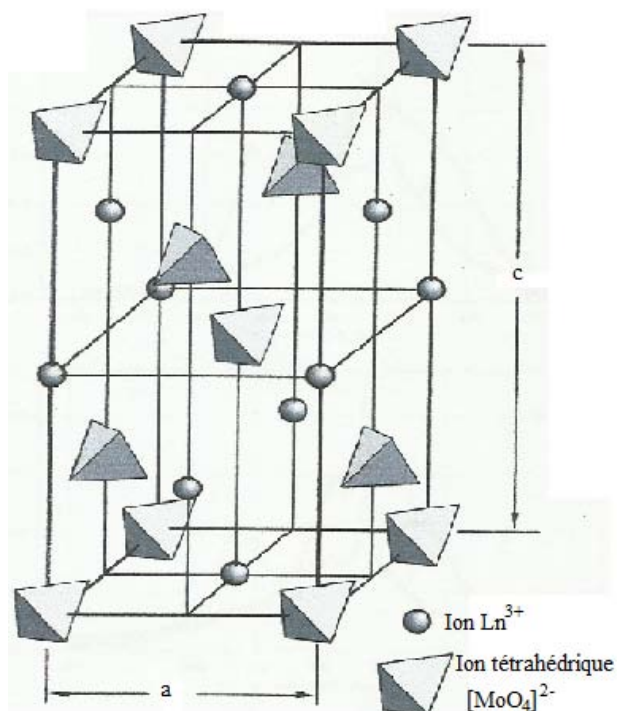


Figure 3.20 La structure en désordre double scheelite de type molybdates [26]

3.4 Spectres FTIR :

3.4.1 Composé $\text{LiIn}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$:

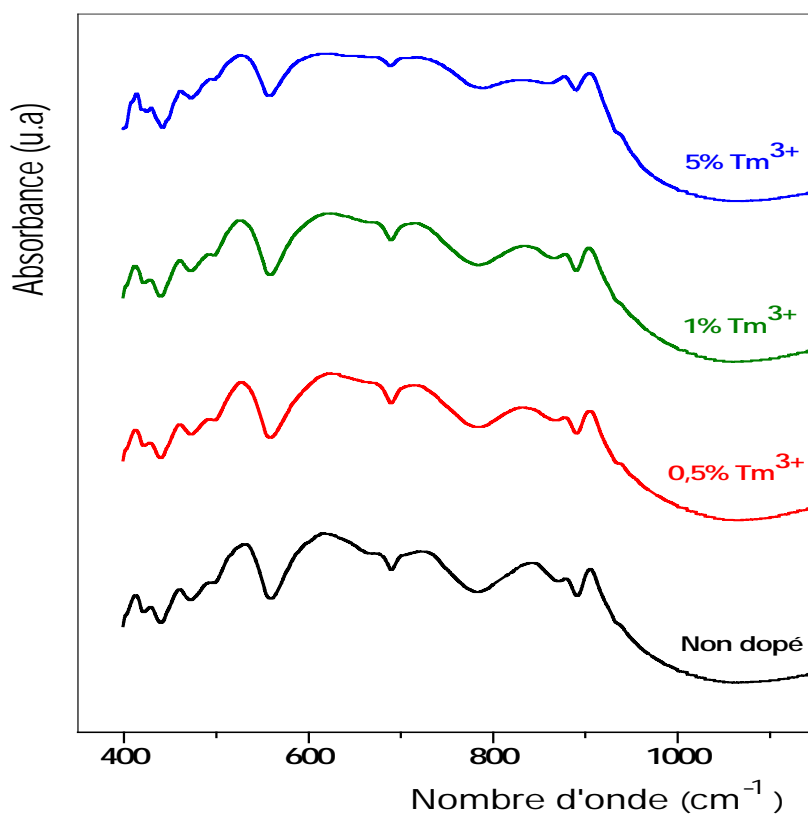


Figure 3.21 Spectre de $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ enregistré à température ambiante (concentrations Tm^{3+} $x = 0, 0.5, 1$ et 5%).

Les spectres FTIR obtenus permettent de vérifier que les bonnes phases ont été obtenues. Les spectres de la figure 3.14 présentent des bandes d'absorptions, principalement dans la bande 400 à 1100cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées aux modes de vibration des groupements WO_6 .

La figure 3.21 représente les spectres infrarouges des poudres $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour des dopages en Tm^{3+} des échantillons ($x = 0, 0.5, 1$ et 5%). Ces spectres présentent de larges bandes d'absorption, principalement dans la gamme $400\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.

Ces bandes sont attribuées au mode de vibration du groupement WO_6 . Les bandes de la région 940 à 750 cm^{-1} aux modes de vibration de type élongation (courtes) symétrique et asymétrique des liaisons W-O [27]. Un autre type d'élongation de type long prend part à la formation de ponts ($\text{W}_\text{O}^\text{O}\text{W}$) et est observé dans la région allant de 460 à 725 cm^{-1} [29]. Les vibrations W-O de types dits valence sont observées dans la région allant de 407 à 745 cm^{-1} . Ces attributions sont conformes aux travaux cités dans les références [27], [28], [29].

3.5. Absorption diffuse des tungstates et les molybdates :

3.5.1. Composé $\text{LiIn}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$:

Les spectres d'absorption diffuse, figure 3.22, de la poudre $\text{LiIn}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ à différentes concentrations est donné par la figure ci-dessous, enregistrés à température ambiante, dans le visible et le proche infrarouge.

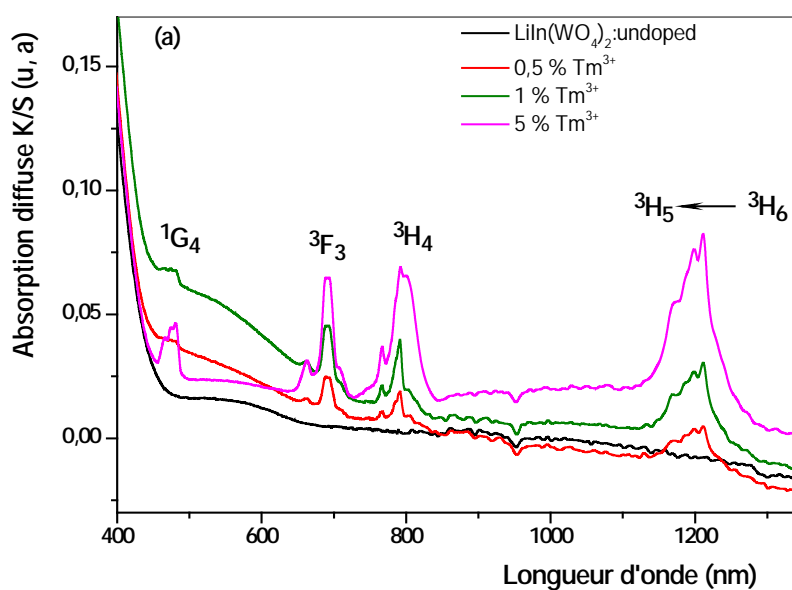


Figure 3.22 Spectre d'absorption diffuse $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ dans le visible (concentrations Tm^{3+} $x = 0, 0.5, 1$ et 5%).

Dans le visible, nous pouvons distinguer quatre groupes de pic à la configuration interne $4f^{12}-4f^{12}$ correspondant aux transitions d'absorption par Tm^{3+} de l'état fondamental 3H_6 aux états excités :

- 3H_5 a environ 1200nm.
- 3H_4 a environ 800nm.
- $^3F_3 - ^3F_2$ a environ 700nm.
- 1G_4 a environ 470nm.

L'intensité des pics croît avec l'augmentation de la concentration en ions Tm^{3+} .

La figure 3.23, ci-dessous représente le spectre d'absorption dans l'ultra violet. On observe une large bande entre 280nm et 345nm. Cette bande est attribuée au transfert de charge du groupement W-O. Cette bande est plus large que celle observée dans le visible et le proche infrarouge.

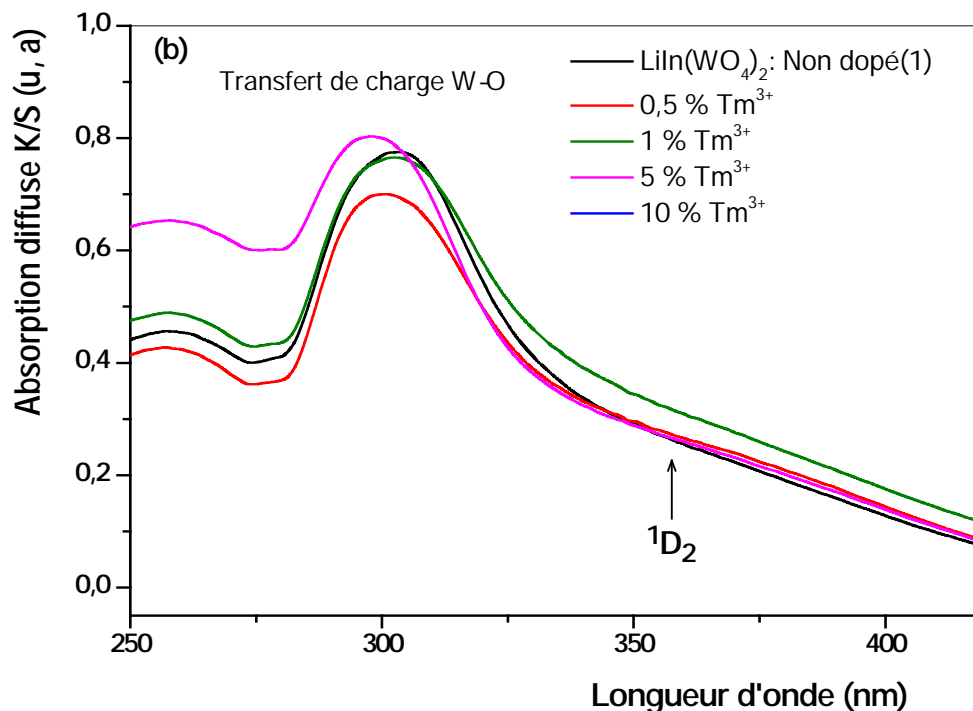


Figure 3.23 Absorption diffuse du spectre $Tm^{3+}:LiIn(WO_4)_2$ dans l'ultra violet.

Dans ces doubles tungstates, les transitions $F^{12} - F^{12}$ de Tm^{3+} sont observées et leur intensités augmente avec la concentration de l'activateur. La bande de transfert d'énergie O-W a été observée aussi ce qui peut montrer que l'atome Tm^{3+} c'est bien inséré dans la matrice.

3.5.2 Composé $LiLa_{(1-x)}Er_x(MoO_4)_2$:

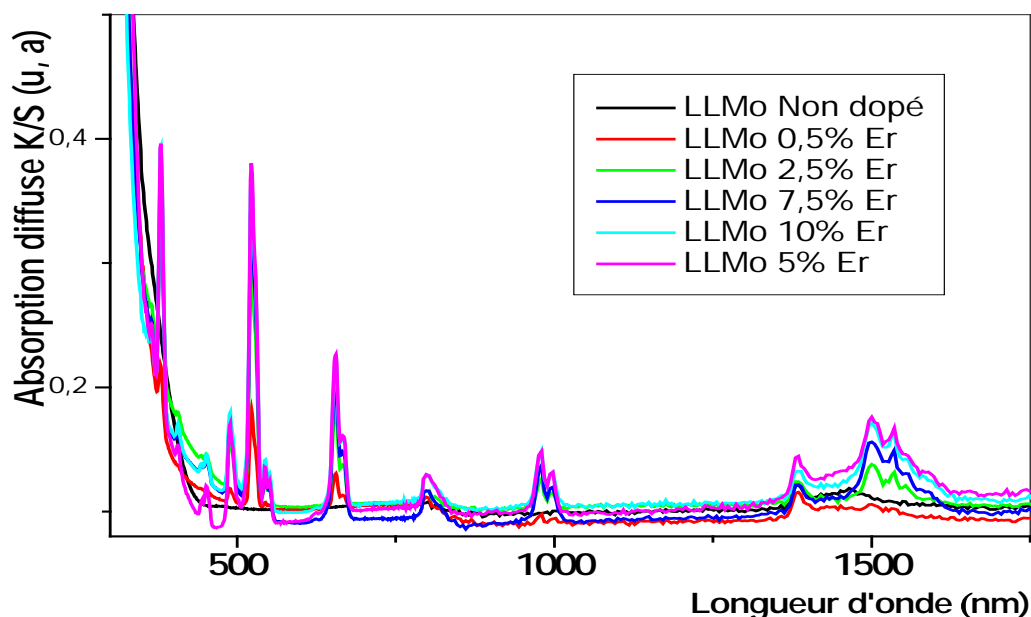


Figure 3.24. Absorption diffuse du spectre $LiLa(MoO_4)_2 : Er^{3+}$

La figure 3.24 représente le spectre d'absorption de la poudre synthétisée $LiLa(MoO_4)_2$ non dopée et dopée à différents pourcentage : 0.5%, 2.5%, 5%, 7.5% et 10%.

Ces spectres ont été réalisés à température ambiante avec des longueurs d'ondes allant de 300 à 800nm.

Conclusion :

Les pics d'absorption de l'erbium, Er^{3+} , sont localisés au tour des longueurs suivantes :

- 451nm correspondant à la transition : ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2} + {}^4F_{3/2}$
- 489nm correspondant à la transition : ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$
- 543nm correspondant à la transition : ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$
- 655nm correspondant à la transition : ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$

Ces pics correspondent donc aux transitions à partir de l'état fondamental aux états excités : ${}^4F_{5/2+}$, ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4S_{3/2}$.

3.6. Photoluminescence des tungstates :

Tous les spectres de luminescence ont été mesurés à température ambiante. La longueur d'onde de l'excitation est de 360 nm qui correspondent à la transition d'excitation ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$. La figure 3.25 représente le spectre d'émission de la poudre synthétisée $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ pour un dopage variant de 0%, 0.5%, 1% et 5% de Tm^{3+} . Pour les tungstates dopés Tm^{3+} , ces spectres constitués de deux pics situés dans le bleu. L'absence de ces deux pics pour l'échantillon non dopé ainsi que la position des pics, nous a conduits à conclure que ces derniers sont originaires de la transition intraconfigurationnelles ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ de la configuration $4f^{12}$ des ions Tm^{3+} . L'intensité de ces pics augmente pour un dopage qui augmente de 0.5% à 5%. [30]

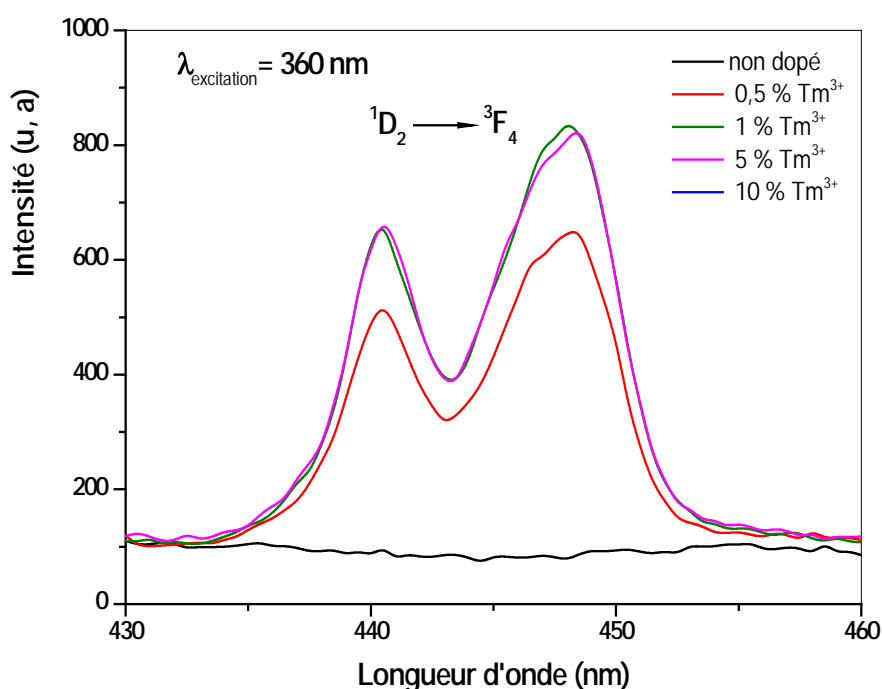


Figure 3.25. Spectre d'émission de $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ ($x=0, 0.5, 1, \text{ and } 5\%$), excité à 360 nm.

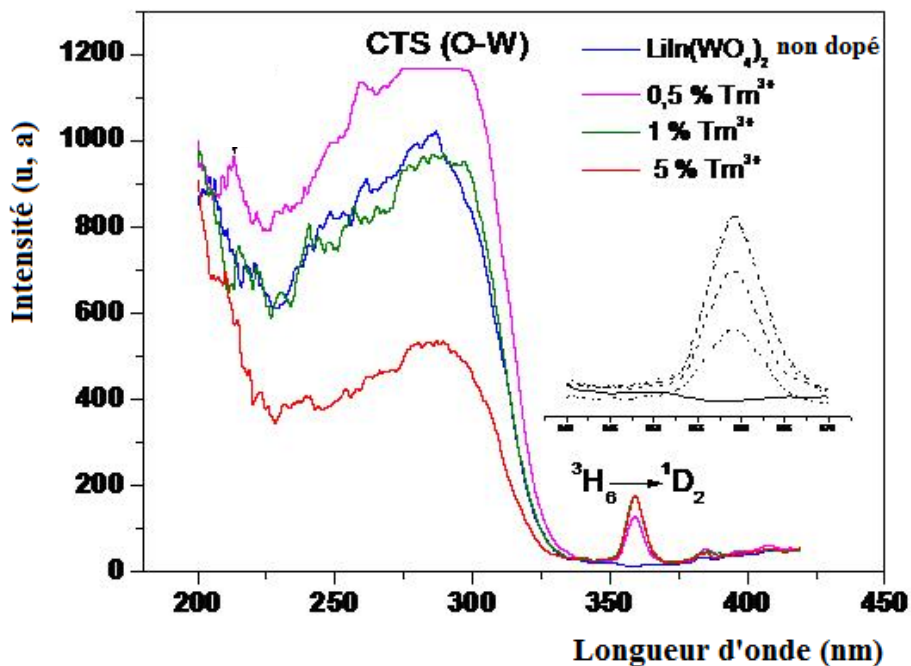


Figure 3.26 : Spectre d'excitation à température ambiante pour une longueur d'onde d'émission à 450 nm de $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ ($x=0, 0.5, 1,$ and 5%)

La figure 3.26 représente le spectre d'excitation de $\text{Tm}^{3+}:\text{LiIn}(\text{WO}_2)_4$ enregistré à température ambiante dans la gamme de 200 à 475nm, en fixant la longueur d'onde d'émission de 450 nm correspondant à la transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$. Ces spectres présentent deux bandes larges et intenses situées dans l'UV: la première centrée à 285nm la seconde autour de 220nm. La première est attribuée à la bande de transfert de charge depuis l'oxygène vers le tungstène, la seconde est assignée à l'absorption fondamentale du matériau. En plus de ces deux bandes, nous avons enregistré un pic d'excitation situé à 360 nm, non observable pour l'échantillon non dopé et présentant la même variation pour les échantillons dopés que nous avons attribué à la transition intraconfigurationnelle $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$ de la configuration $4f^{12}$ des ions Tm^{3+} .

3.7 Photoluminescence des Molybdates :

Les spectres d'émission de la luminescence des molybdates non dopés et dopé par différentes concentration d' Er^{3+} sont représentés sur la figure 3.27. Tous ces spectres sont mesurés à la température ambiante. La longueur d'excitation est égale 380 nm et qui correspond à la transition d'excitation intraconfigurationnelle $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$.

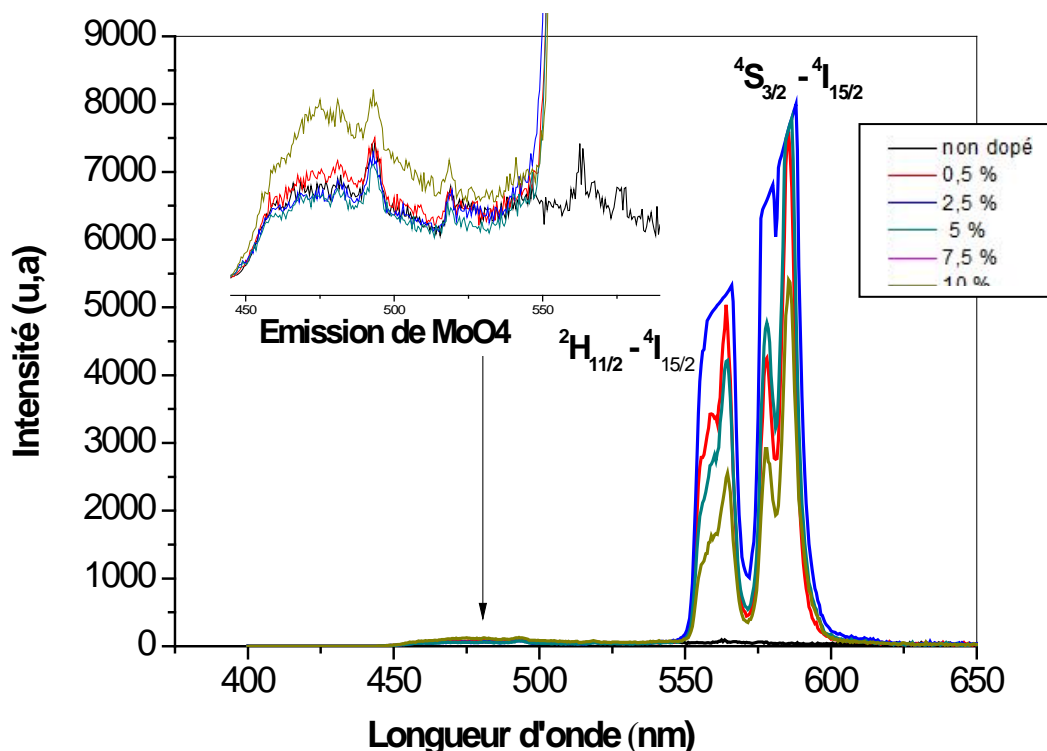


Figure 3.27 Spectre d'émission de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0, 2.5, 5, \text{ et } 10\%$), excité à 380 nm.

Tous les spectres d'émission des échantillons dopés ou non, se caractérisent par la présence d'une bande très large de faible intensité située entre 450 nm et 525 nm. Cette bande est attribuée à l'émission du groupement anionique (MoO_4). En plus de cette bande et uniquement pour les échantillons dopés, ces spectres se caractérisent par la présence des pics fins entre 550 nm et 600 nm assignées aux transitions intraconfigurationnelles depuis les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ vers les niveaux fondamentaux $^4\text{I}_{15/2}$.

L'intensité de la luminescence présente le phénomène d'extinction (quenching) à partir de 2.5% de Er^{3+}

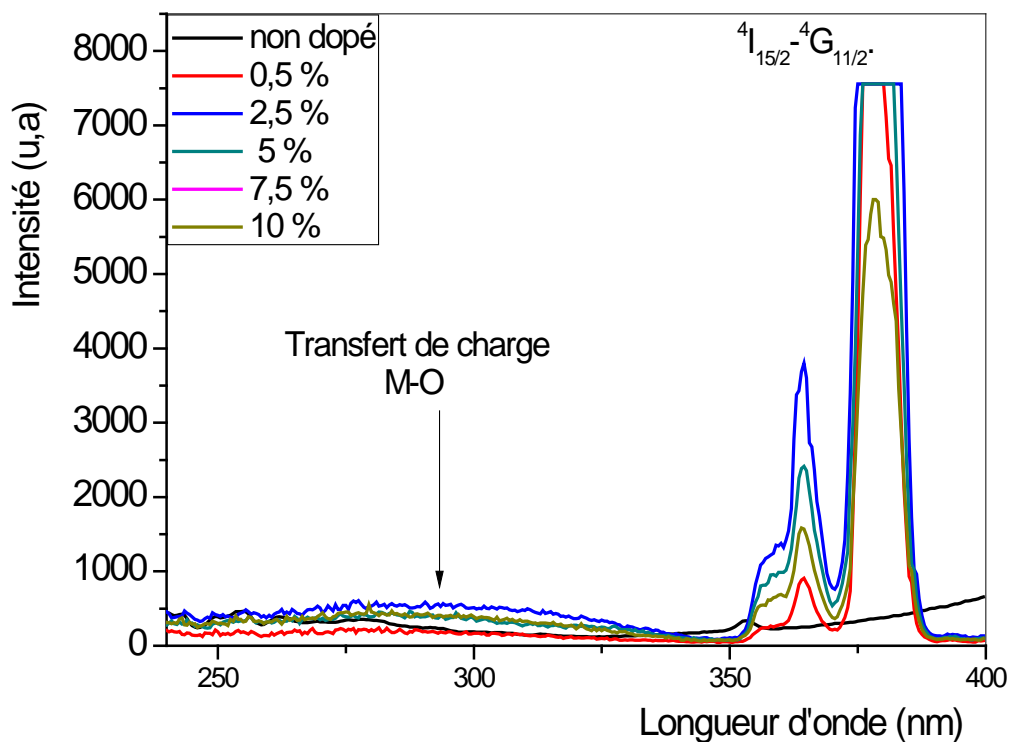


Figure 3.28 Spectre d'excitation de $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0, 2.5, 5, 7.5$ et 10%), émission à 585 nm.

Sur la figure 3.28, nous avons représenté les spectres d'excitations de la luminescence des molybdates non dopés et dopés. Ces spectres, ont été mesurés à température ambiante, pour une longueur d'onde d'émission fixée à 585 nm et qui correspond à la transition intraconfigurationnelle $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$. Ces spectres présentent une bande très large, correspond au transfert de charge depuis l'oxygène, vers l'ion de Molybdène, située entre 250 nm et 275 nm pour les échantillons dopé et non dopés. En plus de cette dernière, l'ensemble des pics intenses entre 350 et 400 nm, correspondent à la transition intraconfigurationnelle $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$.

CONCLUSION

Dans ce travail les poudres de tungstate et de molybdate de formulations chimiques $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ ($x = 0, 0.5, 5$ et 10%) et $La_{(1-x)}Er_x(MoO_4)_2$ ($x=0\%, 0.5\%, 2.5\%, 5\%, 7.5\%$ et 10%) ont été synthétisées par la méthode réaction à l'état sèche (réaction à l'état solide). Cette première étape de synthèse des poudres est une étape essentielle avant la cristallogénèse de cristaux.

Le choix de ces matériaux hôtes est motivé par la diversité de leurs compositions chimique, propriétés optique intrinsèque et essentiellement de leurs structures. Le choix des deux ions de terres rares Tm^{3+} et Er^{3+} comme activateurs est motivé par la richesse de leurs spectres des niveaux d'énergie qui s'étalent de l'UV jusqu'au infrarouge.

La structure cristalline de ces matériaux a été vérifiée par la technique de diffraction des rayons X et l'utilisation du logiciel FullProf ainsi que par la FTIR. Les spectres de diffraction des rayons X ont montré que les poudres préparés cristallisent dans les phases pures désirées. Par conséquent, un savoir faire est acquis en ce qui concerne la technique de préparation de ces poudres.

A travers ce travail, un protocole de synthèse est élaboré et disponible qui comporte des informations sur la température de chauffage, durée de la montée, la température de traitement, la durée du palier, température et mode de recuit si il est nécessaire ainsi que le type des matériaux de départ.

Nous avons identifié que le composé inorganique $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ cristallise dans système monoclinique isostructurale au wolframite $\text{LiFe}(\text{WO}_4)$, avec le groupe d'espace $C2/c$ (C^6_{2h}) et $Z = 4$; de la même manière le composé $\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ cristallise dans le système tétragonale, avec le groupe d'espace I_{41}/a (C^6_{4h}). Ce dernier système appartient à la famille des scheelites.

L'étude des propriétés optiques telles que l'absorption diffuse les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés et étudiés, a température ambiante. Pour le matériau $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ les transitions d'absorption (excitation) intraconfigurationnelles de type f-f ont été mises en évidence ainsi que la bande de transfert de charge depuis l'oxygène vers le tungstène. En effet l'émission bleu intense est trouvée due à la transition du thulium $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$. L'effet de l'atténuation de l'intensité d'émission apparait au de là de 5% de Tm^{3+} .

Dans le cas du matériau $\text{LiLa}(\text{MoO}_4):\text{Er}^{3+}$, nous avons observé et caractérisé les transitions d'émission et d'excitation intraconfigurationnelles f-f ont été enregistrées avec des grandes intensités, en plus de la faible luminescence du groupement anionique (MO_4).

Une émission intense verte correspondant à la transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{5/2}$ a été observée. Il a été trouvé que la concentration correspondant à l'intensité des transitions ff L'effet de l'atténuation de la luminescence dû à la concentration d' Er^{3+} est observé aussi.

REFERENCES

1. G.E Peterson and P.M Bridenbrough, Appl.Phys.letters, 4, 173 (1964).
2. L.G Vaan Utert and R.R Soden, J.chem.phys, 36, 1797 (1962).
3. P.V Klevtsov and L.P Kozeeva, Sov. Phys. – Dokl. 14, 185 (1969)
4. M. Rico, A. Méndez-Blas, V. Volkov, M. Monge, C. Cascales, C. Zaldo, “Polarization and local disorder effects on the properties of Er³⁺-doped XBi(YO₄)₂, X=Li or Na and Y=W or Mo, crystalline tunable laser hosts”, J. Opt. Soc. Am. (2006), B 23, 2066-2078 .
5. G. Blasse, B.C. Grabmaier “Luminescent Materials”, Springer-Verlag, Berlin, 1994
6. A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, M. Thuan, R. Moncorgé et A.M. Tkachuk, Phys. Rev.B :Condens. Mater. Phys., 61(8) (2000) 5280
7. D. N. Karimov, M. Kirm, V. N. Makhov, T. V. Ouvarova, S.Vielhauer,G. Zimmerer, Opt. Mat. 16 (2001) 437.
8. M. Stephan, M. Zachau, M. Gröting, O. Karplak, V. Eyert, K. C. Mishra, and P. C. Schmidt, J. Luminesnce. 114 (2005) 255.
9. M.V Mokhosoev, V.L Krivobok, S.M Aleikina, N.S Zhigulina, and K.G. Kisel, Izv, Akad,Nauk SSSR, Neorg. Mater.,3, 1657 (1967)
10. V.K. Trunov and A.A. Edvokimov, Kristallografiya, 19, 994 (1074).
11. V.L. Spitsyn and V.K. Trunov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 185, 854 5 (1969).
12. A. Maier, M.V. Provotorov, and V.A. Balashov, Russian Chemical Reviews, 42 (10), 1973.
13. P. V. Klevtsov and R. F. Klevtsova “Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono and trivalent metals with the composition M⁺ R³⁺ (EO₄)₂” Academy of Sciences of the USSR, Z. S. K3, Vol18, N°3, pp. 419-439, May-June, 1977.

14. M. Derbal thèse de doctorat “ Solidification de $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$ (par flux), $\text{LiLu}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ (flux et micro pulling down), Synthèses de $\text{LiIn}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ et $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ (par réaction à l'état solide) U.S.T.H.B.
15. P.V Klevtsov et L.P Kozeeva, *Kristallografiya*, Vol 15, pp 57-61, Jan.-Feb. (1970).
16. W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak and R.S. Rana., *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF3*, *J. Chem. Phys.*, **90**, (1989) 3443
17. R. Moncorgé, Collection de la Société Française d'optique, “*Cristaux massifs et en couches minces pour l'optique, élaboration et caractérisation*”, Editeur Scientifique Benoît Boulanger EDP Sciences, (2005) 69
18. B.R. Judd, *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*, *Phys. Rev.*, **127**, (1962) 750
19. D. N. Karimov, M. Kirm, V. N. Makhov, T. V. Ouvarova, S. Vielhauer, G. Zimmerer, *Opt. Mat.* 16 (2001) 437.
20. A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, M. Thuan, R. Moncorgé et A.M. Tkachuk, *Phys. Rev.B :Condens. Mater. Phys.*, 61(8) (2000) 5280
21. M. Stephan, M. Zachau, M. Gröting, O. Karplak, V. Eyert, K. C. Mishra, and P. C. Schmidt, *J. Luminescence*. 114 (2005) 255.
22. L. Guerbous, Thèse de doctorat, “Étude des propriétés spectroscopiques de quelques composants en vue d'applications dans le domaine des matériaux scintillateurs et des lasers accordables dans l'UV” Université Ferhat Abbas Sétif.
23. A. Collombet, thèse de Doctorat “Spectroscopie des cristaux dopés par l'ion Nd^{3+} et étude de leurs potentialités pour la réalisation de sources laser à solide UV accordables”, université Claude Bernard –Lyon 1, 2003.
24. P. Kubelka, and F. Munk, *Z. f. tech. Physik* 12 (1931) 5930
25. Nouvelle formulation du modèle de Kubelka et Munk avec application aux encres fluorescentes *Patrick Emmel Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Laboratoire de Systèmes Périphériques CH-1015 Lausanne, Suisse*

26. Yu. K. Voron'Ko et al. *Optical Materials* 29 (2006) 246-252
27. M. Maczka, *J. Solid. State Chem.* 129(2), 287 (1997).
28. V.V. Fomichev, O.I. Kondratov, *Spectrochimica Acta.* 50A, 1113 (1994).
29. Optical Properties of $\text{LiIn}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ Blue Phosphor M. Derbal, L. Guerbous, D. Ouadjaout, J.P. Chaminade and M. Kadi-Hanifi
30. A. Demiaï, M. Derbal, L. Guerbous, D. Ouadjaout, J. P. Chaminade, M. Kadi-Hanifi
Poster "Spectroscopic characterization of Tm^{3+} ions doped $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ "New Materials
Design Technology For the Next Generation of Performed Components CRNA –Algiers
18 – 20 May 2009.