

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Physique des matériaux

Thème :

**Les Propriétés physiques des doubles tungstates  
de lithium à base de gadolinium et lutécium co-  
dopé par les éléments terre rare  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$**

Présenté par :

**BENDAOU ZOHOUR**

Soutenu le 14 / 07 / 2020 devant le jury composé de :

<b>M.DERBAL</b>	Professeur	USDB1	Président
<b>L.BENHARRAT</b>	MRB	C.R.T.S.E	Examineur
<b>B.REKIK</b>	Professeur	USDB1	Encadreur

Blida 1-2021/2022-

## المخلص

في هذا العمل، قمنا بتركيب و دراسة المركب  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  المطعم بالأترية النادرة  $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  عن طريق التفاعل في الحالة الصلبة على شكل مساحيق. تم عرض أطياف DRX للمركب بدلالة تراكيز المواد المطعمة  $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  و بدلالة قيم  $x$  لعنصر الليثيوم من اجل تحديد بنية و طورية المركب و تمت ايضا دراسة أطياف امتصاص FTIR و Raman و تطرقنا ايضا الى دراسة معمقة للخصائص الضوئية للمركب  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  المطعم  $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  استنادًا إلى أطياف الانبعاث و ذلك بدراسة انتقالات العناصر الترابية النادرة ونقل الطاقة عن طريق التحويل الأعلى (Up conversion) و ظاهرة التحويل الأدنى (Down conversion). تم تحديد العمر الإشعاعي للمركبات المطعمة لإجراء مقارنة مع الأعمال العلمية الأخرى.

### الكلمات المفتاحية:

المواد الفوسفورية ، مطعم ب  $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  ، DRX ، FTIR ، Raman ، التلألؤ الضوئي ، التحويل للأعلى و للأدنى.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , ou  $x=0, 0.025, 0.05, 0.8, 0.9$  et  $0.95$  élaborés par la méthode de réaction à l'état solide et étudié. Les diffractogrammes de RX sont présentés en fonction de taux de co-dopage des éléments terre rare  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , ainsi qu'en fonction de taux de substitutions de  $\text{Lu}^{3+}$  pour  $x=0, 0.025, 0.05, 0.8, 0.9$  et  $0.95$  afin d'étudier le domaine de monophasé de LGW et LLuW. Les spectres d'absorption FTIR et Raman de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  ont été étudiés.

Une profonde étude a été menée sur les mécanismes de photoluminescence basée sur les spectres d'émission des composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  dans le but de faire une discussion sur les transitions des éléments terres rares et le transfert d'énergie par les phénomènes Up-conversion et Down-conversion. Les durées de vie radiatives des composés co-dopés ont été déterminées pour faire une comparaison avec des autres travaux scientifiques.

### Mots clés :

Co-dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , DRX, FTIR, Raman, photoluminescence, up et down conversion, durée de vie.

## Abstract

In this work, we have studied  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-doped  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  compounds, where  $x=0, 0.025, 0.05, 0.8, 0.9$  and  $0.95$  elaborated by solid-state reaction.

XRD diffraction are presented as a function of co-doping ratio of the rare earth elements  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , as well as a function of  $\text{Lu}^{3+}$  substitution rates for  $x=0, 0.025, 0.05, 0.8, 0.9$  and  $0.95$  to study the single-phase domain of LGW and LLuW. The FTIR and Raman absorption spectra of  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-doped  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  have been studied.

A deep study was performed on the photoluminescence mechanisms based on the emission spectra of  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-doped  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  in order to make a discussion on the transitions of rare earth elements and the energy transfer by Up-conversion and Down-conversion phenomena. The radiative life times of the co-doped compounds were determined for comparison with other scientific works.

### Keywords:

Co-doped  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , XRD, FTIR, Raman, photoluminescence, Up and Down-conversion, life time.

## Remerciements

En tout première lieu, je remercie tout d'abord **Dieu** de m'avoir accordé la santé, le courage et la patience pour réalise ce travail

Ce travail a été réalisé au laboratoire « LASICOM » de l'université de Saad Dahlab Blida 1.

Je voudrais à remercier très chaleureusement le professeur **Brahim Rekik** mon directeur de mémoire à l'université Saad Dahleb Blida1 pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Mes remerciements vont également à Monsieur le professeur **Mourad Derbal** d'avoir accepté l'honneur présider mon jury de mémoire.

Je remercie Monsieur **Lyes Benharrat** examinateur de ma soutenance pour l'honneur qu'il a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur **Tablaoui Meftah** responsable au CRTSE.

Je remercie Monsieur **Chetoui Abdelmounaim** Chercheur au CRTSE.

Mes remerciements vont à tous les membres du Laboratoire LASICOM à l'université du Blida.

Je remercie spécialement les deux doctorantes **I.Lanez** et **N.naimi**, sur leur temps et les aider pendant ce travail.

## **Je dédie ce modeste travail à :**

A mon chère maître **Hadj Ali Belkaid** qui m'a poussée et encouragée pour continuer dans ce chemin malgré les obstacles. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce modeste travail sans son soutien.

A mon très cher père **Khaled** : Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour ma formation le long de ces années.

A Ma tendre Mère **Baya** : tu représentes pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

*A mes sœurs **Nacira** et **Amina**.*

*A mon frère **Abdelatif**.*

*A ma nièce **Hanna***

*A toute mes chers amis spécialement **Soumia** et **Roumaissa**.*

## Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

### Chapitre I : Etat de l'art

I.1.Introduction .....	4
I.2.Les Propriétés structurales .....	4
I.2.1.Les tungstates .....	4
I.2.1.1.Les doubles tungstates.....	5
I.2.1.1.1.Les scheelites.....	7
I.2.1.1.2.Type gamma: RbPr (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	7
I.2.1.1.3.Type KAl (MoO <sub>4</sub> ) .....	8
I.2.1.1.4.Les wolframites (Fe, Mn) WO <sub>4</sub> .....	8
I.2.2.La structure de LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	9
I.2.3.La structure de LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	9
I.3.Propriétés vibrationnelles.....	10
I.3.1.Cas du LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	11
I.3.2.Cas du LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	11
I.4.Propriétés optiques.....	12
I.4.1.Spectroscopie des ions de terres rares.....	12

I.4.2.L'ion de terre rare libre.....	13
I.4.3.L'ion de terre rare dans la matrice cristalline.....	14
I.4.4.Niveaux d'énergie des ions de terre rares étudiés (Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> ).....	17
I.4.4.1.L'ion Ytterbium Yb <sup>3+</sup> .....	17
I.4.4.2.L'ion Erbium Er <sup>3+</sup> .....	18
I.4.5.Les Mécanismes de transfert d'énergie (TE).....	19
I.4.5.1.Transfert d'énergie par « Up-conversion ».....	19
I.4.5.1.1.Absorption dans l'état excité (ESA).....	20
I.4.5.1.2.Addition de photons par transfert d'énergie (APTE).....	20
I.4.5.3.Relaxation croisée (CR).....	21
I.4.5.2.Transfert d'énergie par « Down-conversion ».....	22
I.4.6.Le processus Up-conversion.....	23
I.4.7.Le processus Down conversion.....	25
I.4.8.Durée de vie d'un niveau d'énergie.....	26
I.5.Conclusion .....	27

## **Chapitre II : Techniques d'élaboration et de caractérisations**

II.1.Introduction .....	28
II.2.Élaboration de matériaux .....	28
II.3.Matériels utilisés.....	29
II.3.1.Mortier .....	29
II.3.2.Nacelles.....	30
II.3.3.La balance.....	30



II.3.4.Four tubulaire de type CARBOLITE.....	31
II.4.Étapes de synthèse.....	32
II.4.1.Pesée et broyage.....	33
II.4.2.La calcination.....	33
II.5.Élaboration des composés $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ co-dopés, (x%) $\text{Yb}^{3+}$ , (y%) $\text{Er}^{3+}$ .....	33
II.6.Élaboration des composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{wo}_4)_2$ co-dopés :1% Yb, 0.4% $\text{Er}^{3+}$ .....	34
II.7.Techniques de caractérisation.....	35
II.7.1.Diffraction des rayons X (DRX).....	35
II.7.2.Spectroscopie d'absorption Infrarouge à transformée de Fourier.....	37
II.7.3.Spectroscopie Raman.....	38
II.7.4.Spectroscopie de luminescence.....	40
II.7.4.1.Principe.....	41
II.7.4.2.Appareillage.....	42
II.8.Conclusion.....	43

### **Chapitre III : Résultats et Discussions**

III.1.Introduction.....	44
III.2.Caractérisation structurale par DRX.....	44
III.2.1.Évolution des paramètres de maille LGW : x% $\text{Yb}^{3+}$ , 2% $\text{Er}^{3+}$ en fonction du taux de concentration $\text{Yb}^{3+}$ .....	48

III.2.2.Évolution des paramètres de maille de la solution solide $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ :1% $\text{Yb}^{3+}$ ,0.4% $\text{Er}^{3+}$ .....	49
III.3.Caractérisation vibrationnelle par FTIR et Raman.....	50
III.3.1.Résultats expérimentaux FTIR.....	50
III.3.2.Résultats expérimentaux de Raman.....	53
III.4.Caractérisation optique par la photoluminescence (PL).....	57
III.4.1.Spectre d'excitation.....	57
III.4.2.Les spectres d'émission sous excitation 380 nm (Down conversion).....	58
III.4.2.1.Effet de la température de traitements sur les composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ co-dopés 1% $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4% $\text{Er}^{3+}$ avec ( $x=0.9$ et $0.95$ ).....	61
III.4.2.2.Déclin de la fluorescence (durée de vie).....	63
III.4.2.2.1.Effet de la temperature de calcination sur l'amélioration de la durée de vie.....	66
III.4.3. Les spectres d'émission sous excitation 980 nm (Up conversion) .....	70
III.4.3.1.Effet de la température de traitements sur les composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ co-dopé 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ pour ( $x=0.9, 0.95$ ).....	74
III.4.4.Étude comparative des spectres d'émission up et down conversion.....	76
III.5.CONCLUSION.....	77
<b>Conclusion générale</b> .....	79
<b>Références bibliographiques</b> .....	81

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Relations entre les différentes familles structurales rencontrées parmi les doubles tungstates.....	5
<b>Figure I.2 :</b> Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles molybdates .....	6
<b>Figure I.3 :</b> Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates .....	6
<b>Figure I.4 :</b> Structure cristalline des scheelites $AWO_4$ . Les atomes A sont représentés en noir et les atomes W sont en gris, et les petites sphères noires correspondent aux atomes d'oxygène. Les liaisons A-O et W-O sont représentées .....	7
<b>Figure I.5 :</b> la structure wolframite .....	8
<b>Figure I.6 :</b> Structure cristalline de $LiGd(WO_4)_2$ .....	9
<b>Figure I.7 :</b> Structure cristalline de $LiLu(WO_4)_2$ .....	10
<b>Figure I.8 :</b> Éléments de Lanthanides (en bleu) dans le tableau de Mendeleïev .....	12
<b>Figure I.9 :</b> Éclatement de la configuration $4f^N$ de l'ion $Ln^{3+}$ sous l'effet de différents termes de L'Hamiltonien. $H_{ec}$ : répulsion coulombienne, $H_{so}$ : couplage spin-orbite, $H_{cc}$ : champ cristallin .....	15
<b>Figure I.10 :</b> Diagramme de Dieke des niveaux d'énergie des ions lanthanides.....	16
<b>Figure I.11 :</b> Diagramme énergétique de l'ion ytterbium $Yb^{3+}$ dans une matrice solide.....	17

<b>Figure I.12 :</b> Diagramme énergétique de l'ion libre de l'erbium $Er^{3+}$ .....	18
<b>Figure I.13 :</b> processus d'absorption dans l'état excité (ESA) .....	20
<b>Figure I.14 :</b> processus d'addition de photons par Transfert d'énergie .....	21
<b>Figure I.15:</b> processus de Relaxation croisée(CR) .....	21
<b>Figure I.16 :</b> Les trois voies de la multiplication du nombre de photons (flèches pleines : absorption ou émission de lumière, flèches pointillées : transition non radiative). A : Absorbeur et E : Émetteur .....	23
<b>Figure I.17 :</b> Diagrammes des niveaux d'énergie des ions $Er^{3+}$ et $Yb^{3+}$ et les mécanismes de transfert d'énergie entre les deux ions avec $\lambda_{ex}=975$ nm (ESA : absorption a l'état excité, ET : Transfer d'énergie, GSA : absorption a l'état fondamental, EBT : Transfert d'énergie par retour).....	24
<b>Figure I.18:</b> Diagrammes des niveaux d'énergie des systèmes $Er^{3+}$ dans le $GdVO_4$ et mécanismes down conversion possibles sous excitations UV (375 nm).....	26
<b>Figure II.1:</b> produits de base.....	29
<b>Figure II.2 :</b> mortier et pilon en agate.....	30
<b>Figure II.3 :</b> la nacelle utilisée dans le laboratoire.....	30
<b>Figure II.4 :</b> Balance numérique utilisée dans le laboratoire.....	31
<b>Figure II.5 :</b> Four tubulaire de marque CARBOLITE .....	32
<b>Figure II.6 :</b> les étapes de synthèse.....	32
<b>Figure II.7 :</b> Représentation du chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde $\lambda$ selon le modèle Bragg.....	36
<b>Figure II.8 :</b> Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier .....	38
<b>Figure II.9 :</b> Schéma montrant processus de diffusion de la lumière.....	39
<b>Figure II.10 :</b> Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.....	40

<b>Figure II.11</b> : Schéma de principe de la photoluminescence .....	41
<b>Figure II.12</b> : Spectrophotomètre Horiba Jobin Yvon de type Fluorolog-3 Modèle FL3-DFX-IHR320.....	42
<b>Figure III.1</b> : Les diffractogrammes DRX des composés $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$ Pour différentes concentrations ( $x\%= 2\%, 6\%$ et $16\%$ ).....	45
<b>Figure III.2</b> : Les diffractogrammes DRX des composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ : $0.4\%$ $\text{Er}^{3+}, 1\% \text{Yb}^{3+}$ pour différentes concentrations ( $x\%=2,5\%, 5\%, 80\%, 90\%$ et $95\%$ ).....	46
<b>Figure III.3</b> : Évolution des paramètres et du volume de maille des composés LGW en fonction de la concentration d'ytterbium.....	48
<b>Figure III.4</b> : Variation des paramètres de maille de la solution solide $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ en fonction de la concentration du Lu( $x\%= 80\%, 90\%$ et $95\%$ ).....	49
<b>Figure III.5</b> : Spectres obtenus par FTIR des composés $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$ Avec ( $x= 2\%, 6\%$ ) pour les fréquences de vibration inférieure à $1000\text{ cm}^{-1}$ .....	50
<b>Figure III.6</b> : Spectres obtenus par FTIR des composés $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$ Avec ( $x\%= 2\%, 6\%$ ) pour les fréquences de vibration supérieur à $1000\text{ cm}^{-1}$ .....	51
<b>Figure III.7</b> : Spectres obtenus par FTIR des échantillons $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ co-dopés $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ avec ( $x\%=2.5\%, 5\%, 80\%, 90\%, 95\%$ et $100\%$ ).....	52
<b>Figure III.8</b> : Spectre Raman des composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ co-dopés $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ avec ( $x\%=0\%, 2.5\%, 5\%, 80\%, 90\%, 95\%$ et $100\%$ ) excité $473\text{nm}$ .....	54
<b>Figure III.9</b> : Spectre Raman de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ .....	55
<b>Figure III.10</b> : Spectre Raman de $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ .....	56
<b>Figure III.11</b> : Spectre d'excitation du composé $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ co-dopé $2\% \text{Yb}^{3+}, 2\%$ $\text{Er}^{3+}$ .....	57
<b>Figure III.12</b> : Spectre d'émission des composés $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$ avec différentes concentrations de $\text{Yb}^{3+}$ ( $x= 2\%, 6\%$ et $16\%$ ) sous excitation $380$ $\text{nm}$ .....	58
<b>Figure III.13</b> : Le mécanisme de transfert d'énergie par retour (EBT).....	59

<b>Figure III.14 :</b> Spectre d'émission des composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x (\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ , pour différentes concentrations ( $x\%=2,5\%$ , 5% ,80%, 90% et 95%) excités à 380 nm.....	60
<b>Figure III.15 :</b> Spectre d'émission de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x (\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ et 0.4% $\text{Er}^{3+}$ avec $x=90\%$ calciné 800 °C pendant 72h et 850°C pendant 96h $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ .....	62
<b>Figure III.16 :</b> Spectre d'émission de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x (\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ et 0.4% $\text{Er}^{3+}$ avec $x=95\%$ calciné 800 °C pendant 72h et 850°C pendant 96h $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ .....	62
<b>Figures III.17:</b> Courbes de déclin de la transition d'émission ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4% $\text{Er}^{3+}$ avec $x\%=2.5\%$ , 5%,80%,90%.....	64
<b>Figures III.18:</b> Courbes de déclin de la transition d'émission ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x (\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4% $\text{Er}^{3+}$ avec $x\%=2.5\%$ , 5%,80%,90% et 95%.....	64
<b>Figure III.19 :</b> Courbe de déclin de transition d'émission ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x (\text{WO}_4)_2$ 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ , préparés aux températures 800°C et 850°C : (a) $x\%=90\%$ , (b) $x\%=95\%$ .....	66
<b>Figure III.20 :</b> Courbe de déclin de transition d'émission ${}^2\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ , préparés aux températures 800 °C et 850°C :( a) $x\%=90\%$ ,( b) $x\%=95\%$ .....	67
<b>Figure III.21 :</b> Courbes de déclin de la transition d'émission ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ( $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ , $\lambda_{\text{em}}=525\text{ nm}$ ) de $\text{Er}^{3+}$ dans les poudres $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x (\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ , avec $x\%=2.5\%$ , 5%,80%,90% et 95%.....	68
<b>Figure III.22:</b> Courbes de déclin de la transition d'émission ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ( $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ , $\lambda_{\text{em}}=551\text{nm}$ ) d' $\text{Er}^{3+}$ dans les poudres $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ , avec $x\%=2.5\%$ , 5%,80%,90% et 95%.....	69
<b>Figure III.23 :</b> Spectre d'émission des composés $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02} (\text{WO}_4)_2$ avec différentes concentrations d' $\text{Yb}^{3+}$ ( $x\%= 2\%$ , 6% et 16%) sous excitation 980 nm.....	70
<b>Figure III.24 :</b> Spectre d'émission des composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x (\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ pour des différentes concentrations ( $x\%=2,5\%$ , 5% ,80%, 90% et 95%) excités à 980 nm.....	72
<b>Figure III.25 :</b> Spectre d'émission des composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x (\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ pour les différentes concentrations ( $x\%=80\%$ , 90% et 95%) excités à 980 nm.....	73
<b>Figure III.26:</b> Spectre d'émission de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x (\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ , avec $x\%=90\%$ calciné 800°C ,72h et 850°C, 96h ( $\lambda_{\text{ex}}=980\text{nm}$ ).....	74

<b>Figure III.27:</b> Spectre d'émission de $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ : 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ , avec $x\%=95\%$ calciné $800^\circ\text{C}$ , 72h et $850^\circ\text{C}$ , 96h ( $\lambda_{\text{ex}}=980\text{nm}$ ).....	75
<b>Figure III.28:</b> Les spectres d'émission de composé $\text{LiGd}_{0.036}\text{Lu}_{0.95}(\text{WO}_4)_2\text{Er}_{0.004}\text{Yb}_{0.01}$ sous excitation 980 et 380 nm.....	76
<b>Figure III.29 :</b> Les spectres d'émission de composé $\text{LiGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.06}\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$ sous excitation 980 et 380 nm.....	76

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Configurations électroniques des différents ions de terres rares trivalents et leurs multiplets fondamentaux .....	13
<b>Tableau II.1:</b> puretés et origines des produits de base .....	28
<b>TableauII.2 :</b> Quantité de poudre de base pour 1g de composé.....	34
<b>TableauIII.1 :</b> Les paramètres et volume de maille déterminés des composés LGW en fonction de la concentration d'ytterbium.....	48
<b>Tableau III.2 :</b> Durées de vie de niveau $^2\text{H}_{11/2}$ et $^2\text{S}_{3/2}$ de l'ion $\text{Er}^{3+}$ pour les poudres poudres préparées et d'autres composés rapportés dans la littérature.....	65
<b>Tableau III.3:</b> Durées de vie des niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ de l'ion $\text{Er}^{3+}$ des poudres $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ 1% $\text{Yb}^{3+}$ / 0.4% $\text{Er}^{3+}$ , avec $x\%=90\%$ et $95\%$ préparées pour les températures $800^\circ\text{C}$ et $850^\circ\text{C}$ .....	67

# *Introduction générale*



## Introduction générale

Depuis de nombreuses années, des études ont été menées sur les matériaux tungstates, ils sont basés beaucoup plus sur les propriétés structurales, vibrationnelles et optiques. Les Tungstates sont des excellents matériaux hôte pour la luminescence et les lasers à l'état solide [1].

Les matériaux luminescents, particulièrement les matériaux dopés en ions de terres rares, font aujourd'hui partie intégrante de notre environnement quotidien. Ils présentent une histoire riche de succès en termes d'applications; de nombreuses études ont été réalisées en raison de leur diversité de structures et de leur diversité de domaines d'applications tels que les lampes fluorescentes qui présentent l'avantage de couvrir tout le domaine spectral visible, les dispositifs d'affichage à excitation plasma dans le UV visible, les lasers dans les domaines UV et infrarouge qui ouvrent la perspective de générer des émissions visibles intenses pour les systèmes à projection par conversion Stokes (Down-Conversion-DC) ou anti-Stokes (Up-Conversion-UC) [2].

Le travail réalisé a permis de synthétiser les composés double tungstates  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopés  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  par réaction à l'état solide. Nous avons ensuite caractérisé leurs propriétés structurales, vibrationnelles et optiques.

Ce mémoire, se présente en trois chapitres :

Le premier chapitre représente la recherche bibliographique sur les tungstates qui a permis de faire le classement de ces composés en quatre grandes familles double tungstate. Dans ce même chapitre nous exposons des généralités sur les ions de terres rares et en particulier les ions erbium et ytterbium suivies de la spectroscopie optique de ces ions, et nous avons examiné en détail les différents types de transfert d'énergie mis en jeu lors d'une excitation de l'ion luminescent.

En deuxième chapitre, nous avons exposé les méthodes d'élaboration de nos matériaux ainsi que les différentes techniques d'analyse et de caractérisation : la diffraction des rayons X

(DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la spectroscopie Raman et la spectroscopie de la photoluminescence (PL).

Le dernier chapitre est consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus avec des discussions détaillées.

Finalement, nous avons terminés par une conclusion générale et les perspectives visées.

# *Chapitre I*

## *Etat de l'art*

## **I.1.Introduction**

Ce chapitre a pour objectif de présenter un bilan non exhaustif des travaux présents dans la littérature en relation avec ce présent travail. Il est décomposé en trois parties :

La première partie contient un rappel des propriétés structurales des matériaux doubles tungstates. La seconde partie expose leurs propriétés vibrationnelles. La troisième partie quant à elle est réservée à la description d'un bilan bibliographique liée aux propriétés optiques. Nous faisons un petit rappel sur la spectroscopie des ions terres rares de façon générale, et nous nous intéresserons plus particulièrement aux ions TR  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  qui font l'objet de ce travail. Les différents types de transition pouvant avoir lieu pour les ions TR insérées dans une matrice hôte sont abordés.

## **I.2.Les Propriétés structurales**

### **I.2.1.Les tungstates**

Les tungstates constituent une famille très importante de matériaux inorganiques ayant de nombreuses applications, telles que la photoluminescence [3], les lasers [4], les scintillateurs [5], les super-condensateurs [6], la photocatalyse [7], le stockage de l'énergie [8], etc.

L'étude des tungstates a été limitée aux plusieurs familles répondant à la stœchiométrie :  $\text{AL}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{L}_2(\text{WO}_4)_3$ , .....où A est un cation monovalent et L un cation trivalent.

Ces deux familles impliquent un grand nombre de cations répartis sur tout le tableau périodique (alcalins, métaux, métaux de transition, lanthanides). Malgré la diversité des propriétés physico-chimiques de ces cations (réactivité, électronégativité, etc.), une étude bibliographique a montré que dans le cas des nitrates et des carbonates, une cohérence et un ordre sont observés dans l'évolution structurale et vibrationnelle de ces deux familles .Cet ordre peut dans la majorité des cas être corrélé au rayon ionique et/ou à la masse atomique des cations [9].

**I.2.1.1. Les doubles tungstates**

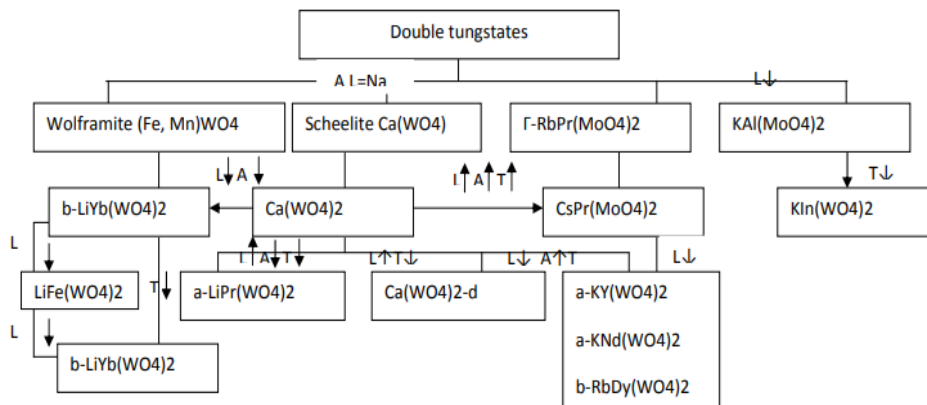
Depuis les années 1960, Klevtsov et Klevtsova ont largement étudié la structure cristalline des tungstates binaires du type  $AB(WO_4)_2$  et ont classé ces tungstates en quatre familles : [10]

- Scheelite  $CaWO_4$
- Type  $\gamma$ -RbPr  $(MoO_4)_2$
- Type  $KAl(MoO_4)_2$
- Wolframite  $(Fe, Mn)WO_4$

Plus de 20 structures cristallines dérivent de ces familles. Cette variété des formes cristallines observées correspond à des modifications structurales initiées soit par la température soit par le rayon des cations alcalins et trivalents.

Le passage d'une structure à l'autre peut se faire de façon régulière soit en conservant la coordinence 4 de l'atome de tungstène  $W^{6+}$  ou bien en l'amenant entre 4 et 6. Cette coordinence dépend de la température, elle diminue de  $6 \rightarrow 5 \rightarrow 4$  avec l'augmentation de la température.

Klevtsov et Klevtsova ont construit un « *arbre généalogique* » représentatif d'une partie de ces structures comme le montre (figure I.1). Ces structures sont très proches les unes des autres bien qu'elles soient différentes [11].



-A- Rayon ionique alcalin, L- rayon ionique trivalent, T-température ↑-augmentation ↓-diminution

**Figure I.1 :** Relations entre les différentes familles structurales rencontrées parmi les doubles tungstates

Klevtsov et Klevtsova ont aussi construit une représentation qui permet d'avoir une information sur la structure de doubles tungstates et molybdates

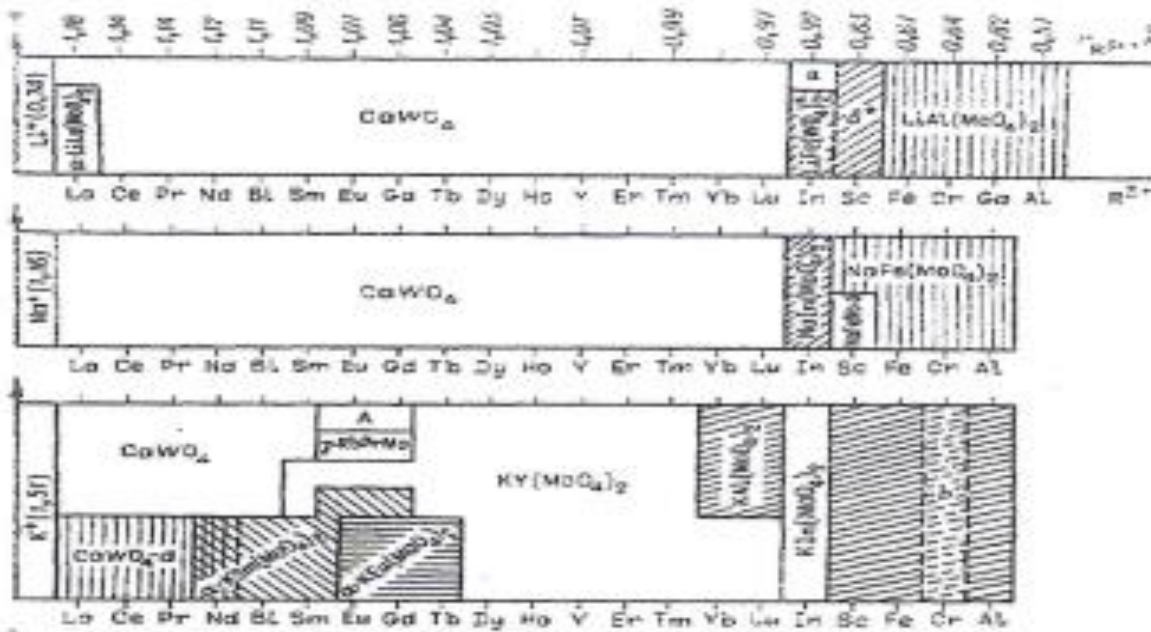


Figure I.2 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles molybdates [10]

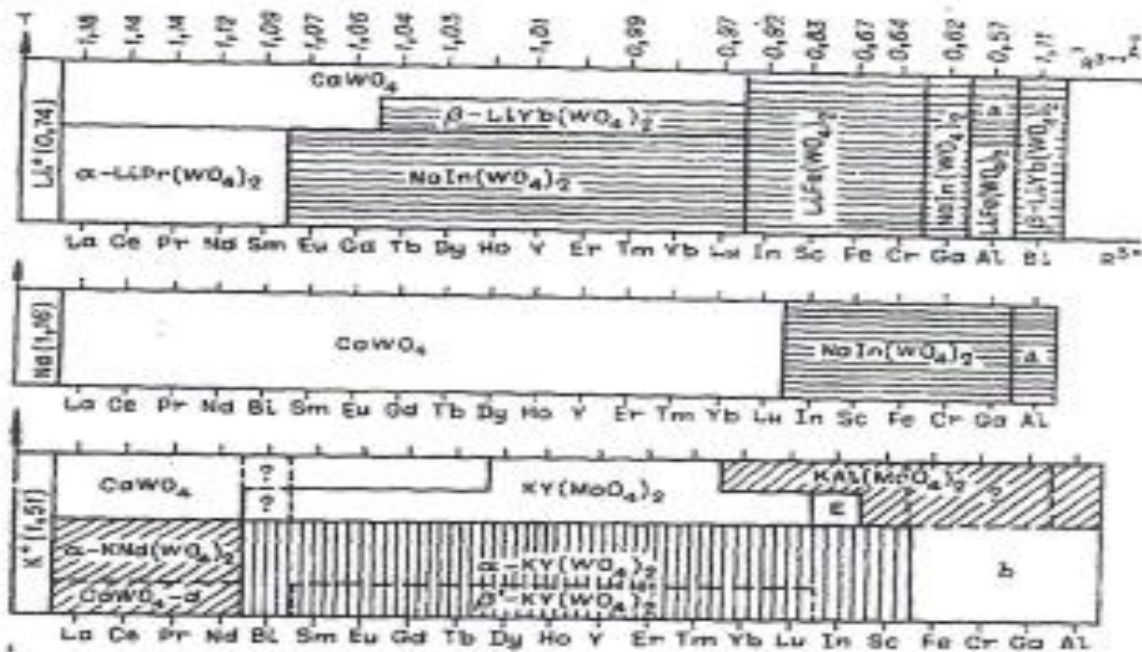
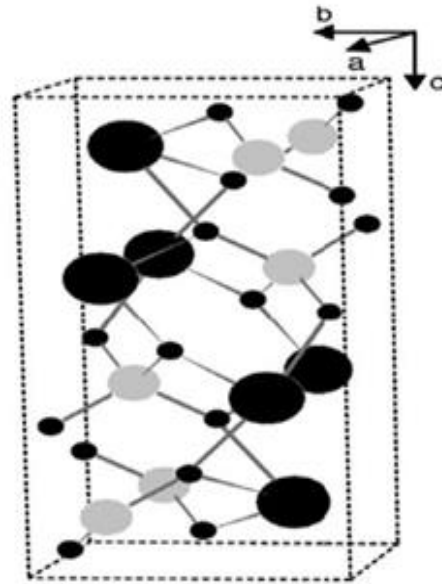


Figure I.3 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates [10]

**I.2.1.1.1. Les scheelites**

Les tungstates de formule générale  $A(WO_4)$  sont des semi-conducteurs constitués de cations alcalino-terreux de large rayon atomique ( $r_A > 0,77A^\circ$ ), avec « A » = (Ca, Sr, Ba et Pb). Ces tungstates présentent une structure de type scheelite  $CaWO_4$  (Figure I.4). Elle est caractérisée par un groupe d'espace quadratique ( $I4_1/a$ ). Dans cette structure, la maille primitive comprend deux unités de type  $AWO_4$ . Les sites A et W ont un point de symétrie  $S_4$ , et le cristal à un centre d'inversion. Les sites d'oxygène ont un seul élément de symétrie trivial et sont disposés en coordination tétraédrique autour de chaque site W [12].



**Figure I.4 :** Structure cristalline des scheelites  $AWO_4$ . Les atomes A sont représentés en noir et les atomes W sont en gris, et les petites sphères noires correspondent aux atomes d'oxygène. Les liaisons A-O et W-O sont représentées [13]

**I.2.1.1.2. Type gamma:  $RbPr (WO_4)_2$**

La deuxième grande famille structurale identifiée parmi les doubles tungstates concerne les composés iso structuraux de  $\gamma$ - $RbPr (MoO_4)_2$ . La coordination des cations autres que « W » reste identique à celle de la structure scheelite, mais le tungstène est en coordination 6. La différence

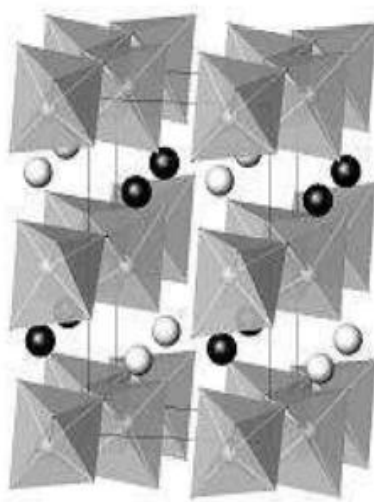
majeure réside dans le fait que les cations  $A^+$  et  $R^{3+}$  sont dans des plans différents et parallèles au plan (001). Cette famille regroupe les composés où  $A^+ = Cs^+, Rb^+$  et/ou  $L^{3+}$  possède un rayon ionique élevé. Cette structure est orthorhombique, peu stable à basse température si le rayon ionique de l'ion alcalin devient important [14].

### **I.2.1.1.3.Type KAl (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

La troisième grande famille regroupe les structures de type KAl (MoO<sub>4</sub>) et KIn (MoO<sub>4</sub>) dont la structure est trigonale. Le lien entre les deux premières familles est le même rapport de taille des cations avec une coordinance 4 pour le tungstène [14].

### **I.2.1.1.4.Les wolframites (Fe, Mn) WO<sub>4</sub>**

La dernière famille identifiée de wolframite (Fe, Mn) WO<sub>4</sub> dans laquelle sont regroupées les structures monocliniques NaIn(WO<sub>4</sub>),  $\beta$ -LiYb(WO<sub>4</sub>) et LiFe(WO<sub>4</sub>). Elle concerne les tungstates comprenant des petits cations  $L^{3+}$  et  $A^+$  qui se répartissent aléatoirement sur les sites du fer (Fe) et du manganèse (Mn). L'environnement de tous les cations est octaédrique. Cette famille est un peu différente des trois premières car son lien de parenté avec celles-ci n'est pas immédiat. Il est en effet assez aisé de passer de Ca(WO<sub>4</sub>) à Y-RbPr (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> puis à KAl (MoO<sub>4</sub>), mais la modification structurale menant ensuite au wolframite n'est pas évidente. La transformation  $CAWO_4 \rightarrow (Fe, Mn) WO_4$  a été démontrée.

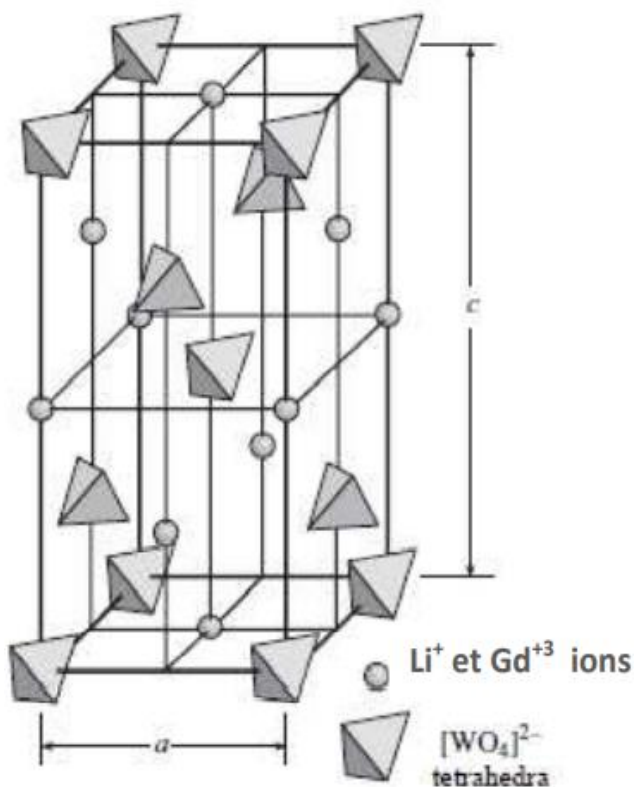


**Figure I.5** : la structure wolframite [15]



### I.2.2. La structure de $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$

Le composé  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  cristallise dans la structure tetragonal iso-structurale de la scheelite  $\text{CaWO}_4$ , du groupe d'espace ( $I4_1/a$ ) avec les paramètres de maille :  $a = b = 5.20 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.27 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  et Le nombre de molécules par maille :  $Z=2$ , avec deux entités formulaires par cellule unité. L'arrangement des tétraèdres  $\text{WO}_4$  et des ions Gd, Li est représenté sur la figure I.6.



**Figure I.6 :** Structure cristalline de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  [15]

### I.2.3. La structure de $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$

Le composé  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  cristallise dans la structure monoclinique iso-structurale du wolframite appartenant au groupe spatial  $P2/n$  avec des paramètres de maille :  $a = 5.046 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.540 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.726 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 114.971^\circ$ . Cette structure est représentée sur la figure I.6

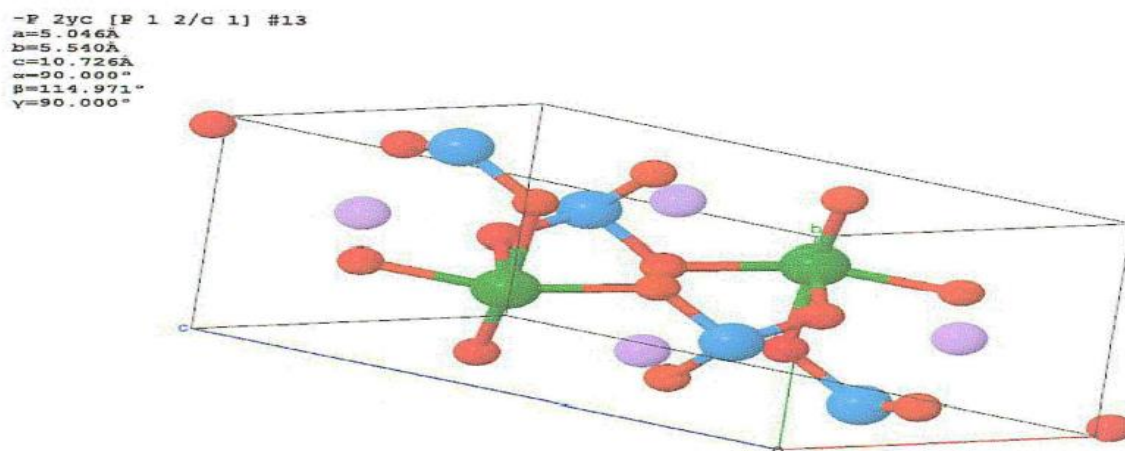


Figure I.7 : Structure cristalline de  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  [16]

### I.3. Propriétés vibrationnelles

Au cours des 30 dernières années, de nombreux articles ont été publiés sur les propriétés vibrationnelles des tungstates. L'ion tétraédrique  $(\text{WO}_4)_2$  isolé possède quatre vibrations fondamentales : dérivées en deux modèles, correspondant aux modes stretching ( $\nu$ ) et bending ( $\delta$ ). Ces deux modèles sont divisés en deux sous-groupes  $\nu_{1,2}$  et  $\delta_{1,2}$  [17]. Nous distinguons, d'une part, les vibrations de valence ou d'élongation (stretching) ( $\nu_s$  : symétriques ou  $\nu_{as}$  : antisymétriques) qui font intervenir une variation de longueur de la liaison mais les angles que forment ces liaisons sont maintenus constants. Contrairement au mode « stretching », les modes de déformation de type « bending  $\delta$  » agissent sur les valeurs des angles mais qui maintiennent la longueur des liaisons constante. Leur domaine de fréquence est en corrélation directe avec les caractéristiques cristallographiques des composés. Seules les vibrations créant une modification du moment dipolaire seront actives en infrarouge [18].

**I.3.1. Cas du LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Dans le cas des oxydes mixtes de type Wolframite, il existe deux modes de vibrations [16], à savoir : les modes internes et les modes externes.

Les modes internes sont générés par les vibrations des groupements WO<sub>4</sub> et les modes externes proviennent des mouvements des groupements formés par les cations Li et Lu et les oxygènes qui les entourent.

L'analyse des groupes facteurs est basée sur la théorie des groupes de symétrie qui tient compte des effets du champ cristallin. Cela permet de déterminer le nombre théorique des branches vibrationnelles qui est donné par la relation suivante dans le cas de la structure Isotype LiYbW :

$$\Gamma_{\text{opti}} = 17A_g + 19B_g + 16A_u + 17B_u \quad (\text{I.1})$$

Avec A<sub>g</sub>, B<sub>g</sub>, A<sub>u</sub> et B<sub>u</sub> sont les représentations irréductibles du groupe de symétrie P2/n. Cette analyse traite au total 69 modes de vibrations dont 33 modes actifs en IR et 36 modes actifs en Raman [16].

**I.3.2. Cas du LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Les calculs de la théorie des groupes d'un matériau de structure tétragonale de type scheelite montrent qu'il possède 26 modes de vibration. La représentation vibrationnelle des divers modes dans le cas de la structure Isotype NaBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> est la suivante :

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u \quad (\text{I.2})$$

Les modes de vibrations A<sub>g</sub>, B<sub>g</sub>, E<sub>g</sub> sont actifs en Raman, où A et B sont des modes non-dégénérés et E est un mode doublement dégénéré. Les modes impairs A<sub>u</sub>, et E<sub>u</sub> sont actifs uniquement en infrarouge et le mode de vibration B<sub>u</sub> est inactif [19].

## I.4. Propriétés optiques

### I.4.1. Spectroscopie des ions de terres rares

Les éléments terres rares ont été découverts en 1794 par J. Gadolin et Ytterby en Suède sous forme d'oxyde contenant de nombreux éléments qu'ils appelèrent Yttria. Après leurs découvertes, il a fallu 100 ans pour les isoler et les répertorier [15]. Les terres rares sont composées de deux groupes, les lanthanides et les actinides. Ils sont situés tous dans une même ligne du tableau périodique (figure I.8).

Les Lanthanides sont des terres rares, de configuration électronique  $[Xe] 4f^n d^1 6s^2$  où  $[Xe]$  correspond à la configuration électronique du Xénon et «  $n$  » est le nombre d'électrons de la couche électronique 4f, «  $n$  » variant de 0 (pour lanthane  $Z=57$ , « La ») à 14 (pour le lutécium  $Z=71$ , « Lu ») (tableau I-1). Bien que l'yttrium ( $Z = 39$ ) et le scandium ( $Z = 21$ ) de configuration électronique  $(n-1) d^1 ns^2$  sont dépourvus d'électrons dans la sous-couche 4f, ils sont considérés comme des terres rares et présentent toutefois des propriétés chimiques similaires à celles des lanthanides. L'état d'oxydation des lanthanides le plus favorisé en solution aqueuse est l'état d'oxydation III+. La configuration électronique des ions trivalents des lanthanides est d'une grande importance. Ces éléments présentent des propriétés optiques particulières et sont pour cette raison largement utilisés en tant qu'ions optiquement actifs dans les matériaux luminescents [20].

H																	He															
Li	Be	<b>Terres rares</b>										B	C	N	O	F	Ne															
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr															
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe															
Cs	Ba	La-Lu *	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn															
Fr	Ra	Ac-Lf **	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg																						
* Lanthanides																																
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																		
** Actinides																																
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																		

Figure I.8 : Eléments de Lanthanides (en bleu) dans le tableau de Mendeleïev [21]

**Tableau I.1 :** Configurations électroniques des différents ions de terres rares trivalents et leurs multiplets fondamentaux [22]

Terre rare		TR	TR <sup>2+</sup>	TR <sup>+3</sup>
Lanthane	La	[Xe] 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>	--
Cérium	Ce	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>2</sup>	4f <sup>2</sup>	4f <sup>1</sup>
Praséodyme	Pr	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	4f <sup>3</sup>	4f <sup>2</sup>
Néodyme	Nd	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	4f <sup>4</sup>	4f <sup>3</sup>
Prométhium	Pm	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	4f <sup>5</sup>	4f <sup>4</sup>
Samarium	Sm	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	4f <sup>6</sup>	4f <sup>5</sup>
Europium	Eu	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	4f <sup>7</sup>	4f <sup>6</sup>
Gadolinium	Gd	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	4f <sup>7</sup>
Terbium	Tb	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	4f <sup>9</sup>	4f <sup>8</sup>
Dysprosium	Dy	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	4f <sup>10</sup>	4f <sup>9</sup>
Holmium	Ho	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	4f <sup>11</sup>	4f <sup>10</sup>
Erbium	Er	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	4f <sup>12</sup>	4f <sup>11</sup>
Thulium	Tm	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	4f <sup>13</sup>	4f <sup>12</sup>
Ytterbium	Yb	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	4f <sup>14</sup>	4f <sup>13</sup>
Lutétium	Lu	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	5d <sup>1</sup>	4f <sup>14</sup>

### I.4.2.L'ion de terre rare libre

Les niveaux d'énergie des ions de terres rares peuvent être décrits par l'Hamiltonien de l'ion libre, car ils sont indépendants du réseau cristallin. La détermination des niveaux d'énergie est possible à l'aide d'un Hamiltonien qui regroupe toutes les interactions entre les électrons 4f et leur environnement. L'expression de ce Hamiltonien (I.3) noté H dans ce qui suit, comporte trois termes principaux :

$$\mathbf{H} = H_0 + H_{ee} + H_{So} \tag{I.3}$$

- ✓ Le premier terme dans l'expression (I.3) est l'énergie de configuration « H<sub>0</sub> ». Il est à symétrie sphérique et correspond à la distribution des électrons sur les différentes orbites possibles.

- ✓ Le deuxième terme  $H_{ee}$  de l'équation (I.3) est l'Hamiltonien de l'interaction répulsive entre les paires d'électrons de la couche 4f. Cette interaction coulombienne est à la base d'une levée de dégénérescence des niveaux électroniques 4f en termes spectroscopiques notés  $^{2S+1}L$ , et elle dépend de la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ .
- ✓ Le dernier terme de l'équation (I.3) représente l'Hamiltonien de l'interaction spin-orbite. C'est une interaction entre les dipôles magnétiques associés aux moments cinétiques orbital et de spin.
- Les niveaux d'énergie déterminés à ce stade de la décomposition de l'Hamiltonien sont appelés les termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$ . L'effet de ce couplage spin-orbite, les termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$  éclatent en multiplets  $^{2S+1}L_J$  dégénérés «  $2J+1$  » fois où  $J$  est l'opérateur moment cinétique total, tel que :  $J = L + S$ , où les valeurs de  $J$  sont  $L-S < J < L + S$ . [15]

### I.4.3. L'ion de terre rare dans la matrice cristalline

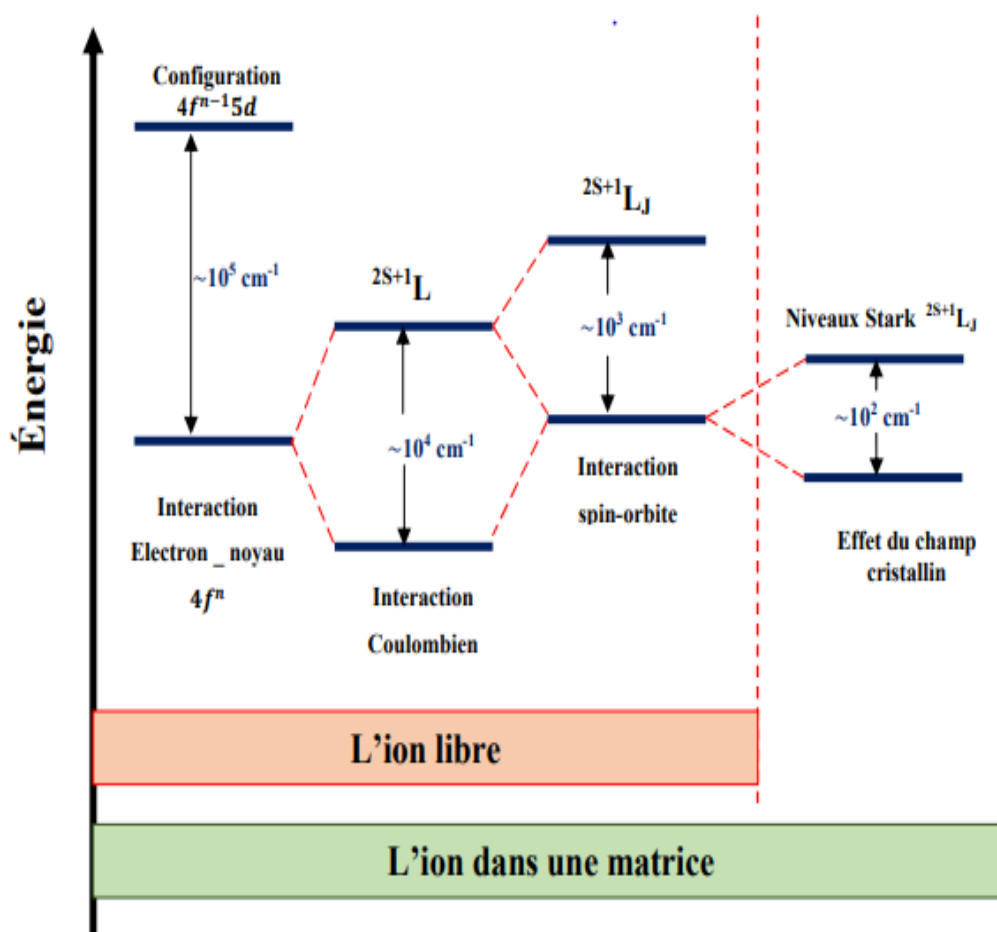
Lorsque l'ion libre est inséré dans une matrice cristalline hôte, il sera indispensable de prendre en considération l'interaction entre le champ électrique créé par les ligands et l'ion  $Ln$ . Cette interaction est appelée champ cristallin [14].

Ce terme sera considéré comme une perturbation dans l'expression (I.3), qui devient :

$$\mathbf{H} = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{cc} \quad (\text{I.4})$$

- ✓ Ce terme prive l'ion libre de sa symétrie sphérique (effet Stark) et par conséquent la levée de dégénérescence des multiplets  $^{2S+1}L_J$  est imposée
  - pour «  $J$  » entier : la levée de dégénérescence totale en  $(2J+1)$  sous niveaux.
  - pour «  $J$  » demi-entier : la levée de dégénérescence est partielle  $(J+1/2)$  sous niveaux.

La figure I.9 montre un schéma représentatif d'un diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $Ln^{3+}$ , sous l'influence des différentes interactions citées ci-dessous.



**Figure I.9 :** Éclatement de la configuration  $4f^N$  de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$  sous l'effet de différents termes de l'Hamiltonien.  $H_{ee}$ : répulsion coulombienne,  $H_{so}$ : couplage spin-orbite,  $H_{cc}$ : champ cristallin [23]

- En 1963, Dieke et son collègue Crosswhite [24], ont effectué des mesures spectrales systématiques de tous les lanthanides trivalents dans  $\text{LaCl}_3$ . Ce diagramme présente l'arrangement des niveaux  $^{2S+1}L_J$  dans la matrice  $\text{LaCl}_3$ . L'interprétation des spectres d'émission des  $\text{Ln}^{3+}$  est souvent réalisée par comparaison avec le diagramme Dieke illustré sur la page ci-dessus (figure I.10).

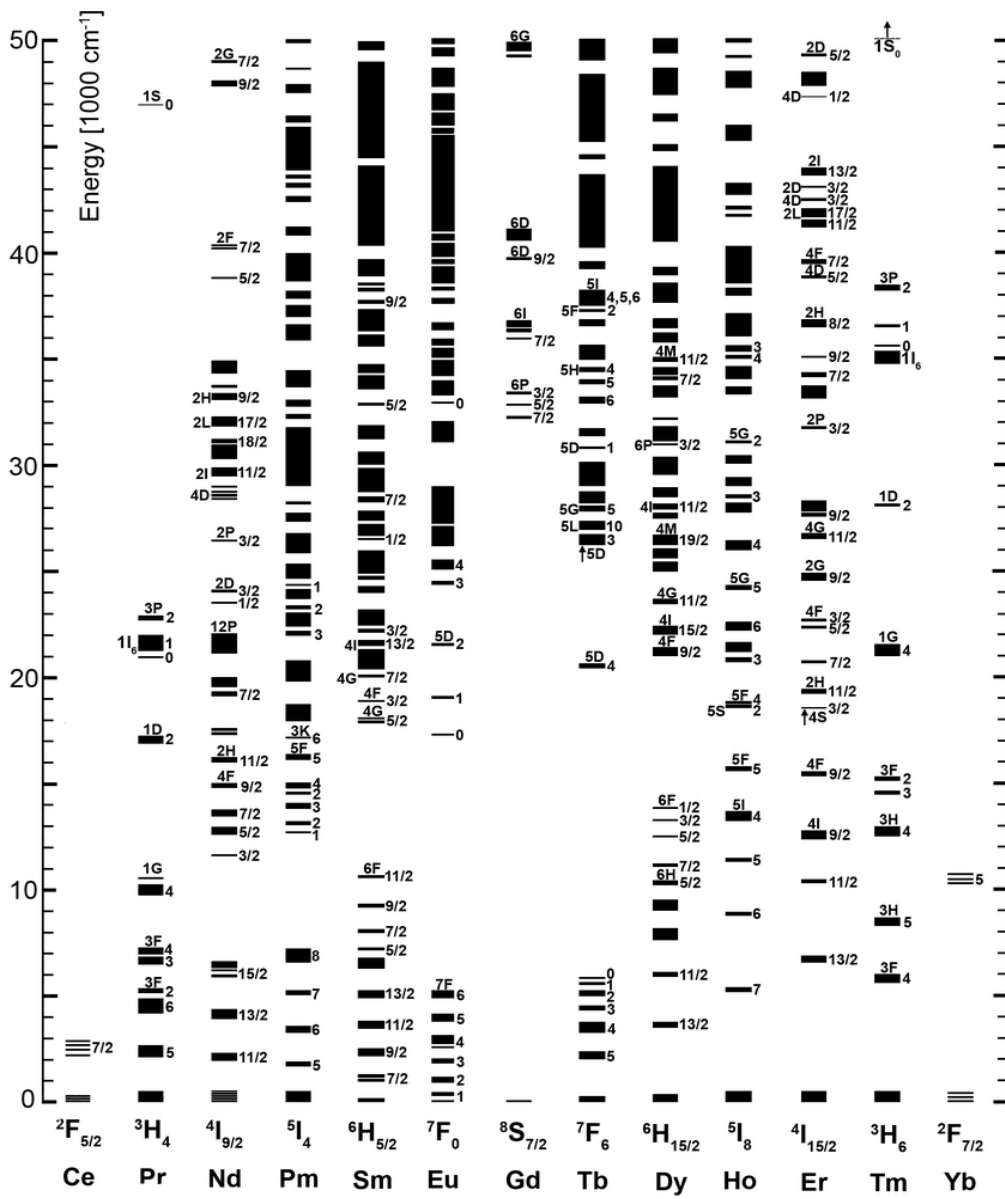


Figure I.10 : Diagramme de Dieke des niveaux d'énergie des ions lanthanides [25]

- Donc l'interaction de champ cristallin joue un rôle limité sur la position des niveaux d'énergie, mais elle diffère d'une matrice à une autre, et conduit à des variations importantes de l'éclatement et des séquences de ces niveaux [26].

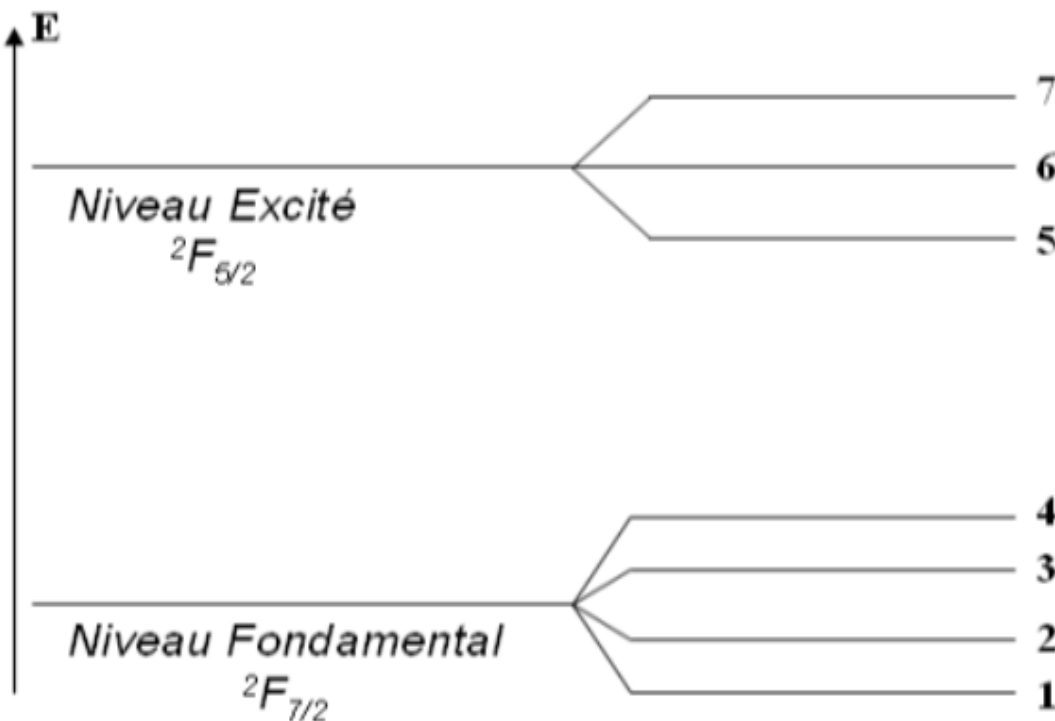


**I.4.4. Niveaux d'énergie des ions de terre rares étudiés (Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>)**

**I.4.4.1. L'ion Ytterbium Yb<sup>3+</sup>**

L'ion Ytterbium trivalent Yb<sup>3+</sup> de numéro atomique Z = 70 possède 13 électrons, optiquement actifs avec sa configuration électronique (4f<sup>13</sup>). Selon la règle de Hund, seulement deux états énergétiques sont possibles pour l'ion Yb<sup>3+</sup>, à savoir : <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> et <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> et il a une grande section efficace d'absorption et il peut être utilisé comme sensibilisateur qui procure une efficacité de transfert d'énergie.

Lorsque l'ion ytterbium est soumis à un champ cristallin, le niveau fondamental <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> de l'ion Yb<sup>3+</sup>, est dégénéré en quatre sous niveaux Stark (J+1/2=7/2+1/2=4) que nous choisissons de noter 1, 2, 3 et 4 et son niveau excité noté <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> est dégénéré en trois sous niveaux Stark (J+1/2=5/2+1/2=3) notés 5, 6 et 7 [23]. Le schéma énergétique résultant pour l'ion ytterbium est représenté sur la figure I.11.

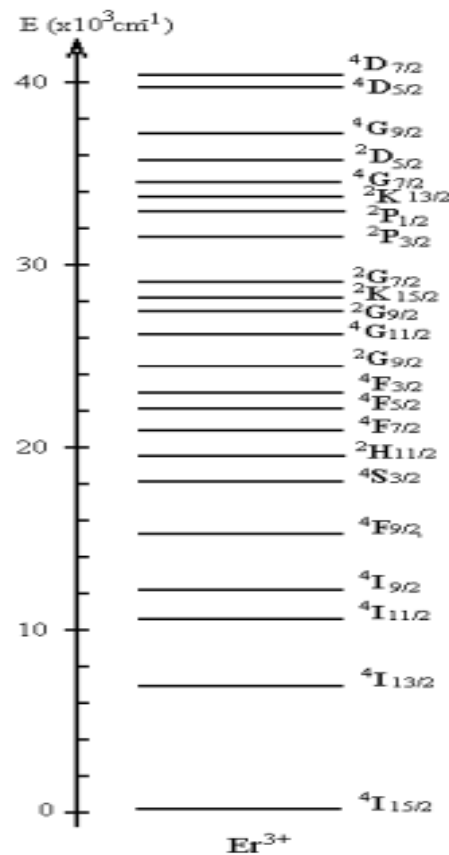


**Figure I.11 :** Diagramme énergétique de l'ion ytterbium Yb<sup>3+</sup> dans une matrice solide [23]

**I.4.4.2.L'ion Erbium Er<sup>3+</sup>**

L'ion Erbium trivalent Er<sup>3+</sup> du numéro atomique Z=68, possède 11 électrons optiquement actifs, dans sa configuration électronique (4f<sup>11</sup>). L'ion Erbium (Er<sup>3+</sup>) possède 17 termes spectroscopiques dont 12 doublets (<sup>2</sup>H(1), <sup>2</sup>H(2), <sup>2</sup>G(1), <sup>2</sup>G(2), <sup>2</sup>F(1), <sup>2</sup>F(2), <sup>2</sup>D(1), <sup>2</sup>D(2), <sup>2</sup>P, <sup>2</sup>L, <sup>2</sup>K et <sup>2</sup>I) et 5 quartets (<sup>4</sup>I, <sup>4</sup>G, <sup>4</sup>F, <sup>4</sup>D et <sup>4</sup>S) qui donne lieu à 41 niveaux de structure fine [27] L'état fondamental est <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> et les niveaux d'énergie 4f correspondants à chaque état possible <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> de l'ion Er<sup>3+</sup> libre sont schématisés sur la figure I.12.

Reisfeld et al. ont été les premiers à étudier l'absorption et l'émission détaillées des spectres de l'ion Er<sup>3+</sup> dans les verres borate, phosphate, germanates et tellurites [28-29]. En effet, cet ion donne lieu à un grand nombre de transitions d'absorption et d'émission dans un large domaine de l'UV jusqu'à PIR, de même qu'il émet principalement dans le domaine de longueur d'onde correspondant aux émissions vertes.



**Figure I.12** : Diagramme énergétique de l'ion libre de l'erbium Er<sup>3+</sup> [14]

### **I.4.5. Les mécanismes de transfert d'énergie (TE)**

Les transferts d'énergie (TE) sont des mécanismes d'interactions entre des ions voisins soit de même type (dopage), soit pour des types différents (Co-dopage). La nature de ces interactions est définie selon la distance inter-ionique.

Cette dernière diminue lorsque la concentration des ions « Ln » augmente. Dans ce cas, la probabilité d'échange d'énergie entre les ions voisins augmente et le rendement de luminescence est amélioré.

Ce processus de TE, se produit directement entre un sensibilisateur S (ion porté dans un état excité et qui cède son énergie) et un activateur A (ion recevant de cette énergie) sans émission radiative et peut provoquer la population des niveaux excités supérieurs au niveau émetteur de l'ion actif [30].

- ❖ Les mécanismes de transfert d'énergie (TE) impliquant des ions de terres rares peuvent être classés en deux grandes catégories :
  - Up-conversion ou émission anti-Stokes.
  - Down conversion ou émission Stokes.

#### **I.4.5.1. Transfert d'énergie par « Up conversion »**

Le phénomène d'Up-conversion (ou conversion ascendante) est un processus optique bien connu qui nous permet de convertir l'absorption de photons de basse énergie en émission de photons de plus haute énergie. Le processus d'UC peut être dénommé par mécanisme d'anti-Stokes [31].

Les principaux mécanismes conduisant aux phénomènes d'up-conversion sont présentés ci-dessous :

### I.4.5.1.1. Absorption dans l'état excité (ESA)

L'ion sensibilisateur absorbe un photon, et après sa relaxation vers le niveau fondamental, il cède son énergie à l'ion activateur qui se trouve dans un état fondamental (1). Par la suite l'ion activateur qui se trouve dans un état excité (2) absorbe un deuxième photon issu de la source d'excitation (ESA), la relaxation de l'ion activateur à partir de son niveau excité (3) vers le niveau fondamental génère un photon d'énergie plus grande que celle du photon absorbé.

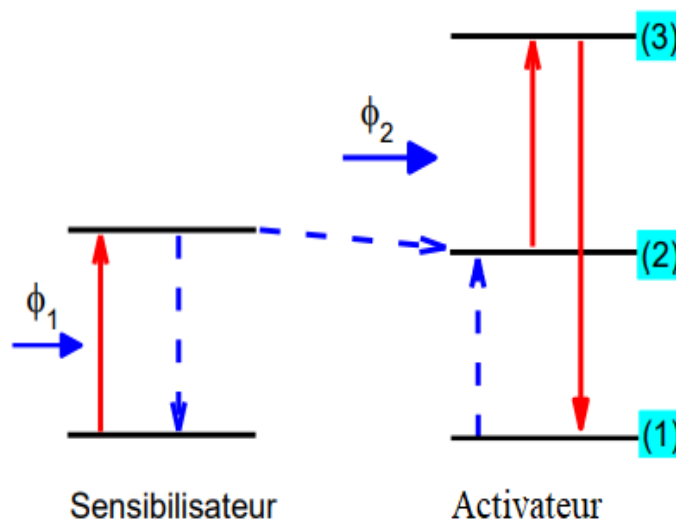


Figure I.13 : processus d'absorption dans l'état excité (ESA) [32]

### I.4.5.1.2. Addition de photons par transfert d'énergie (APTE)

Dans ce cas, l'ion sensibilisateur est le seul qui absorbe les photons incidents. Le Up-conversion est assuré par deux transferts d'énergie de l'ion sensibilisateur, le premier peuple le niveau (2) de l'ion activateur, et le second peuple le niveau (3). Finalement, il y a un retour vers le niveau fondamental avec une émission de la lumière.

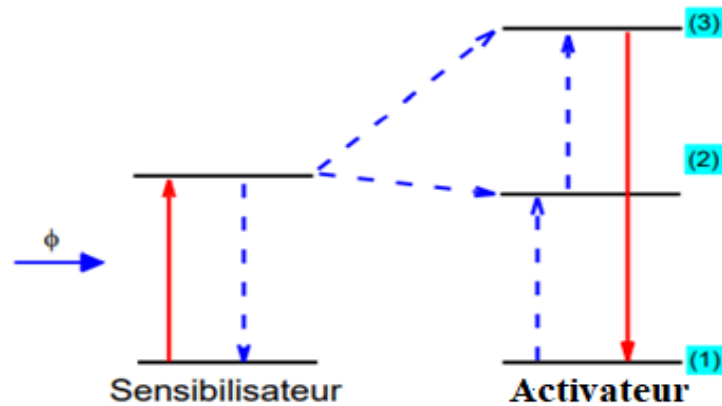


Figure I.14 : processus d'addition de photons par Transfert d'énergie [32]

### I.4.5.3. Relaxation croisée (CR)

L'ion sensibilisateur et l'ion activateur absorbent simultanément chacun un photon du flux incident. Les deux ions se trouvent dans leurs états excités (2), l'ion sensibilisateur se relaxe en donnant son énergie à l'ion activateur qui passe ensuite au deuxième niveau excité (3), puis un retour de l'ion activateur vers son niveau fondamental se fait en émettant de la lumière.

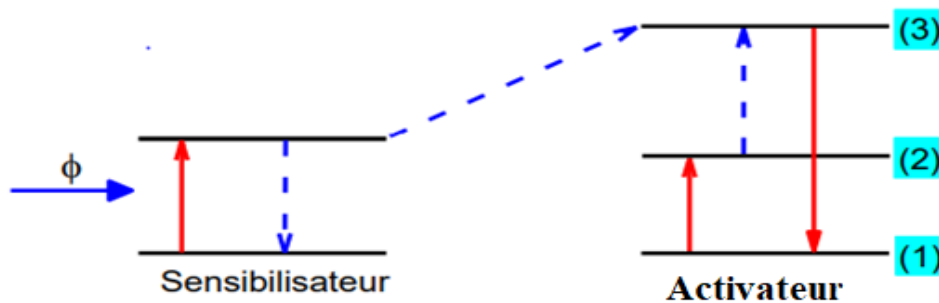


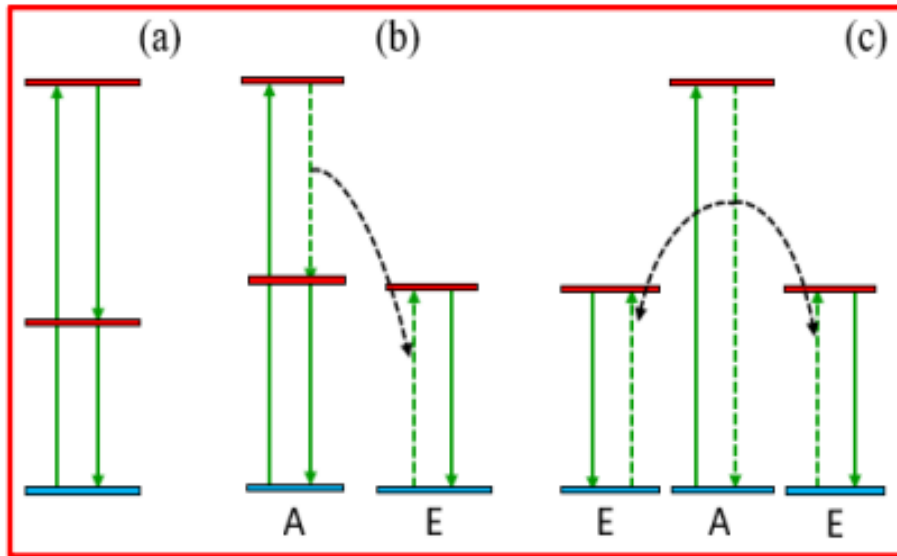
Figure I.15: processus de Relaxation croisée(CR) [32]

**I.4.5.2. Transfert d'énergie par « Down conversion »**

Le « DC » est le processus de PL qui converti une excitation de courte longueur d'onde en une émission à longue longueur d'onde, En d'autres termes, il est défini comme le processus de PL qui multiplie le nombre de photons émis afin de conserver le même nombre de ceux qui sont absorbés. Ce processus de DC peut également être dénommé mécanisme de Stokes. Afin de convertir plus photon de l'UV ou du Vis en deux photons dans le PIR [33-34].

La multiplication peut être réalisée par trois voies différentes comme montré sur la figure I.16

- La première voie se produit avec un seul centre luminescent possédant au moins trois niveaux d'énergie. Après être excité au plus haut niveau, ce centre luminescent relaxe d'abord au niveau intermédiaire, et ensuite au niveau fondamental. Ces relaxations radiatives par deux étapes émettent deux photons (Figure I.16(a)).
- La deuxième voie est réalisée par un couple de centres luminescents (Figure I.16 (b)), où l'un joue le rôle de l'absorbeur et l'autre joue le rôle de l'émetteur. Tout d'abord, l'absorbeur possédant trois niveaux d'énergie absorbe la lumière. Puis, il transfère une part d'énergie à l'émetteur. À la fin, les deux centres relaxent aux niveaux fondamentaux en émettant respectivement un photon.
- La troisième voie est réalisée par trois centres luminescents. Parmi eux, l'un joue le rôle d'absorbeur et deux autres jouent le rôle d'émetteur. Dans ce cas, il n'y a pas de niveau intermédiaire dans l'absorbeur. Par contre, l'écart d'énergie entre les niveaux de l'absorbeur est deux fois plus grand que celui de l'émetteur. L'absorbeur transfère l'énergie absorbée simultanément aux deux émetteurs (Figure I.16 (c)).

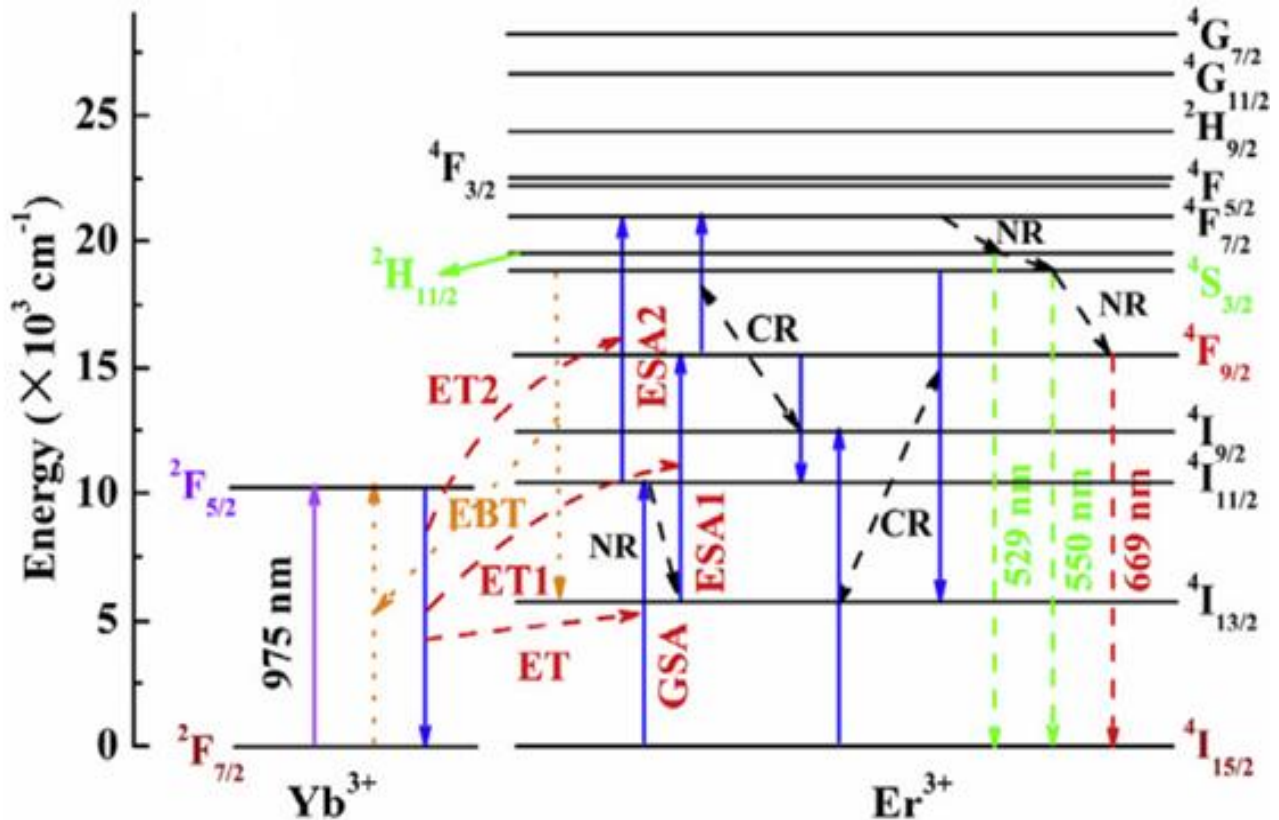


**Figure I.16 :** Les trois voies de la multiplication du nombre de photons (flèches pleines : absorption ou émission de lumière, flèches pointillées : transition non radiative). A : Absorbteur et E : Émetteur [30]

### I.4.6. Le processus Up conversion

L'ion terre rare  $Er^{3+}$  est connu par sa capacité d'addition de photons infrarouges pour produire des émissions vertes et rouge (up-conversion proche IR-Visible). L'un des problèmes de ce processus est la faible section efficace d'absorption de l'ion  $Er^{3+}$  dans le domaine proche infrarouge. Une des solutions proposées pour augmenter son absorption est de coupler cet ion à un autre ion TR qui joue le rôle de sensibilisateur ou d'absorbteur efficace. L'ion  $Yb^{3+}$  est un bon candidat pour ce rôle, car il possède une section efficace d'absorption dix fois plus grande dans le domaine proche infrarouge, et son premier état excité  $^2F_{5/2}$  est en résonance avec le niveau  $^4I_{11/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ . Un excellent transfert d'énergie d' $Yb^{3+}$  vers  $Er^{3+}$  sous excitation proche infrarouge est constaté dans de nombreuses études expérimentales. Toutes ces propriétés rendent le couple  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  parmi les meilleurs Co-dopages utilisés pour réaliser l'up-conversion. Afin de comprendre les principaux phénomènes d'up conversion impliqués dans la population des

niveaux émetteurs de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , nous avons considéré le diagramme des niveaux d'énergie des deux ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice hôte  $\text{KBaY}(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  (figure I.17) [35]



**Figure I.17 :** Diagrammes des niveaux d'énergie des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  et les mécanismes de transfert d'énergie entre les deux ions avec  $\lambda_{\text{ex}}=975 \text{ nm}$  (ESA : absorption à l'état excité, ET : Transfert d'énergie, GSA : absorption à l'état fondamental, EBT : Transfert d'énergie par retour)

- Suite à l'excitation à 975 nm, les transitions les plus probables dans ces ions sont les absorptions de l'état fondamental (GSA) de  $\text{Yb}^{3+} \text{ } ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  et de  $\text{Er}^{3+} \text{ } ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ . Comme la section efficace d'absorption de  $\text{Yb}^{3+}$  dans le proche IR est beaucoup plus grande que celle de  $\text{Er}^{3+}$ , la plupart de l'énergie est absorbée par  $\text{Yb}^{3+}$ . L'énergie correspondant à la relaxation de cet ion de son niveau excité  $^2\text{F}_{5/2}$  vers son niveau fondamental  $^2\text{F}_{7/2}$  est transférée à l'ion  $\text{Er}^{3+}$  initialement



dans son niveau fondamental  $^4I_{15/2}$ . L'ion  $Er^{3+}$  absorbe alors un premier photon et atteint le niveau  $^4I_{11/2}$  par les processus **ET** :  $[Er^{3+} (^4I_{15/2}) + ^2F_{5/2} (Yb^{3+}) \rightarrow Er^{3+} (^4I_{11/2}) + Yb^{3+} (^2F_{7/2})]$ .

Pendant ce temps, l'ion  $Er^{3+}$  qui se trouve au niveau  $^4I_{11/2}$  peut être peuplé à  $^4F_{7/2}$  par une procédure **ESA2** :  $(^4I_{11/2} + \text{photon} \rightarrow ^4F_{7/2})$ , Ou par les processus **ET2** :  $[Yb^{3+} (^2F_{5/2}) + Er^{3+} (^4I_{11/2}) \rightarrow Yb^{3+} (^2F_{7/2}) + Er^{3+} (^4F_{7/2})]$ . Ce dernier émet par NR en cascade des photons vers les niveaux responsables de l'émission verte.

Ensuite, les émissions vertes autour de 529 et 550 nm sont produites via les transitions radiatives  $^2H_{11/2}$  à  $^4I_{15/2}$  et  $^4S_{3/2}$  à  $^4I_{15/2}$ , respectivement, après la relaxation non radiative (NR) de  $^4F_{7/2}$  à  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$ .

De plus, l'émission rouge autour de 669 nm d' $Er^{3+}$  provient de  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , qui comprend deux voies possibles:

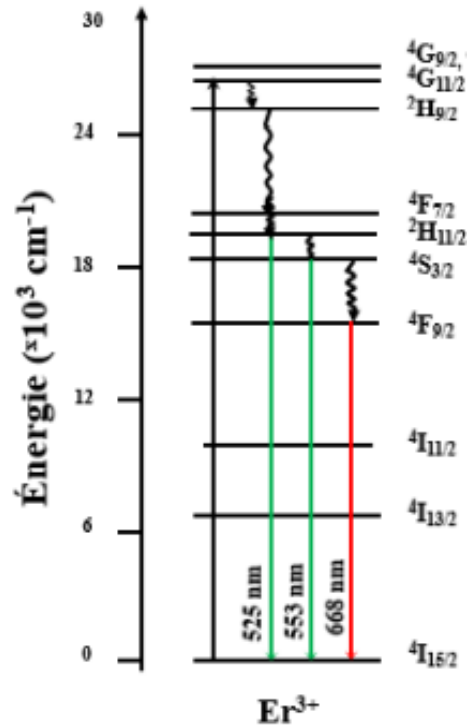
- Les transitions non radiatives (NR) de  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ .
- Le niveau  $^4I_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  peuvent se relaxer en  $^4I_{13/2}$  par le processus :
- La relaxation non radiative (NR) de  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  et ensuite absorber un processus **ESA1** pour être peuplé à  $^4F_{9/2}$ , générant la transition radiative de  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .
- **EBT**:  $[Yb^{3+} (^2F_{7/2}) + Er^{3+} (^4S_{3/2}) \rightarrow Yb^{3+} (^2F_{5/2}) + Er^{3+} (^4I_{13/2})]$ .

De ces deux manières, **ET1**  $[Yb^{3+} (^2F_{5/2}) + Er^{3+} (^4I_{13/2}) \rightarrow Yb^{3+} (^2F_{7/2}) + Er^{3+} (^4F_{9/2})]$  contribue principalement à la population de  $^4F_{9/2}$ .

#### **I.4.7. Le processus Down conversion**

- Sous excitation 375 nm, les électrons dans l'état fondamental de l'ion  $Er^{3+}$  absorbent cette énergie et passent à l'état excité  $^4G_{11/2}$ . Ensuite, des phénomènes de relaxation non radiative successifs génèrent la désexcitation des électrons excités de l'état  $^4G_{11/2}$  aux états émetteurs  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  et  $^4F_{9/2}$ , à partir desquels des émissions vertes et rouges se produisent lorsque les

électrons se relâchent radiativement vers l'état fondamental  $^4I_{15/2}$  (la figure I.18). Ce mécanisme décrit, sous excitation à l'UV ci-dessus sera le même pour l'échantillon  $GdVO_4$  que ce soit mono-dopé à l'Erbium ou bien Co-dopé à l'Erbium et à l'Ytterbium.



**Figure I.18:** Diagrammes des niveaux d'énergie des systèmes  $Er^{3+}$  dans le  $GdVO_4$  et mécanismes down conversion possibles sous excitations UV (375 nm) [30]

**I.4.8. Durée de vie d'un niveau**

L'absorption d'un photon par un ion terre rare fait passer ses électrons d'un état fondamental à un état excité. Les électrons, une fois excités retournent à leur état fondamental, soit par transition radiative, soit par transition non radiative. La probabilité de transition  $W_T$  d'un niveau excité «  $i$  » est donnée par la somme des transitions radiatives  $W_{ij}^R$  et non radiatives  $W_{ij}^{NR}$ , vers l'ensemble des niveaux «  $j$  » possibles. La durée de vie effective  $\tau_i$  du niveau «  $i$  » est inversement proportionnelle à sa probabilité de transition :

$$W_T = \sum_j (W_{ij}^R + W_{ij}^{NR}) = \frac{1}{\tau_i} \quad (\text{I.5})$$

## **I.5. Conclusion**

Après avoir présenté les notions de bases sur les doubles tungstates dans le présent chapitre, et notre choix des matrices cristallines  $\text{LiGd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{W}_2\text{O}_8$  co-dopés  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  qui sont dues aux qualités optiques très importantes et afin de comprendre le comportement des ions TR ( $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ ) incorporés dans ces matrices, il est nécessaire d'exposer les techniques utilisées pour leur élaboration et leur caractérisation.

## *Chapitre II*

# *Techniques d'élaboration et de caractérisation*

### II.1.Introduction

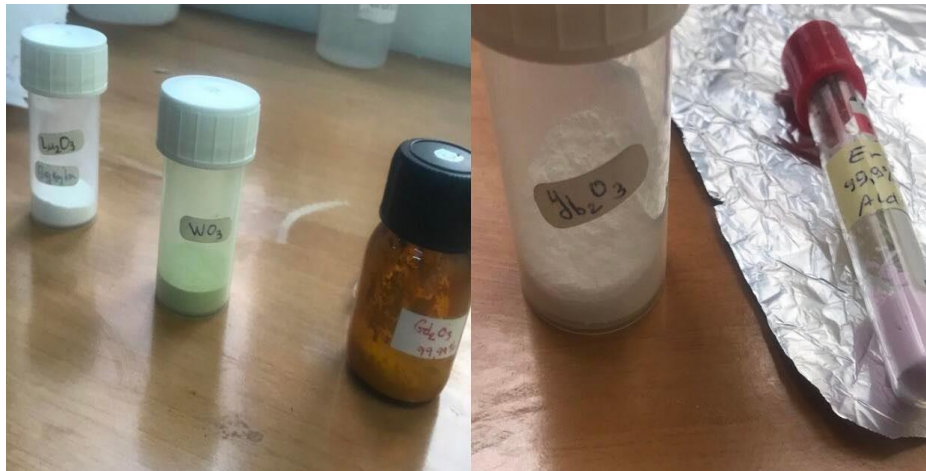
Dans ce chapitre, on a décrit la technique d'élaboration et les méthodes de caractérisation utilisées pour réaliser ce travail. Nous avons synthétisé et caractérisé une série des composés double tungstates à base de gadolinium et de Lutécium co-dopés par les terres rares  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ . La synthèse a été réalisée par réaction à l'état solide à haute température dans des fours résistifs.

### II.2.Élaboration des matériaux

Pour élaborer nos composés, nous avons utilisé des produits de base de hautes puretés qui sont présentés dans la (Figure II.1). Ces produits se présentent sous formes de poudres d'oxydes de métaux dont la pureté et l'origine sont indiqués sur le tableau II.1 suivant :

**Tableau II.1:** puretés et origines des produits de base [36]

Désignation	Formule	Origine	Pureté %
Tungstène (VI)	$\text{WO}_3$	Ventron	99.7
Carbonate lithium	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Alfa Aeser	99.998
Oxide de gadolinium	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	CERAC	99.99
Oxide de lutécium	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	Aldrich	99.99
Oxide ytterbium(III)	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	Alfa Aeser	99.9
Oxide erbium(III)	$\text{Er}_2\text{O}_3$	Aldrich	99.99



**Figure II.1:** produits de base

### **II.3. Matériels utilisés**

La synthèse a été faite en utilisant les outils suivants :

Nous avons utilisé une balance de précision pour faire les pesées, un mortier en agate pour broyer les différentes poudres, des nacelles en alumine utilisés comme creusets, un four tubulaire résistif pour réaliser les différents traitements thermiques.

#### **II.3.1. Mortier**

Le choix du mortier, pour la préparation de la poudre est très important. En effet un mortier doit être fabriqué avec les bons matériaux, car l'ensemble mortier-pilon doit être assez dur pour écraser les poudres. De plus, les éléments chimiques constituant le mortier ou le pilon n'interagissent pas avec les poudres. L'agate est utilisée pour fabriquer des mortiers et des pilons pour broyer et mélanger les produits chimiques en raison de sa dureté et sa résistance aux acides (figure II.2).



**Figure II.2 :** mortier et pilon en agate

### **II.3.2. Nacelles**

Afin d'éviter les réactions à hautes températures, les nacelles utilisées sont faites d'alumine de haute pureté et non poreuse. Notre contrainte dans le choix des dimensions des nacelles 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 (FigureII.3).



**Figure II.3 :** la nacelle utilisée dans le laboratoire

### **II.3.3.La balance**

Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type *Sartorius Basic* à 3 décimales (1 mg) pour les pesées des précurseurs (Figure II.4).

La balance est tarée avant que les pesées sont effectuées. La lecture est effectuée en tenant compte de tous les chiffres de la précision de la balance



**Figure II.4 :** Balance numérique utilisée dans le laboratoire

### **II.3.4.Four tubulaire de type CARBOLITE**

Le four utilisé est un four tubulaire résistif de marque CARBOLITE (Figure II.5). Il appartient au laboratoire LASICOM de USDB Saad Dahleb, est constitué de deux parties séparées :

- ✓ Un système d'alimentation et de commande de type Eurothem.
- ✓ Un corps du four constitué par une zone chauffante résistive munie d'une chambre tubulaire et fermée par des bouchons en alumine pouvant faire passer un gaz pendant la synthèse.

La température maximale que le four peut atteindre est de 1500 °C. Le four est basé sur une série de régulateurs de température qui reposent sur des algorithmes PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée). Ce sont des fonctions mathématiques permettant de réguler la puissance et la température souhaitée du four avec une rampe simple à la consigne et un minuteur. Le régulateur PID permet d'effectuer jusqu'à 8 programmes successifs.

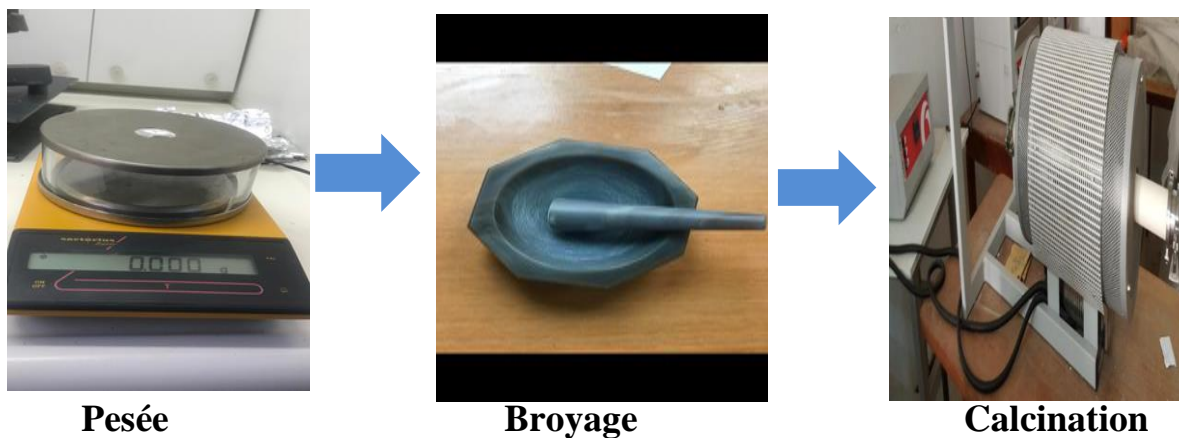




**Figure II.5 :** Four tubulaire de marque CARBOLITE [20]

#### **II.4.Étapes de synthèse**

La méthode de préparation des composés est le mélange des quantités stœchiométriques des produits réactifs. Pour réaliser la réaction chimique à l'état solide, nous appliquons ces différentes étapes indispensables :



**Figure II.6 :** Les étapes de synthèse

## Chapitre II Techniques d'élaboration et de caractérisations

### II.4.1. Pesée et broyage

Le travail commence par une pesée précise à 3 décimales à l'aide d'une balance au moyen d'un support en papier Aluminium. Avant chaque pesée, nous tenons à remettre à zéro la balance. Ensuite, nous mettons le produit dans le papier d'aluminium. Ce dernier est changé après chaque pesée pour éviter la contamination des produits. Puis, nous pesons notre produit au moyen d'une balance numérique sartorius en prenant soin de peser avant et après chaque traitement thermique. Le mélange des produits est broyé soigneusement à l'aide d'un mortier et un pilon afin d'obtenir un mélange fin et homogène. Les produits mélangés sont ensuite placés dans une nacelle qui servira de creuset de réaction à l'état solide. Ces nacelles sont ensuite placées à l'intérieur d'un four en prenant soin de les mettre au centre de la zone de chauffe. Une fois la réaction réalisée, nous éteignons le four et nous laissons refroidir pour pouvoir récupérer la nacelle.

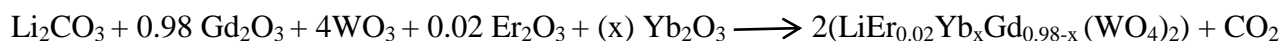
### II.4.2. La calcination

Cette opération a pour but de transformer le mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline définie. Les matériaux sont soumis à un cycle thermique. Ce traitement thermique se fait dans un four à régulations en ajustant les paramètres suivants : la vitesse de montée en température, la température, la durée du/des palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement.

### II.5.Élaboration des composés $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ co-dopés, $(x\%)\text{Yb}^{3+}$ , $(y\%)\text{Er}^{3+}$

Les poudres de formule  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2 : (x\%)\text{Yb}^{3+}$ ,  $(y\%)\text{Er}^{3+}$  ont été élaborées par la réaction à l'état solide au laboratoire LASICOM de l'université Saad Dahleb à Blida, à noter que la concentration de  $\text{Er}^{3+}$  est fixée à 2%, tandis que la concentration de  $\text{Yb}^{3+}$  prend les valeurs de 2%, 6% et 16%.

Les réactions à l'état solide sont réalisées selon l'équation stœchiométrique suivante :



Nous avons utilisé des produits de base sous forme des oxydes à haute pureté, les quantités stœchiométriques de ces produits ont été soigneusement pesées. Les poudres sont ensuite

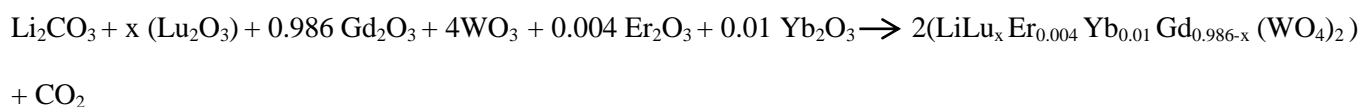
## Chapitre II Techniques d'élaboration et de caractérisations

Broyées dans un mortier en agate puis placées dans une nacelle en alumine, qui elle est ensuite placée à l'intérieur du four à une température de 700 °C avec une rampe de 2 °C/min et un palier de 25 h. Une fois la réaction de calcination est réalisée, le four est mis hors tension pour le laisser refroidir jusqu'à la température ambiante afin de pouvoir retirer le composé.

### II.6.Élaboration des composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ co-dopés 1% $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4% $\text{Er}^{3+}$

Les poudres de formule  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopés: 1%  $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4%  $\text{Er}^{3+}$  ou x est la fraction molaire des ions  $\text{Lu}^{3+}$  pour x%=2.5% ,5%,80%,90%,95%, ont été élaborées par la réaction à l'état solide.

L'équation de la réaction :



Les poudres des produits de bases sont pesées dans les rapports stœchiométriques suivant le tableau II.2 ci-dessous :

**Tableau II.2 :** Quantité de poudre de base pour 1g de composé

Composé	$\text{WO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	$\text{Er}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$
$\text{LiGd}_{0.961}\text{Lu}_{0.025} \text{Er}_{0.004}\text{Yb}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$	0.702	0.055	0.263	0.007	0.001	0.002
$\text{LiGd}_{0.936}\text{Lu}_{0.05} \text{Er}_{0.004}\text{Yb}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$	0.695	0.054	0.254	0.014	0.001	0.002
$\text{LiGd}_{0.186}\text{Lu}_{0.8} \text{Er}_{0.004}\text{Yb}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$	0.687	0.054	0.05	0.236	0.001	0.002
$\text{LiGd}_{0.086}\text{Lu}_{0.9} \text{Er}_{0.004}\text{Yb}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$	0.685	0.054	0.023	0.264	0.001	0.002
$\text{LiGd}_{0.036} \text{Lu}_{0.95} \text{Er}_{0.004}\text{Yb}_{0.01}(\text{WO}_4)_2$	0.685	0.054	0.009	0.279	0.001	0.002

## **Chapitre II Techniques d'élaboration et de caractérisations**

Les quantités stœchiométriques des produits de départ ont été pesées dans des Proportions molaires appropriées, broyées et mélangées manuellement dans un mortier en agate. Le mélange a été placé dans une nacelle en alumine et ensuite placée à l'intérieur du four selon les cycles suivants : 700 °C ( 10 h), 730 °C(15 h) sauf pour les trois premiers échantillons avec x%=2.5% ,5% et 80% et pour les deux derniers échantillons avec x%=90% et 95% qui sont préparés à différentes conditions de temps et de température de traitements calcinés a 800<sup>0</sup> pendant 72h et recalcinés a 850<sup>0</sup> pendant 96h .Tous les opérations ont été faites avec une rampe de montée et de descente en température 2 °C/min.

Une fois les produits synthétisés nous passons à l'étape de caractérisation des composés obtenus par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, spectroscopie FTIR et photoluminescence.

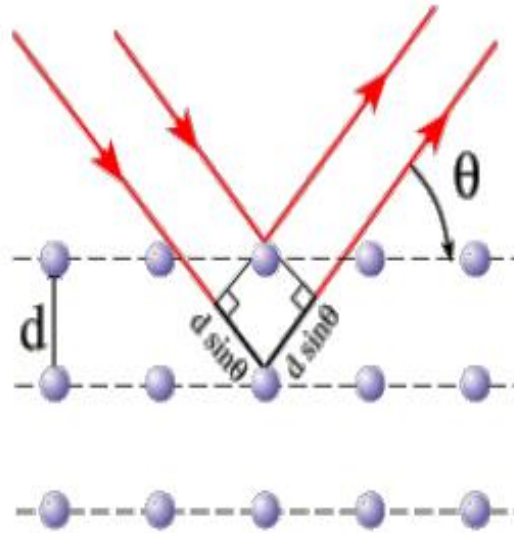
### **II.7.Techniques de caractérisation**

#### **II.7.1.Diffraction des rayons X (DRX)**

##### **Identification des phases :**

La DRX est une méthode non destructive, très utilisée. Pour caractériser la structure d'un matériau .Elle permet de déterminer la structure du matériau étudié et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données JCPDS. Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites et contraintes présentes dans l'échantillon à analyser.

Le principe de DRX est basé sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un réseau cristallin ordonné caractérisé par des distances inter réticulaires  $d_{hkl}$ . Les rayons diffusés satisfont la condition de Bragg donnent lieu à des pics de diffraction (Figure II.7).



**Figure II.7 :** Représentation du chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde  $\lambda$  selon le modèle Bragg

- La loi de Bragg indique la corrélation entre la distance inter réticulaire  $d$ , l'angle entre le faisceau incident et le plan atomique diffuseur  $\theta$  et la longueur d'onde afin d'avoir une interférence constructive. Ainsi, la relation est la suivante :

$$2. d.\sin (\theta) = n.\lambda$$

Où  $n$  est l'ordre de réflexion,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X,  $d$  est la distance entre deux plans atomiques et  $\theta$  est l'angle de Bragg.

La loi de Bragg peut être décrite de manière vectorielle, utile lors d'études sur monocristal ou en diffraction d'électrons.

Le vecteur  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$  (avec les modules :  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ ) est défini comme étant la différence entre les vecteurs impulsion  $\mathbf{k}_0$  incident et  $\mathbf{k}$  émergent ( $\lambda$  étant la longueur d'onde du rayonnement incident). Il est relié aux vecteurs du réseau réciproque  $\mathbf{r}_{hkl}^* = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$  où  $h, k$  et  $l$  sont les indices de Miller traditionnels,  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  sont les vecteurs de base du réseau réciproque, par la relation:  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k} = 2\pi \mathbf{r}^* \mathbf{hkl}$

## **Chapitre II    Techniques d'élaboration et de caractérisations**

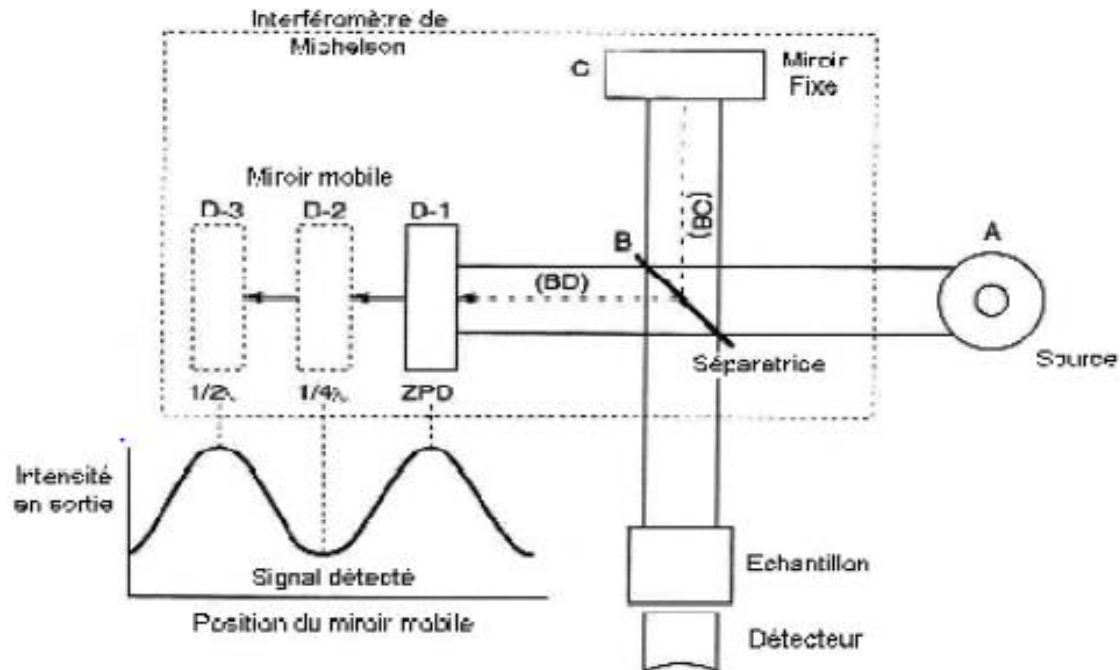
Par cette relation, on peut définir des plans cristallins (h, k, l) perpendiculaires à des vecteurs de réseau réciproque  $r^*_{hkl}$ , notions indispensables lors de descriptions morphologiques ou d'interprétation de diffractions d'électrons.

### **II.7.2.Spectroscopie d'absorption Infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) 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.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant exposer cet échantillon à un faisceau de lumière infrarouge. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique mais elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier [37].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La Figure II.8 présente le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.



**Figure II.8 :** Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [15]

### II.7.3.Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui peut fournir rapidement des informations chimiques et structurales sur tous les matériaux. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge.

L'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique (laser), il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat.

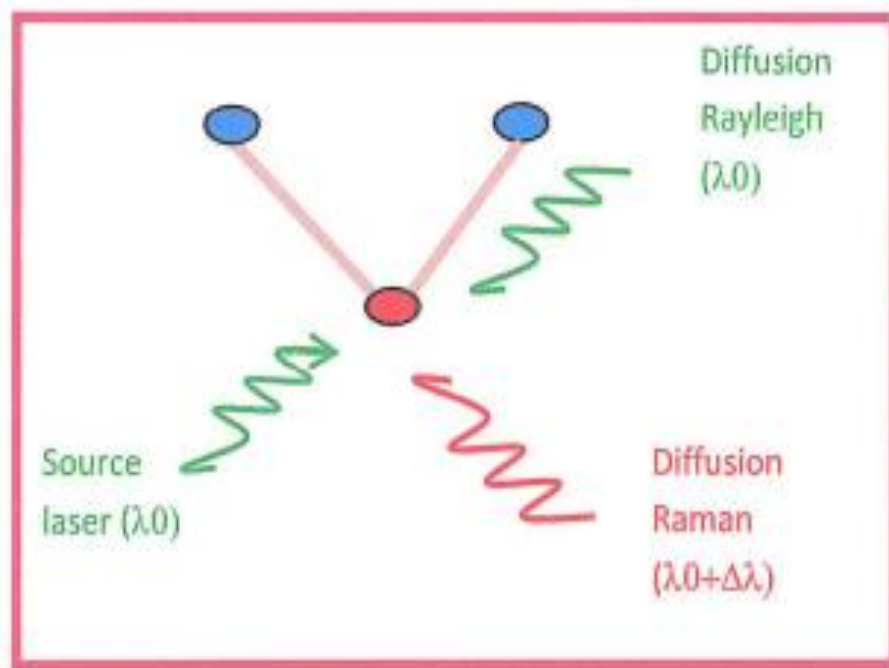
#### **Principe :**

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Lors de l'interaction entre une radiation lumineuse monochromatique (laser) et la matière, une faible partie des photons est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Il y a deux types de diffusion : élastique et

## Chapitre II Techniques d'élaboration et de caractérisations

inélastique. S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, alors la diffusion est élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée, c'est la diffusion Rayleigh (Figure II.9).

La diffusion Raman correspond à la diffusion inélastique d'un photon incident par la matière sondée. La diffusion est inélastique dans le cas où il y a un échange d'énergie entre le photon incident et une molécule via la création ou l'absorption d'un phonon optique.



**Figure II.9** : Schéma montrant processus de diffusion de la lumière [38]

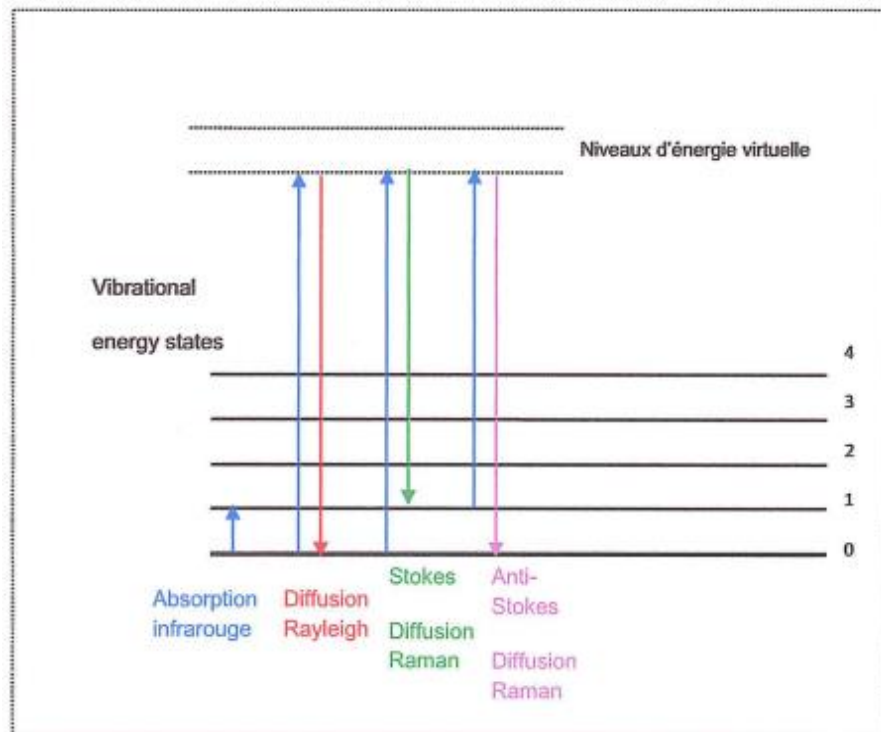
Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé virtuel, lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés qui sont schématisés sur la figure II.10 :

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.



## Chapitre II Techniques d'élaboration et de caractérisations

- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation c'est la diffusion Raman Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation c'est la diffusion Raman anti-Stokes.



**Figure II.10 :** Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman [39]

### II.7.4. Spectroscopie de luminescence

La spectroscopie de luminescence (photoluminescence PL) est une technique d'analyse du rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, émis par un matériau excité électroniquement. Elle consiste principalement à mesurer des spectres (d'excitation, d'émission) de luminescence et de la durée de vie moyenne du niveau excité.

### II.7.4.1.Principe

Le principe de la spectroscopie de PL est basé sur l'étude de l'émission des photons d'un échantillon suite à une excitation citée par une radiation généralement monochromatique en se servant d'un système de détection performant tel qu'en toute généralité l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation au cas d'émission Stokes. En effet, l'échantillon est porté à un état excité par un rayonnement expédié d'une lampe (ou bien une source laser) couplée avec un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde désirée. Alors, l'échantillon va émettre une lumière qui sera collectée et détectée à l'aide d'un détecteur. Puis, elle est focalisée à l'entrée d'un spectromètre muni d'un photomultiplicateur capable de détecter les photons de la lumière émise. Ce photomultiplicateur est connecté à un ordinateur permettant d'enregistrer le spectre de PL (figureII.11).

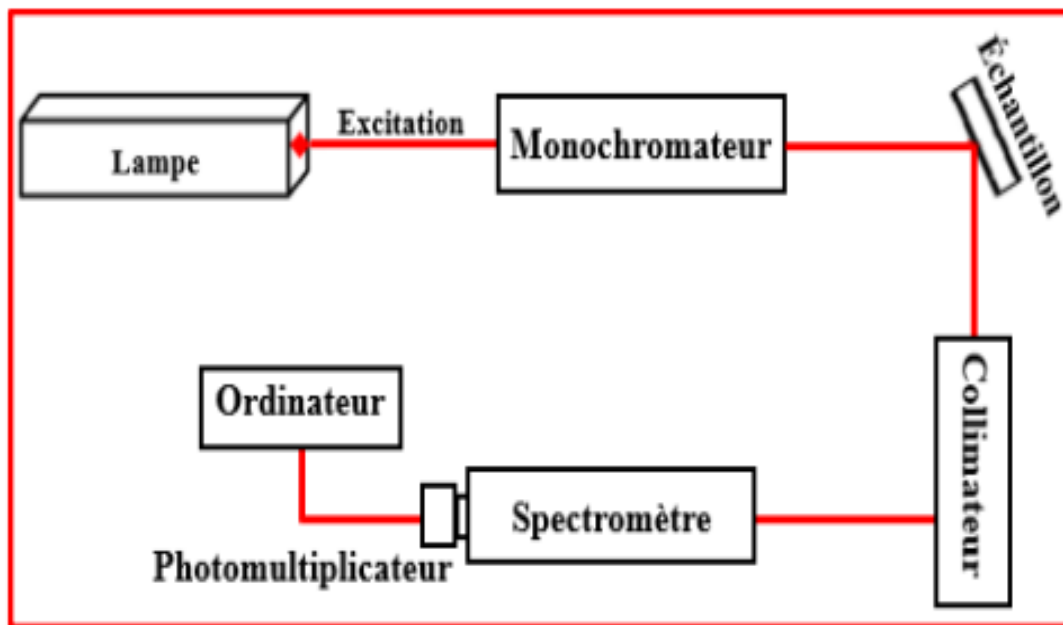
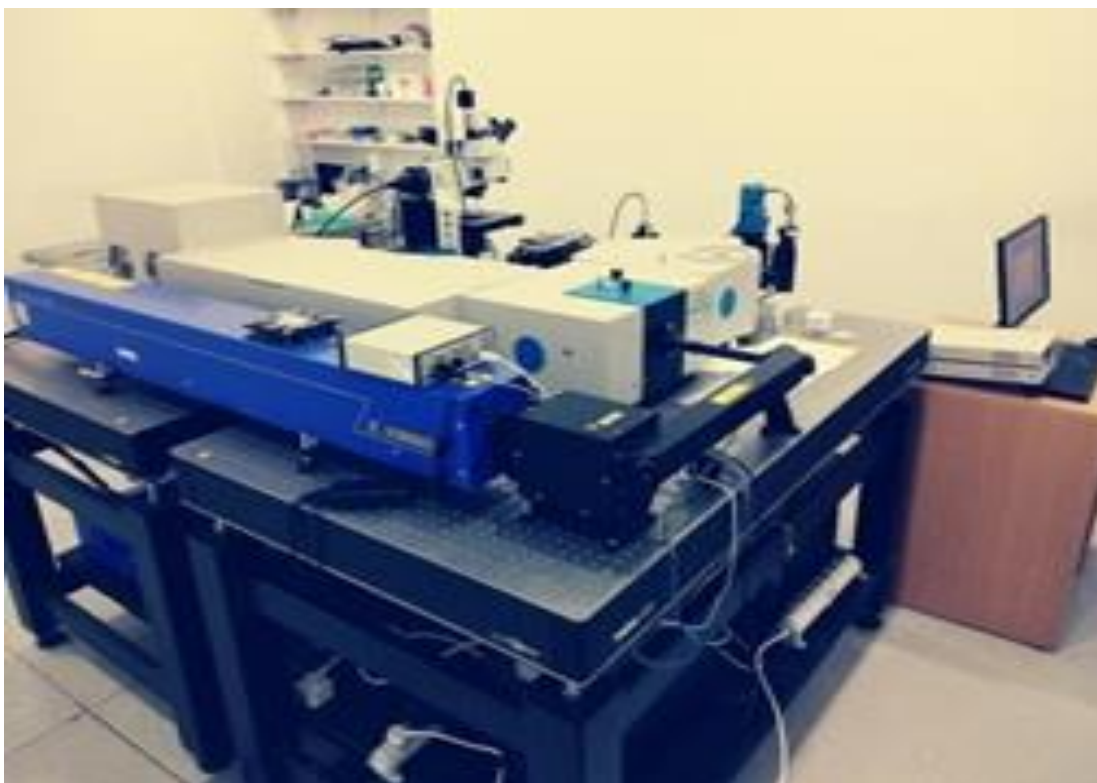


Figure II.11 : Schéma de principe de la photoluminescence [30]

### II.7.4.2.Appareillage

Les mesures de luminescence à température ambiante des échantillons  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}(\text{WO}_4)_2$  codopés  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  ont été effectuées avec un système spectrophotomètre Horiba Jobin Yvon de type Fluorolog-3 Modèle FL3-DFX-IHR320 du Centre de Recherche en Technologie du Semi-conducteurs pour l'Énergétique (CRTSE) qui est doté d'une lampe Xénon ( $p= 450 \text{ W}$ ) [31], en tant que source d'excitation pour les mesures d'émission en mode fluorescence, et une lampe Xénon pulsée pour des mesures des déclins d'émission en mode phosphorescence et faire ensuite des mesures de durée de vie .



**Figure II.12** : Spectrophotomètre Horiba Jobin Yvon de type Fluorolog-3 Modèle FL3-DFX-IHR320

### **II.8. Conclusion**

Donc après la synthèse de nos échantillons  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopés  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  par les différentes étapes qu'on a expliqué dans ce chapitre (le pesé des produit commerciales, le broyage, calcination), on va à la dernière étape pour caractériser les poudres qu'on a synthétisés pour mieux comprendre le comportement de nos échantillons synthétisés.

# *Chapitre III*

## *Résultats et Discussions*

### **III.1.Introduction**

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux ainsi qu'aux discussions relatives aux propriétés structurales, vibrationnelles et optiques des composé  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopés  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ .

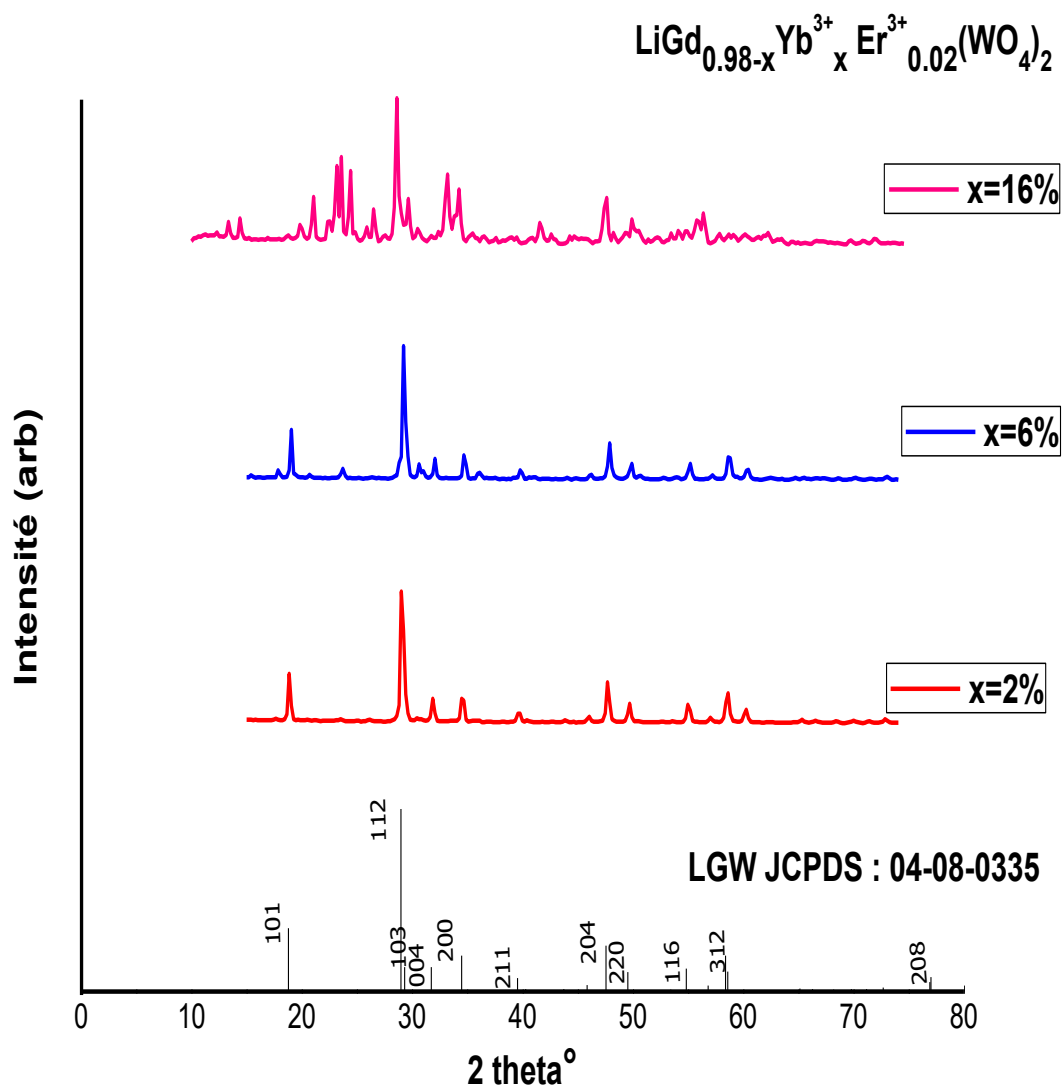
Dans ce travail , on va commencer par l'étude des composés  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  co-dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  avec différentes concentrations , à noter que la concentration d' $\text{Yb}^{3+}$  prend les valeurs de 2%, 6% et 16% , tandis que la concentration d' $\text{Er}^{3+}$  est fixée à 2%, et on a fait une substitution partielle des cations trivalents  $\text{Gd}^{3+}$  par  $\text{Lu}^{3+}$  qui conduisant à un grand nombre des nouveaux composés de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopé 1%  $\text{Yb}^{3+}$  ,0.4%  $\text{Er}^{3+}$  avec ( $x\%=2,5\%$ , 5%, 80%, 90%, 95%).

Les échantillons synthétisés ont été analysés par DRX, la spectroscopie FT-IR et RAMAN et la photoluminescence (PL). La luminescence de ces matériaux a été étudiée en détail à la lumière de deux processus les déplacements Stokes (Down conversion) et anti-Stokes (Up conversion).

### **III.2.Caractérisation structurale par DRX**

L'identification des phases de nos composés a été effectuée par comparaison avec les fiches JCPDS au moyen du logiciel X'pert High Score Plus. Les diffractogrammes obtenus ont tous été comparés avec les bases de données de ce logiciel afin de rechercher l'existence des phases stœchiométriques synthétisées. L'étude structurales des différentes phases a été réalisée en fonction des paramètres de la concentration de co-dopage  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  et avec différentes concentrations de la substitution de  $\text{Gd}^{3+}$  par  $\text{Lu}^{3+}$  dans la phase mère et en fonction de température (durée) de traitement.

Les diffractogrammes des rayons X sur les poudres synthétisées  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations de  $\text{Yb}^{3+}$  ( $x\%= 2\%$ , 6% et 16%) et  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ co-dopés 1%  $\text{Yb}^{3+}$  / 0.4%  $\text{Er}^{3+}$  avec ( $x\%= 2,5\%$ , 5% ,80%, 90% et 95%) sont représentés sur la figure III.1, III.2.



**Figure III.1** : Les diffractogrammes DRX des composés  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$

Pour différentes concentrations ( $x\% = 2\%$ ,  $6\%$  et  $16\%$ )

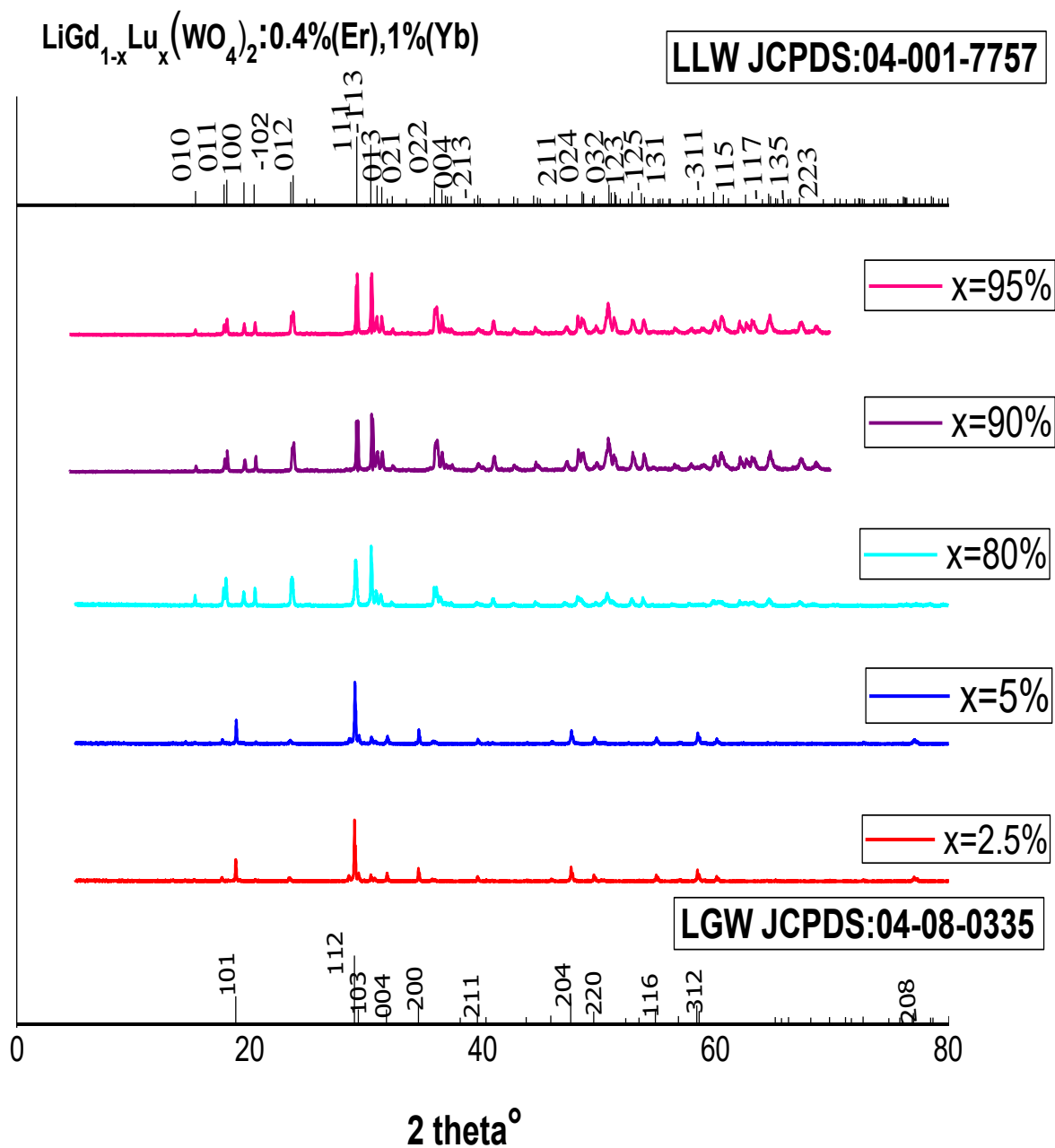


Figure III.2 : Les diffractogrammes DRX des composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2 : 0.4\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Yb}^{3+}$  pour différentes concentrations ( $x=2,5\%, 5\%, 80\%, 90\%$  et  $95\%$ )



La figure III.1 illustre bien que tous les pics de diffraction caractéristiques de la fiche JCPDS N° : 04-08-0335 sont retrouvés sur les spectres DRX pour les composés  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}$  ou  $x=0.02$  et  $0.06$  qui confirme évidemment l'incorporation des éléments de co-dopages  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice hôte  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  et la formation des composés bien cristallisés de la même structure. Ces échantillons analysés présentent la structure cristalline tétragonale monophasé du composé  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  de groupe d'espace ( $I4_1/a$ ).

Lorsqu'on augmente la concentration d'ytterbium jusqu'à 16 %, il y a l'apparition de nouveaux pics qui ne correspondent pas à la phase  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ , donc nous remarquons que le co-dopage de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  avec 2 % et 6 % d'ytterbium permet de conserver la structure de LGW, donc cette structure change avec un taux de co-dopage de 16 % d' $\text{Yb}^{3+}$  [40].

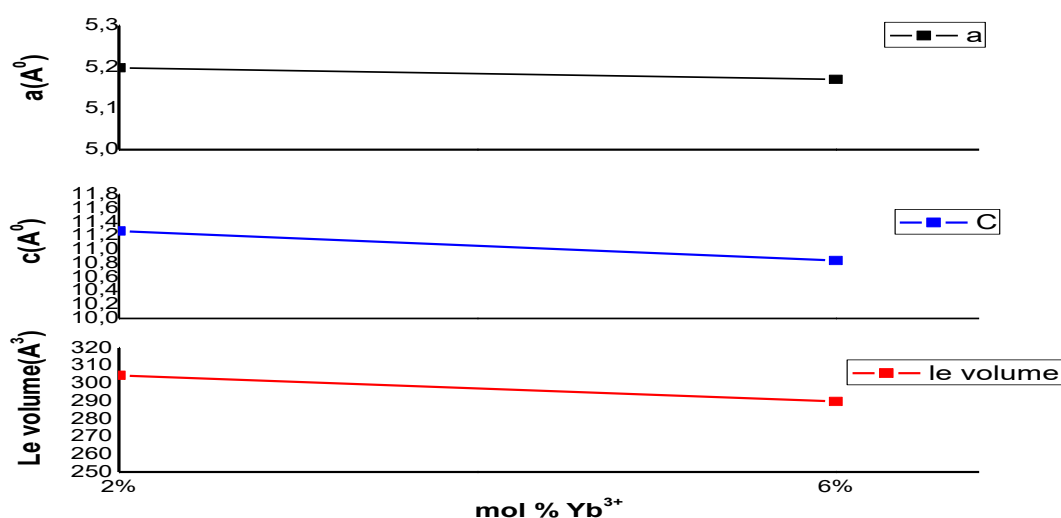
La figure III.2 montre les pics pour les composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$  / 0.4%  $\text{Er}^{3+}$ , on distingue deux intervalles : le premier pour  $x=0.025$  et  $0.05$  ou la phase correspond à la fiche JCPDS N° : 04-008-0355, donc ces échantillons analysés présentent la structure cristalline tétragonale du composé  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  avec le groupe d'espace ( $I4_1/a$ ).

Cependant, le deuxième intervalle la concentration de Lutécium à partir  $x=0.8$ , on remarque le passage de la phase  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  de structure tétragonale avec le groupe d'espace ( $I4_1/a$ ) vers la phase  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  de structure monoclinique avec le groupe d'espace ( $P2/n$ ) conformément à la fiche JCPDS N° : 04-001-7757.

Au résumé, la conservation de la phase  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  est limitée selon la substitution de  $\text{Gd}^{3+}$  par  $\text{Lu}^{3+}$  avec une valeur de  $x=0.05$  [36].

### III.2.1.Évolution des paramètres de maille LGW : x% Yb<sup>3+</sup>, 2% Er<sup>3+</sup> en fonction du taux de concentration Yb<sup>3+</sup>

Les paramètres de maille pour les composés LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>co-dopés (x%)Yb<sup>3+</sup>,2% Er<sup>3+</sup> synthétisés aux différentes teneurs en ytterbium qui ont été déterminés à partir des diffractogrammes obtenu sont regroupés sur le Tableau III.1. Les variations de ces paramètres (a et c), ainsi que le volume de la maille sont données sur la figure III.3.



**Figure III.3 :** Évolution des paramètres et du volume de maille des composés LGW en fonction de la concentration d'ytterbium

**Tableau III.1 :** Les paramètres et volume de maille déterminés des composés LGW en fonction de la concentration d'ytterbium

Concentration Yb <sup>3+</sup>	Le paramètre a (Å <sup>0</sup> )	Le paramètre c (Å <sup>0</sup> )	Le volume (Å <sup>3</sup> )
2%	5.19	11.27	304.5
6%	5.17	10.84	289.74

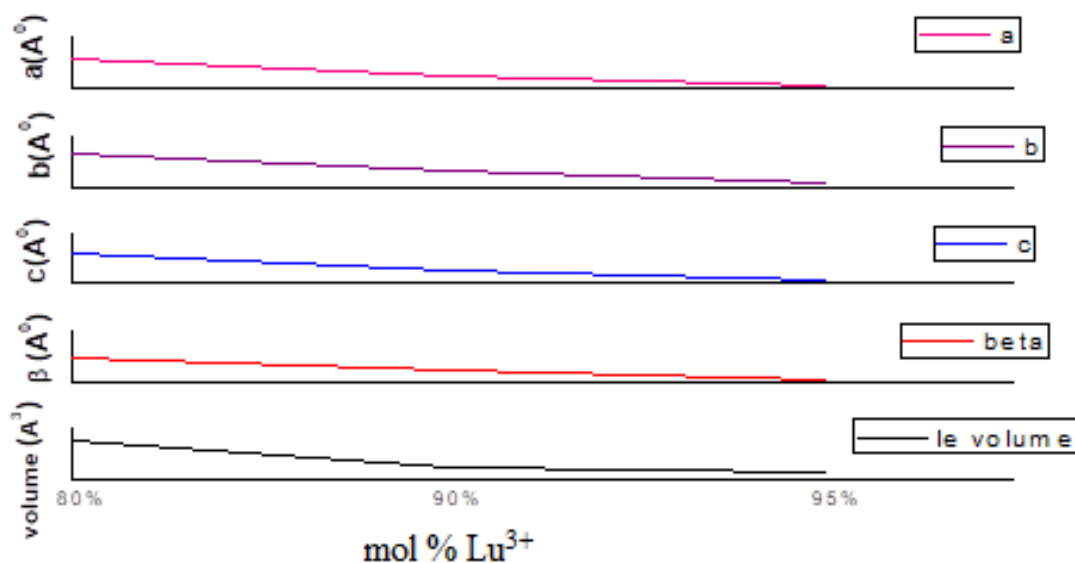
Les graphes présentent la variation des paramètres de la maille  $a$  et  $c$  en fonction du co-dopage  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , cette évolution linéaire obéit à la loi de Végard : le volume diminue lorsque la teneur d'ytterbium augmente et par conséquent cela confirme que la solution LGW co-dopé 2-6%  $\text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  est une solution solide cristalline pure.

Le rayon ionique du gadolinium trivalent, égale à  $1,053\text{Å}$  est supérieur au rayon ionique du ytterbium de rayon ionique  $0,868\text{Å}$ . Ces écarts de volume peuvent être dus au rétrécissement de la maille en raison de différence de taille entre les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  [15].

### III.2.2.Évolution des paramètres de maille de la solution solide $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x$

$(\text{WO}_4)_2$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4%  $\text{Er}^{3+}$

L'évolution des paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$ ), ainsi que le volume de la maille de cette solution suit la loi de Végard. La Figure III.4 présente cette évolution.

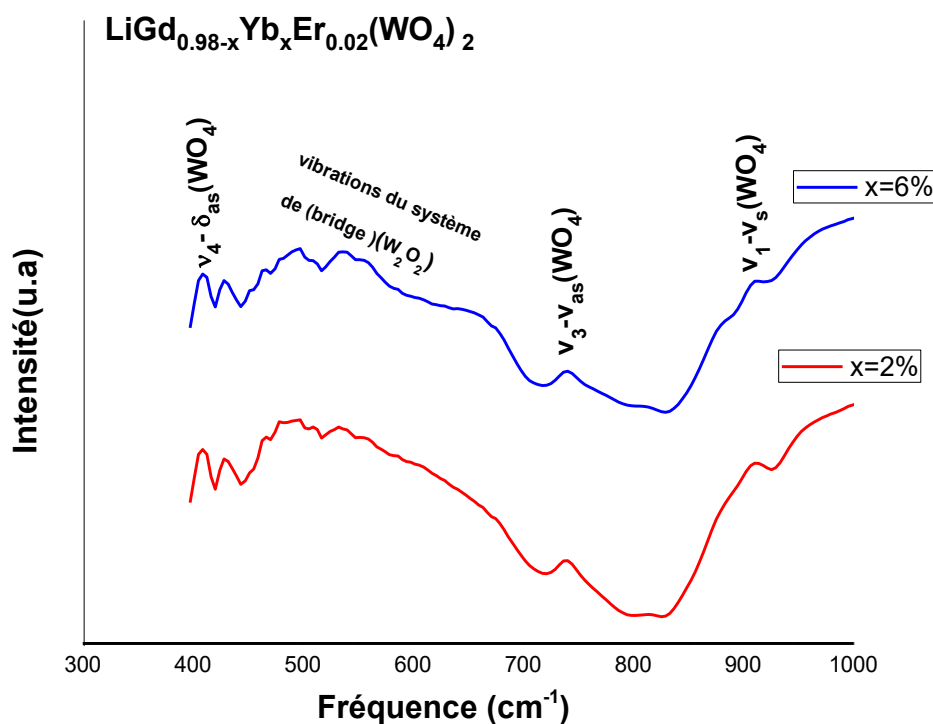


**Figure III.4 :** Variation des paramètres de maille de la solution solide  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  en fonction de la concentration du Lu ( $x\% = 80\%$ ,  $90\%$  et  $95\%$ )

### III.3. Caractérisation vibrationnelles par FTIR et Raman

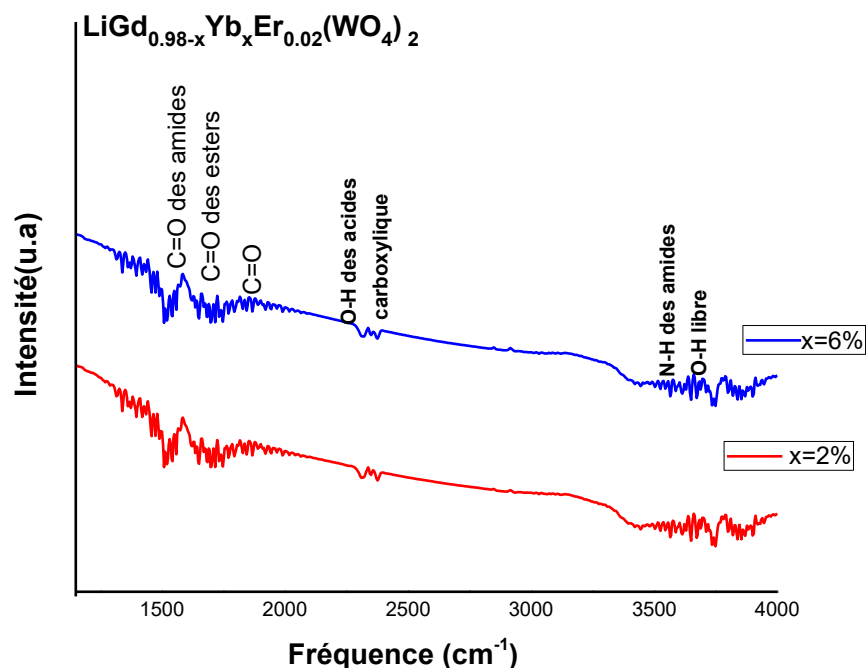
#### III.3.1. Résultats expérimentaux FTIR

L'étude par la spectroscopie FTIR est primordiale pour la confirmation de la structure des poudres préparées. Nous avons enregistré les spectres infrarouge de nos échantillons pour les composés  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  avec différentes concentrations d'ytterbium ( $x\% = 2\%$ ,  $6\%$ ) pour les fréquences de vibration inférieure et supérieure à  $1000\text{ cm}^{-1}$  qui sont représentés sur la Figure III.5, Figure III.6 respectivement.



**Figure III.5:** Spectres obtenus par FTIR des composés  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$

Avec ( $x\% = 2\%$ ,  $6\%$ ) pour les fréquences de vibration inférieure à  $1000\text{ cm}^{-1}$



**Figure III.6** : Spectres obtenus par FTIR des composés  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$

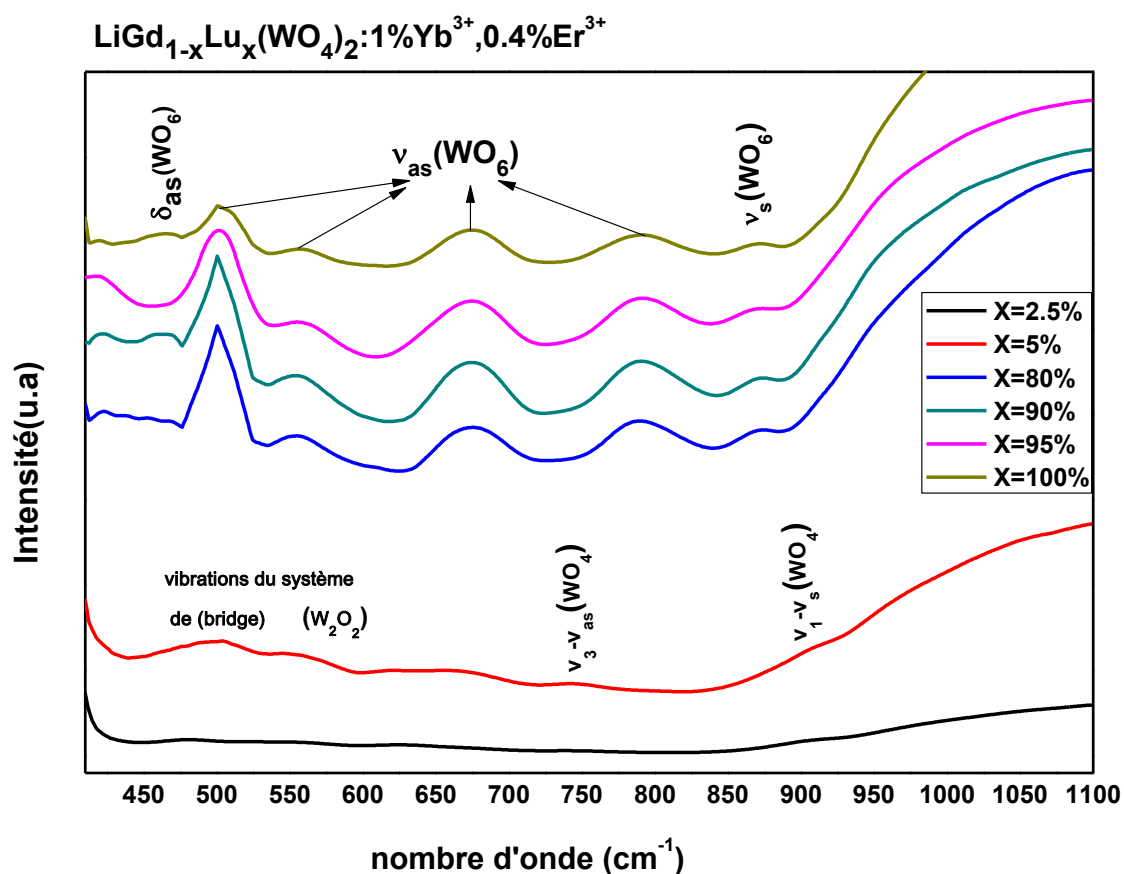
Avec ( $x\% = 2\%$ ,  $6\%$ ) pour les fréquences de vibration supérieur à  $1000\text{ cm}^{-1}$

Les spectres d'absorption IR montrent des plages allant de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ , on observe qu'il n'y a aucun changement concernant la forme des spectres infrarouge en fonction de la concentration d' $\text{Yb}^{3+}$ .

D'après la figure III.5, nous avons constaté que les valeurs des fréquences enregistrées pour les échantillons  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations d' $\text{Yb}^{3+}$  avec ( $x\% = 2\%$ ,  $6\%$ ) sont proche aux valeurs de la référence [19] pour le composé isotype  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ , donc nous avons confirmé la structure cristalline de nos composés de structure tétragonale de groupe d'espace ( $I4_1/a$ ). Les bandes d'absorption IR sont dues essentiellement aux modes de vibrations propres des groupements  $(\text{WO}_4)^{2-}$  et nous avons aussi identifié les différents modes de vibration IR internes des groupements  $(\text{WO}_4)^{2-}$  tels que : les vibrations internes (bending modes) sont décalées vers les basses fréquences et les vibrations (stretching modes) sont décalées vers les hautes fréquences, on observe des bandes supplémentaires situées à ( $474$ ,  $509$  et  $520\text{ cm}^{-1}$ )

apparaissent pour les deux spectres ( $x=2\%$  et  $6\%$ ), probablement dues aux vibrations du système de (bridge) ( $W_2O_2$ ), classées comme des modes d'étirement dans la structure de la wolframite de l'isotype  $LiYb(WO_4)_2$  [36]. Pour les spectres qui ont été enregistrée dans le domaine  $1000$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  (Figure III.6) sont constitués de plusieurs bandes d'absorption. Les positions de ces bandes sont attribuées aux modes de vibrations en se basant sur la référence [41].

On a passé par la substitution de  $Gd^{3+}$  par  $Lu^{3+}$  dans le composé  $LiGd(WO_4)_2$  co-dopé  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  et on a obtenu les spectres FTIR enregistrés dans l'intervalle  $400-1100\text{ cm}^{-1}$ , ces résultats portés pour les échantillons  $LiGd_{1-x}Lu_x(WO_4)_2$  co-dopés  $1\%Yb^{3+}, 0.4\%Er^{3+}$  avec ( $x=2.5\%, 5\%, 80\%, 90\%, 95\%$  et  $100\%$ ) qui sont présentés sur la figure III.7.



**Figure III.7 :** Spectres obtenus par FTIR des échantillons  $LiGd_{1-x}Lu_x(WO_4)_2$  co-dopés  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  avec ( $x=2.5\%, 5\%, 80\%, 90\%, 95\%$  et  $100\%$ )

À la vue de ces spectres IR, on se rend compte qu'il n'y a pas de différence entre les deux premiers composés synthétisés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4%  $\text{Er}^{3+}$  avec  $x\%=2.5\%$  et 5% qui sont différents par rapport aux spectres de celles de ( $x\%=80\%,90\%,95\%$  et 100%) qui sont similaires.

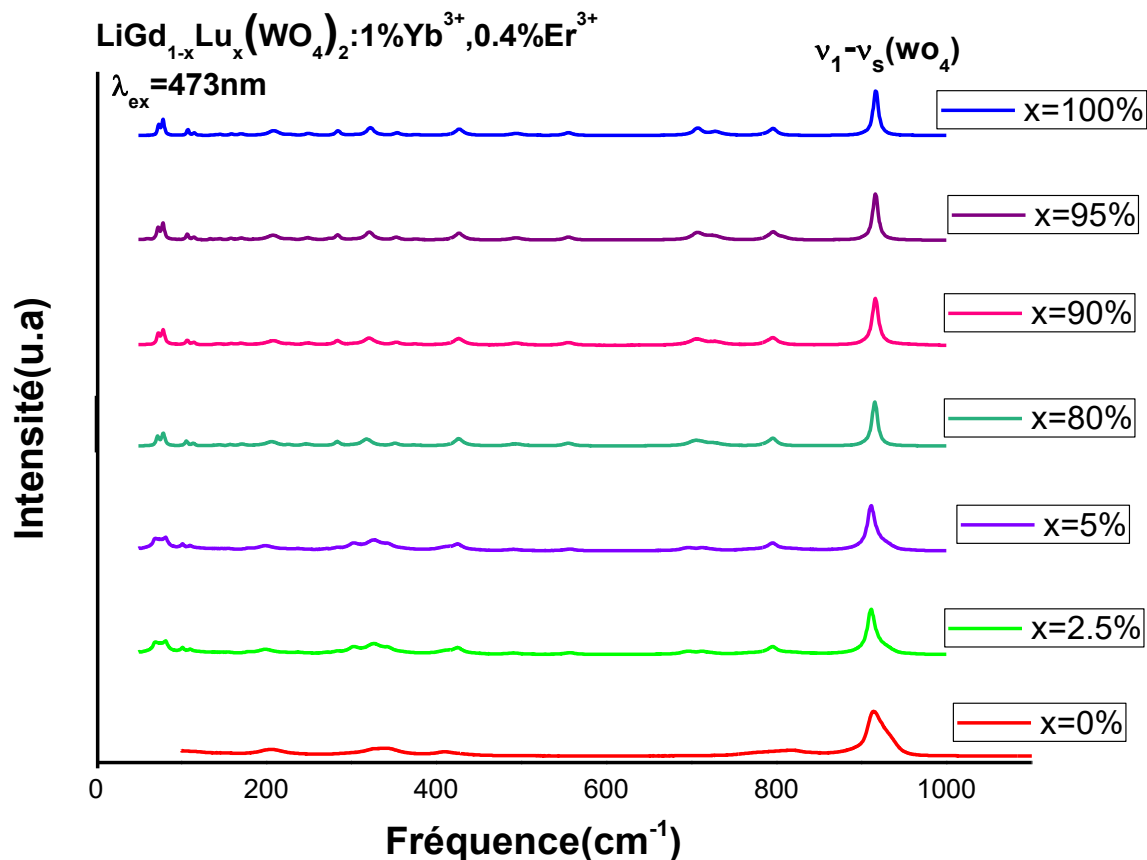
Les deux premiers spectres pour les échantillons  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4%  $\text{Er}^{3+}$  avec  $x=2.5\%$  et 5% sont semblables et sont constitués de plusieurs bandes d'absorption situées entre 400 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Les positions des bandes sont attribuées aux modes de vibrations correspondants en se basant aussi sur la référence [19], au composé  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  qui est isotype du  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ , donc nous avons confirmé la structure cristalline de nos composés de structure tétragonale de groupe d'espace ( $I4_1/a$ ). On observe aussi que les valeurs des fréquences enregistrées pour les échantillons  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4%  $\text{Er}^{3+}$  avec ( $x\%=80\%,90\%,95\%,100\%$ ) sont très proches aux valeurs de la référence [19], pour le composé  $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$  qui est isotype du  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ , avec structure monoclinique de groupe d'espace ( $P2/n$ ).

Les résultats par la spectroscopie FTIR sont en accord avec les résultats obtenus par DRX.

### **III.3.2. Résultats expérimentaux de Raman**

Les échantillons  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopés  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  avec ( $x\%=0\%,2.5\%,5\%,80\%,90\%,95\%$  et 100%) utilisés pour l'analyse Raman et leurs spectres ont été mesurés dans la gamme de 50 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  sous excitation 473 nm.

Le composé  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  cristallise dans une structure de type scheelite avec le groupe spatial ( $I4_1/a$ ) et le composé  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  qui cristallise dans une structure de type wolframite avec le groupe spatial ( $P2/n$ ). Le passage de la structure de type scheelite à celle de type wolframite est montré dans la figure III.8



**Figure III.8 :** Spectre Raman des composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopés  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  avec ( $x=0\%,2.5\%,5\%,80\%,90\%,95\%$  et  $100\%$ ) excité  $473\text{nm}$

D'après cette figure, on voit que les spectres de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  avec ( $x=0\%,2.5\%,5\%$ ) sont similaires, et la même remarque pour les spectres  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  de concentration  $80\%,90\%,95\%$  et  $100\%$ .

L'indexation des spectres Raman présente un pic intense autour de  $911\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué au mode stretching  $\nu_1-\nu_s(\text{WO}_4)$  avec un décalage de  $5\text{ cm}^{-1}$ .



Pour le composé  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  à faible teneur de lutécium, on voit des larges bandes parce que les ions prennent un désordre structural dû à la déposition aléatoire des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  dans la maille tétragonal qui donne une large bande [17].

L'indexation des pics Raman pour les deux phases  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  qui sont représentées sur les figures (III.9, III.10) respectivement.

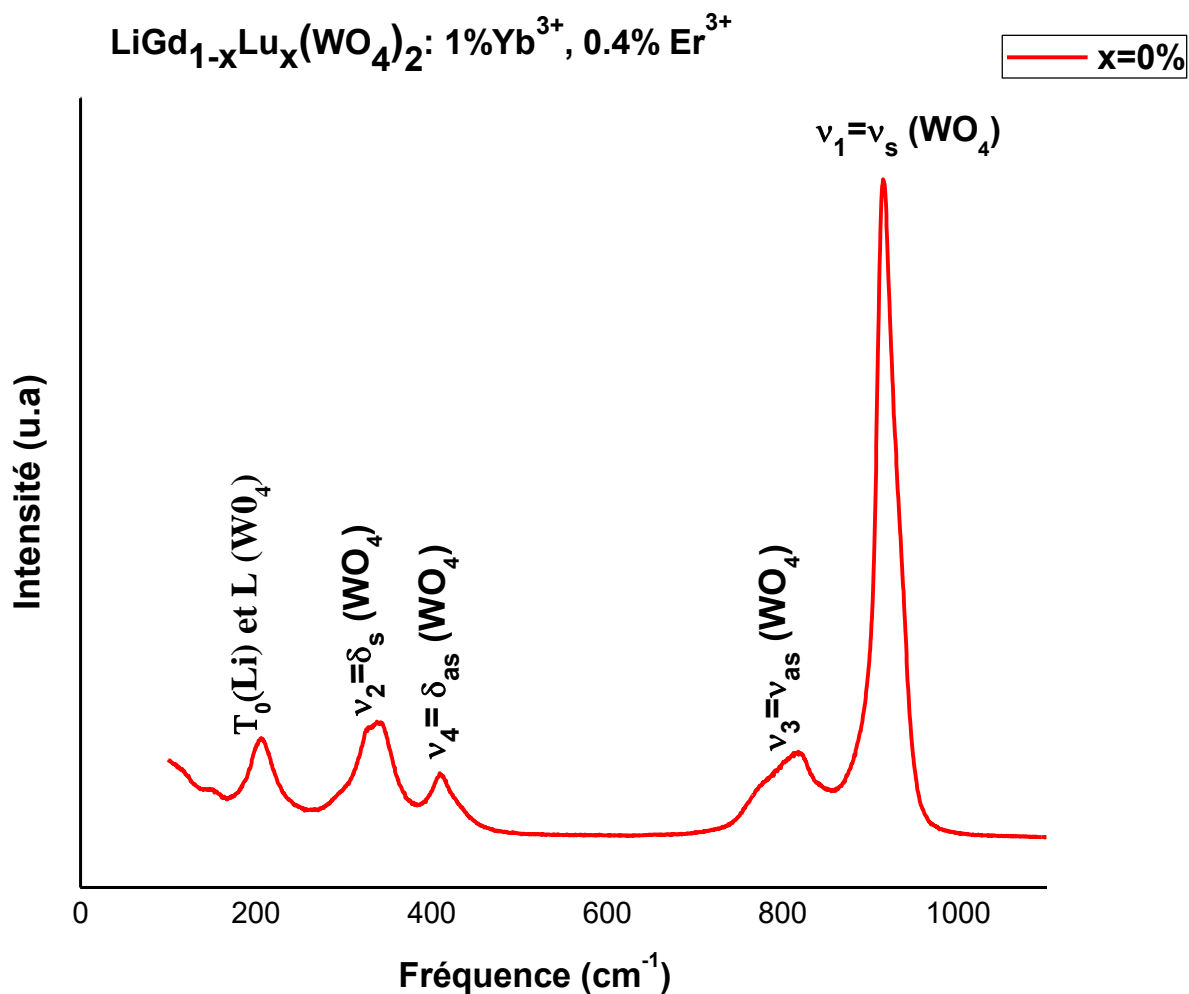
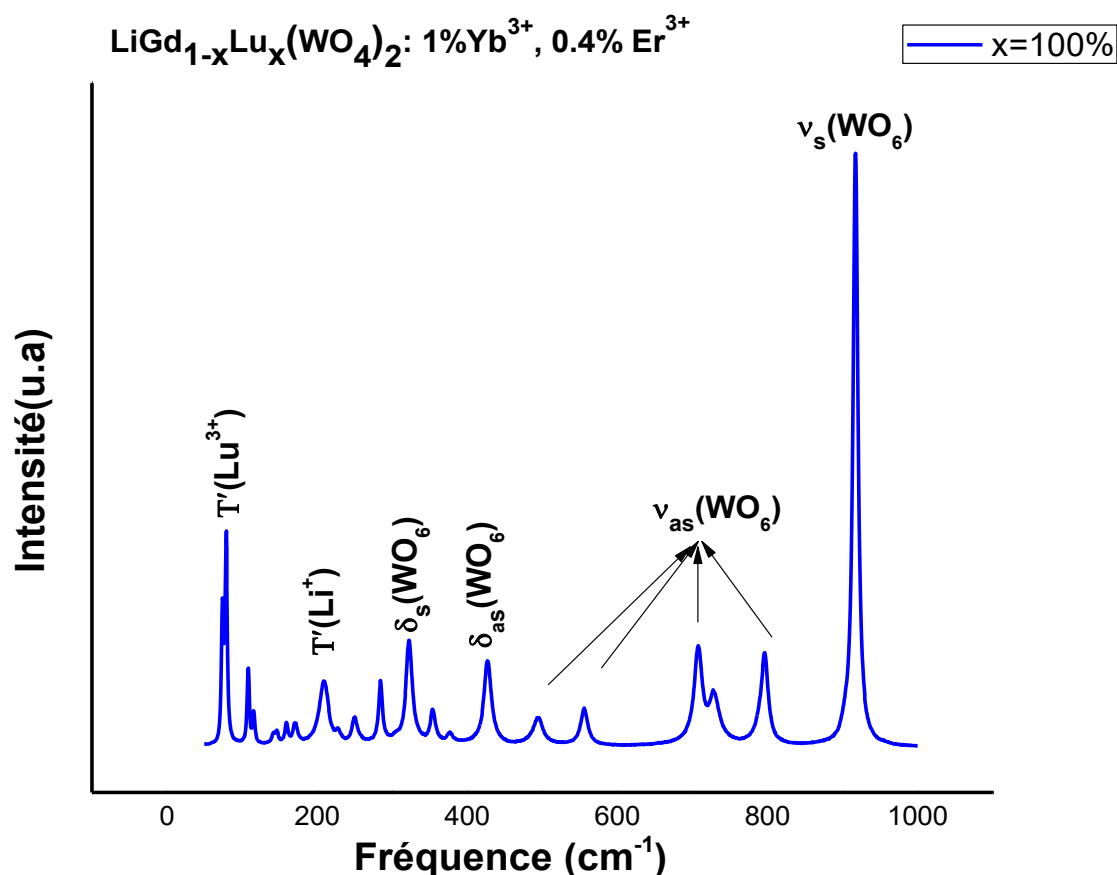


Figure III.9 : Spectre Raman de  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$



**Figure III.10** : Spectre Raman de  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$

La figure III.9 montre que pour les concentrations de Lutécium 2.5 % et 5 % on observe des bandes caractéristiques :  $\nu_s(\text{WO}_4)$  à 913,  $\nu_{as}(\text{WO}_4)$  à 818,  $\delta_{as}(\text{WO}_4)$  à 410,  $\delta_s(\text{WO}_4)$  à 340 et  $T_0(\text{Li}^+)$  et  $L(\text{WO}_4)$  à 207 cm<sup>-1</sup> de la phase cristalline LGW.

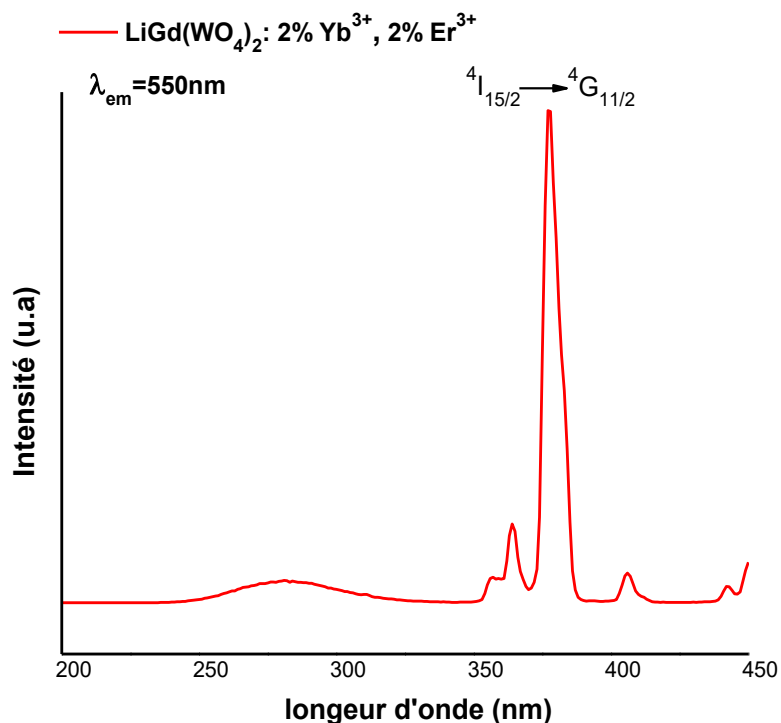
La figure III.10 montre que pour les concentrations de Lutécium (80%,90%,95%,100%) on observe des bandes caractéristiques :  $\nu_s(\text{WO}_6)$  à 916,  $\nu_{as}(\text{WO}_6)$  entre (490-796),  $\delta_{as}(\text{WO}_6)$  à 426,  $\delta_s(\text{WO}_6)$  à 320,  $T_0(\text{Li}^+)$  à 210,  $T_0(\text{Lu}^{3+})$  à 75 cm<sup>-1</sup> de la phase cristalline LLW.

Cependant à partir de la concentration 80 % de Lu<sup>3+</sup> on voit le passage de la phase LGW(NBW) à la phase LLW(LBW) [19].

### III.4. Caractérisation optiques par la photoluminescence (PL)

#### III.4.1. Spectre d'excitation

La figure III.11 représente le spectre d'excitation du composé  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  co-dopé 2%  $\text{Yb}^{3+}$ , 2%  $\text{Er}^{3+}$  à  $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$  qu'il donne la transition maximale  $\lambda = 380 \text{ nm}$  correspond à la transition  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  enregistré entre 200 et 450 nm à la température ambiante.



**Figure III.11 :** Spectre d'excitation du composé  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  co-dopé 2%  $\text{Yb}^{3+}$ , 2%  $\text{Er}^{3+}$

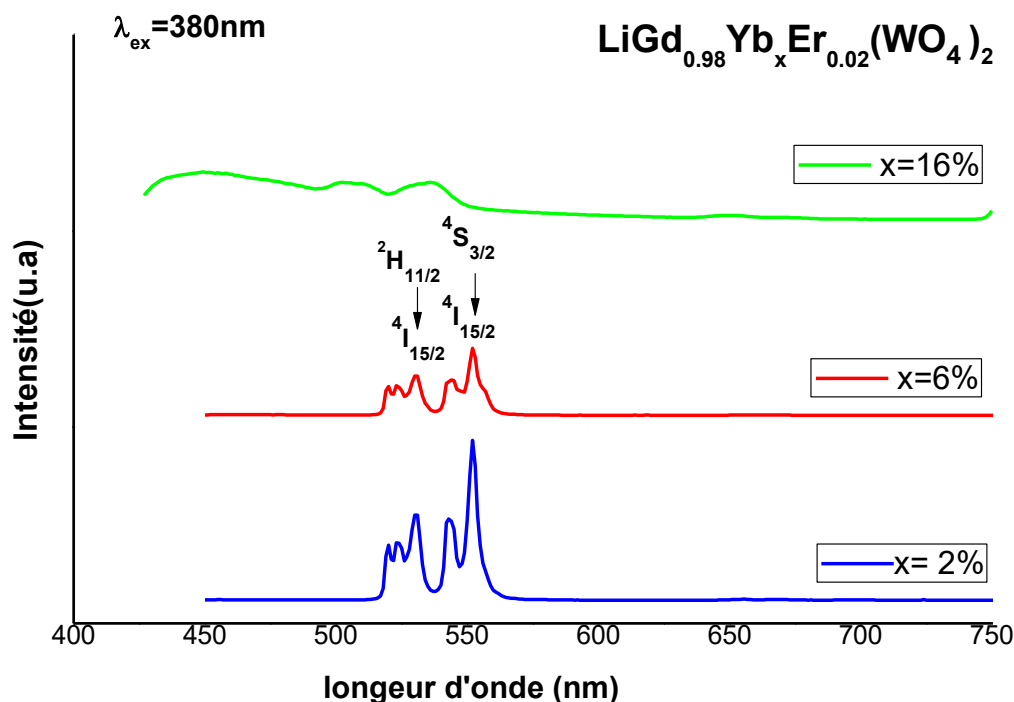
Une fois que la plus forte luminescence est localisée, des spectres d'émission ont été enregistrés à la longueur d'onde d'excitation  $\lambda = 380 \text{ nm}$ .

Dans cette partie on va présenter les spectres PL à la température ambiante d'émission après une excitation à  $380 \text{ nm}$  et à  $980 \text{ nm}$  des échantillons synthétisés et pour explorer bien les performances luminescentes des composés synthétisés ainsi que l'impact de concentration

atomique des éléments insérés sur l'intensité d'émission, on procède à traiter les spectres d'émission provenue de ces échantillons.

### III.4.2. Les spectres d'émission sous excitation 380 nm (Down conversion)

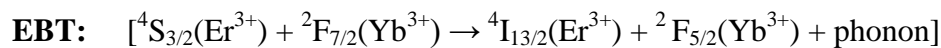
Les spectres d'émission down conversion pour les composés  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  avec différentes concentrations de  $\text{Yb}^{3+}$  ( $x\% = 2\%$ ,  $6\%$  et  $16\%$ ), sont enregistrés de 400 jusqu'à 750 nm à température ambiante, ces spectres sont présentés sur la figure III.12.



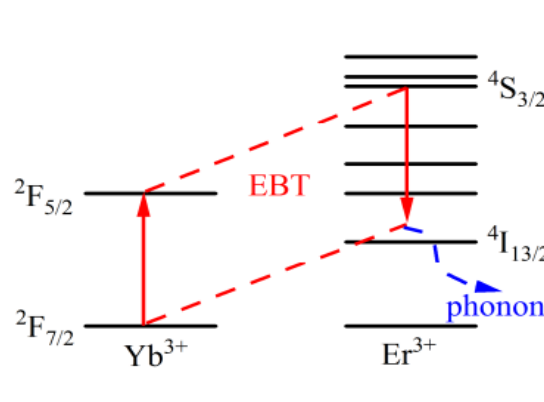
**Figure III.12 :** Spectre d'émission des composés  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  avec différentes concentrations de  $\text{Yb}^{3+}$  ( $x\% = 2\%$ ,  $6\%$  et  $16\%$ ) sous excitation 380 nm

La figure III.12 illustre les spectres d'émission pour les concentrations 2 %, 6% et 16% de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , ils présentent deux bandes d'émission vertes situées à 530 et 552 nm qui sont attribuées aux transitions  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  respectivement de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .

Nous remarquons que l'intensité d'émission verte dépend de la concentration des ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ . En effet, pour une même concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice, nous constatons que l'intensité d'émission verte diminue lorsque la concentration des ions  $\text{Yb}^{3+}$  augmente. Cela est dû à une amélioration du processus d'EBT ( $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ ) dans les échantillons co-dopés  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  qui est donné par l'équation suivante :



Ce processus est utile pour la population du niveau  ${}^4\text{I}_{13/2}$  (Figure III.13) [42]



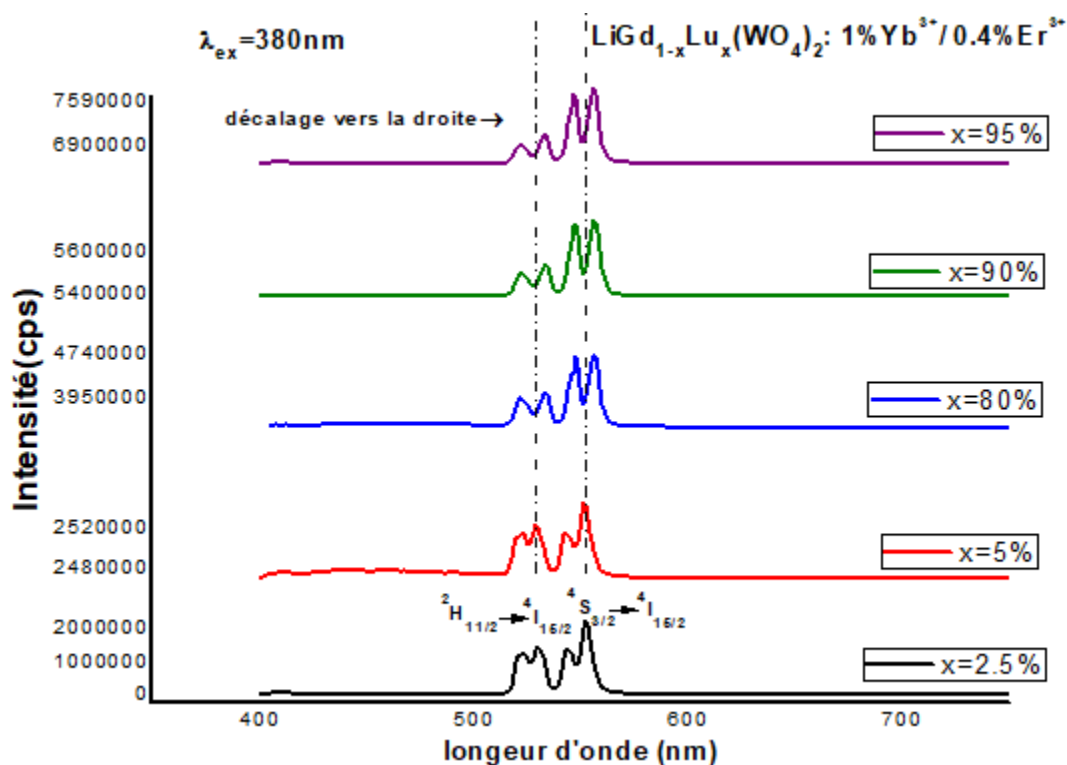
**Figure III.13 :** Le mécanisme de transfert d'énergie par retour (EBT)

Pour l'échantillon  $\text{LiGd}_{0.82}\text{Yb}_{0.16}\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$ , on remarque qu'il y a aucune émission car d'après les résultats obtenus par DRX pour la concentration 16% des ions  $\text{Yb}^{3+}$  qui présente la concentration de saturation ( quenching) on n'a pas la formation de la phase cristalline  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ .

Au résumé, l'intensité émise par les différents matériaux dépend étroitement de teneur des ions actifs incorporés dans la matrice [43].

Dans ce qui suit, et pour la matrice  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  on a choisi de travailler avec les concentrations des ions  $\text{Ln}^{3+}$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$  et 0.4%  $\text{Er}^{3+}$  en raison d'éviter la multi-phasée au cas où on a pris des valeurs plus de 2% pour les dopants, en jouant sur la variation de lutécium x dans le composé  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  et de voir si elle a un impact réel sur les processus d'émission Stokes et anti-Stokes.

La figure III.14 montre les spectres d'émission Stokes (down conversion) dans la région de 400 à 700 nm des composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ : 0.4%  $\text{Er}^{3+}$ , 1%  $\text{Yb}^{3+}$  pour les différentes concentrations (x%= 2,5%, 5% ,80%, 90% et 95%) excités à 380 nm.



**Figure III.14 :** Spectre d'émission des composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$  / 0.4%  $\text{Er}^{3+}$ , pour différentes concentrations (x%=2,5%, 5% ,80%, 90% et 95%) excités à 380 nm

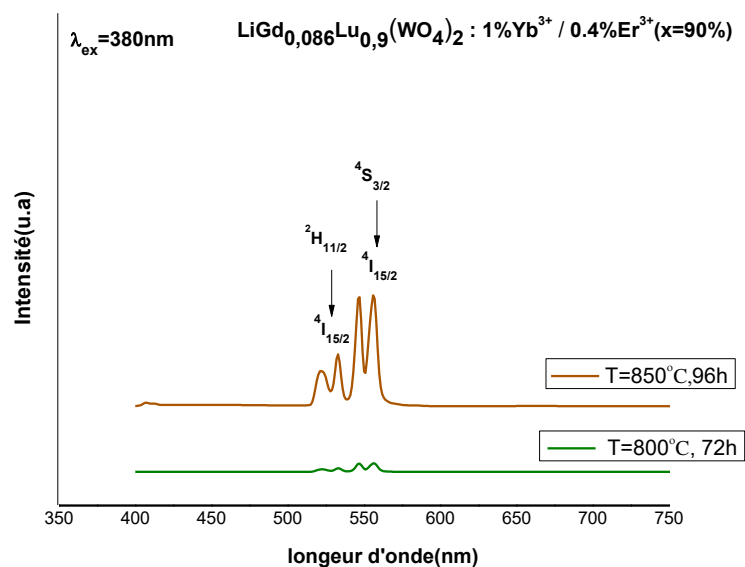
La figure III.14 représente les résultats PL des composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$  / 0.4%  $\text{Er}^{3+}$ , pour différentes concentrations ( $x=2,5\%$ , 5% ,80%, 90% et 95%) excités à 380 nm, les spectres présentent deux bandes d'émission intenses situées dans la région d'émission verte, qui sont venues des transitions  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Pour les valeurs de  $0 < x \leq 5$  les transitions correspondent aux longueurs d'ondes ( $\sim 530$  nm) et ( $552$  nm) respectivement tandis que les spectres d'émission pour les concentrations suivantes 80% , 90% et 95% présentent des pics à 533 et 556 nm des ions  $\text{Er}^{3+}$ . on remarque lorsque on augmente la teneur de lutécium, on trouve un décalage des émissions vertes vers les longueurs d'ondes les plus élevées pour deux niveaux H et S qui dû au changement de phase, ou à partir de la concentration de 80% de lutécium c'est le passage de la phase LGW vers LLW.

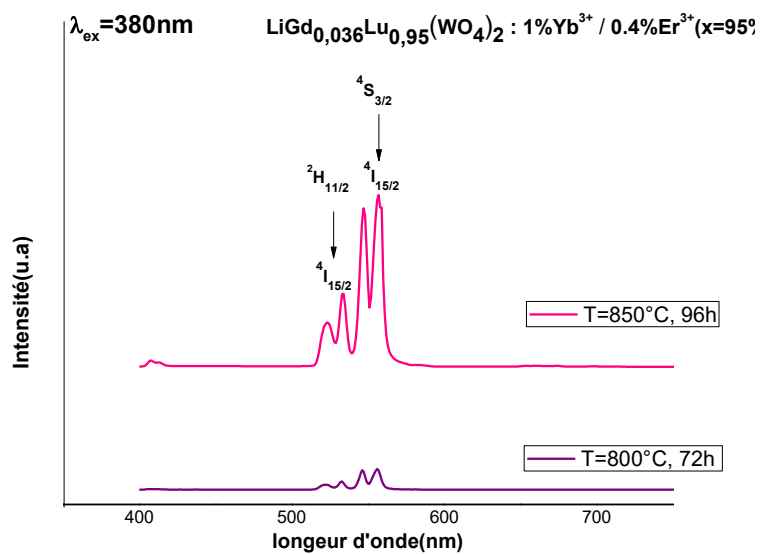
On observe l'évolution de l'intensité d'émission vert pour les deux niveaux  ${}^2\text{H}_{11/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2}$  lorsque on augmente la concentration de Lu, on a noté que l'intensité de la bande d'émission verte venue de la transition  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  est plus intense que celle venue de la transition  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  pour toute la série des composés étudiés.

#### **III.4.2.1.Effet de la température de traitements sur les composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ co-dopés 1% $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4% $\text{Er}^{3+}$ avec ( $x=0.9$ et $0.95$ )**

Les figures III.15, III.16 présentent les spectres d'émission down conversion enregistrés de 400 jusqu' à 750 nm sous excitation 380 nm pour les composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$  et 0.4%  $\text{Er}^{3+}$  avec  $x=0.9$  et  $0.95$  respectivement et élaborés aux différentes conditions de température et durée de traitement (calcinés à  $800^\circ\text{C}$  pendant 72h et  $850^\circ\text{C}$  pendant 96h).



**Figure III.15 :** Spectre d'émission de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2:1\% \text{Yb}^{3+}$  et  $0.4\% \text{Er}^{3+}$  avec  $x\%=90\%$  calciné  $800^\circ\text{C}$  pendant 72h et  $850^\circ\text{C}$  pendant 96h  $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$



**Figure III.16 :** Spectre d'émission de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2:1\% \text{Yb}^{3+}$  et  $0.4\% \text{Er}^{3+}$  avec  $x\%=95\%$  calciné  $800^\circ\text{C}$  pendant 72h et  $850^\circ\text{C}$  pendant 96h  $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$

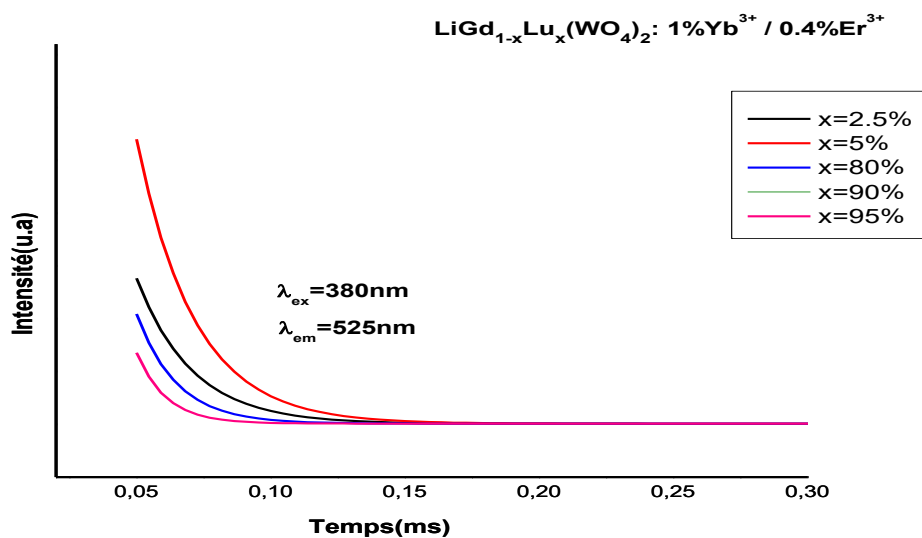


Les figures III.15, III.16 montrent qu'il y a une amélioration de l'intensité lorsque on augmente la température de traitement, on observe que les spectres à forte température de calcination présente deux bandes d'émission verte plus intenses, qui proviennent des transitions électroniques  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (533 nm) et  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (556 nm) des ions  $Er^{3+}$  tandis que l'absence de ces bandes d'émission verte des niveaux  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  pour les deux spectres à faible température de calcination, il s'explique qu'on a pas attribué les bonnes conditions de synthèse pour former la phase LLW. Cette phase a besoin de forte température de calcination pour être formée.

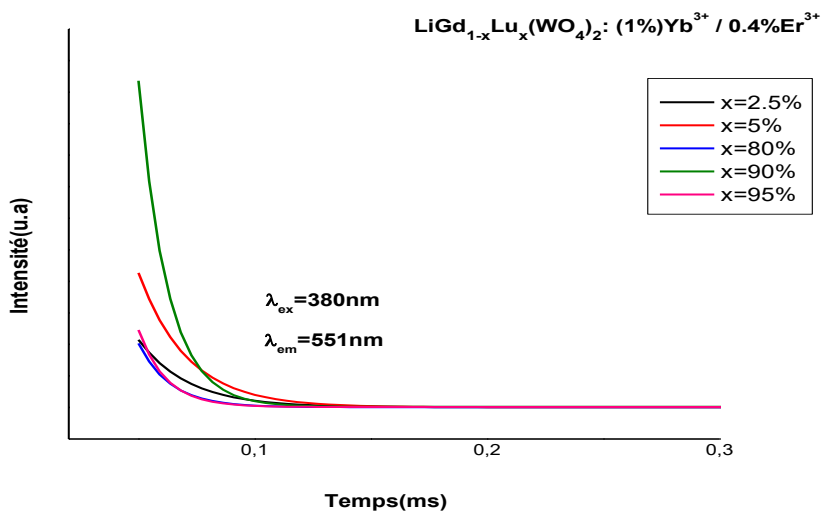
#### **III.4.2.2. Déclin de la fluorescence (durée de vie)**

Il est bien connu que les courbes de déclin donnent des informations relatives aux durées de vie mesurées d'un état excité pour l'ion actif dans n'importe quelle matrice hôte. Nous avons étudié l'évolution de la durée de vie de la transition  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  en fonction de la concentration de substitution  $Gd^{3+}$  par  $Lu^{3+}$  dans le composé  $LiGd(WO_4)_2$  co-dopé 1%  $Yb^{3+}$ , 0.4%  $Er^{3+}$  et la température de calcination.

La durée de vie du niveau  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  a été mesurée sous excitation 380 nm en utilisant le déclin d'émission de la transition  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $\lambda_{em}=525$  nm) et  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $\lambda_{em}=551$  nm) de l'ion  $Er^{3+}$  dans les poudres  $LiGd_{1-x}Lu_x(WO_4)_2$  : 1%  $Yb^{3+}$  / 0.4%  $Er^{3+}$  avec  $x\%=2.5\%$ , 5%, 80%, 90% et 95% . Les courbes de déclin d'émission pour niveau  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  sont présentées sur les figures III.17 III.18 respectivement.



Figures III.17: Courbes de déclin de la transition d'émission  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2: 1\% \text{Yb}^{3+}, 0.4\% \text{Er}^{3+}$  avec  $x\% = 2.5\%, 5\%, 80\%, 90\%$



Figures III.18: Courbes de déclin de la transition d'émission  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2: 1\% \text{Yb}^{3+}, 0.4\% \text{Er}^{3+}$  avec  $x\% = 2.5\%, 5\%, 80\%, 90\%$  et  $95\%$

Les temps de déclin observés sont rapportées dans le tableau III.2

**Tableau III.2** : Durées de vie de niveau  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$  pour les poudres poudres préparées et d'autres composés rapportés dans la littérature

Durée de vie composé	LiGd <sub>1-x</sub> Lu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> X=2.5% 1% Yb <sup>3+</sup> 0.4%Er <sup>3+</sup>	LiGd <sub>1-x</sub> Lu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> X=5% 1% Yb <sup>3+</sup> 0.4%Er <sup>3+</sup>	LiGd <sub>1-x</sub> Lu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> X=80% 1% Yb <sup>3+</sup> 0.4%Er <sup>3+</sup>	LiGd <sub>1-x</sub> Lu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> X=90% 1% Yb <sup>3+</sup> 0.4%Er <sup>3+</sup>	LiGd <sub>1-x</sub> Lu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> X=95% 1% Yb <sup>3+</sup> 0.4%Er <sup>3+</sup>	LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> co-dopé 4%Er,28% Yb <sup>3+</sup> [44]	LiGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> dopé 2%Er <sup>3+</sup> [17]
$^2H_{11/2}$ (μs)	20.56	21.43	14.88	12.07	10.99	104	17
$^4S_{3/2}$ (μs)	21.43	20.97	13.67	12.34	11.81	95	/

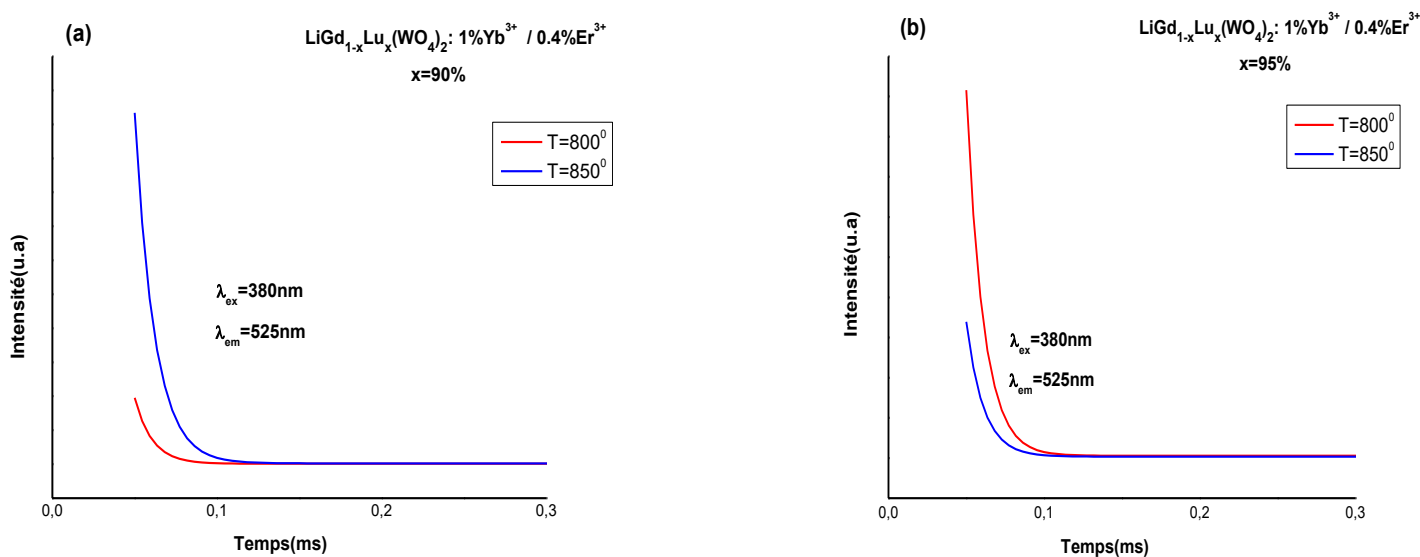
Pour les valeurs de x%=80% jusqu'à 95%, la durée de vie diminue progressivement de 14 (μs) jusqu'à 11(μs) pour les deux longueur d'onde d'émission ( 525 nm et 551 nm). Ces valeurs des déclins sont faibles par rapport à celle de LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> co-dopé 28% Yb<sup>3+</sup> et 4% Er<sup>3+</sup> [44] (τ=104 μs pour  $^2H_{11/2}$  et 95 μs pour  $^4S_{3/2}$ ) qui due a la forte cocentration de Yb<sup>3+</sup> (Yb<sup>3+</sup> = 28%) pour ce dernier qui fovorise forte peuplement ces deux niveaux ( $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$ ).

La comparaison entre LiGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé [17] et co-dopé :

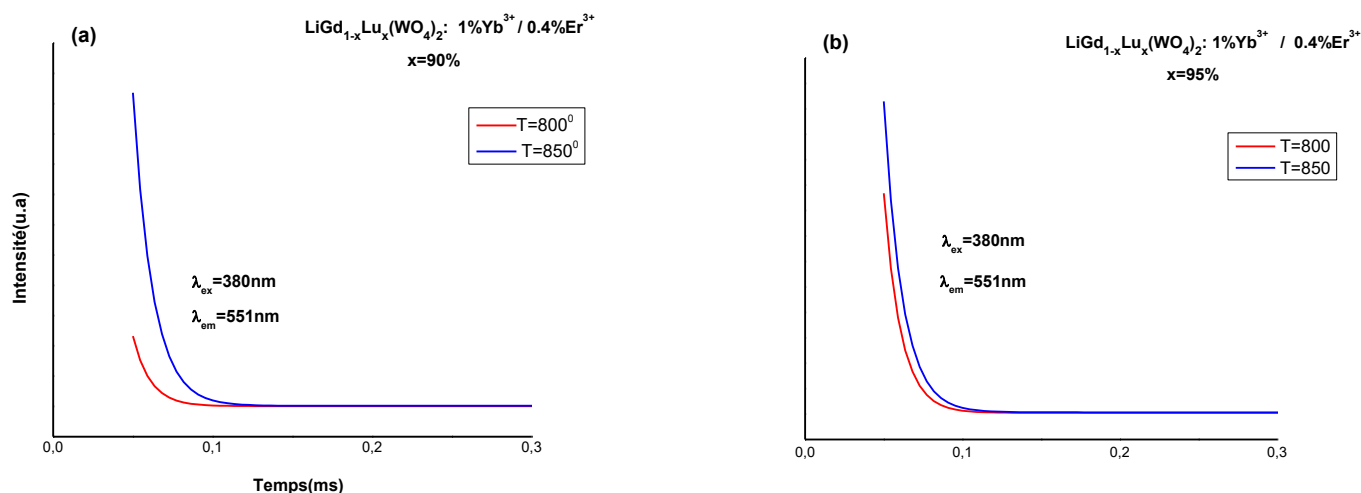
On remarque que la durée de vie de niveau  $^2H_{11/2}$  pour le co-dopé est plus forte que celle de dopé (20.56 μs par apport 17 μs) en présence de Lu (2.5%) [17].

### III.4.2.2.1. Effet de la température de calcination sur l'amélioration de la durée de vie

Les figures III.19 III.20 présentent les courbes de déclin de fluorescence d'erbium dans les échantillons  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2 : 1\% \text{Yb}^{3+} / 0.4\% \text{Er}^{3+}$  ( $x=90\%$  et  $95\%$ ) préparées pour les températures  $800$  et  $850$  °C respectivement, étudiés pour la transition  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  sous excitation à  $380$  nm.



**Figure III.19 :** Courbe de déclin de transition d'émission  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2 : 1\% \text{Yb}^{3+} / 0.4\% \text{Er}^{3+}$ , préparés aux températures  $800^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$  : (a)  $x\%=90\%$ , (b)  $x\%=95\%$



**Figure III.20 :** Courbe de déclin de transition d’émission  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de  $LiGd_{1-x}Lu_x(WO_4)_2$  : 1%  $Yb^{3+}$  / 0.4%  $Er^{3+}$ , préparés aux températures 800 °C et 850°C :( a)  $x=90\%$  ,( b)  $x=95\%$

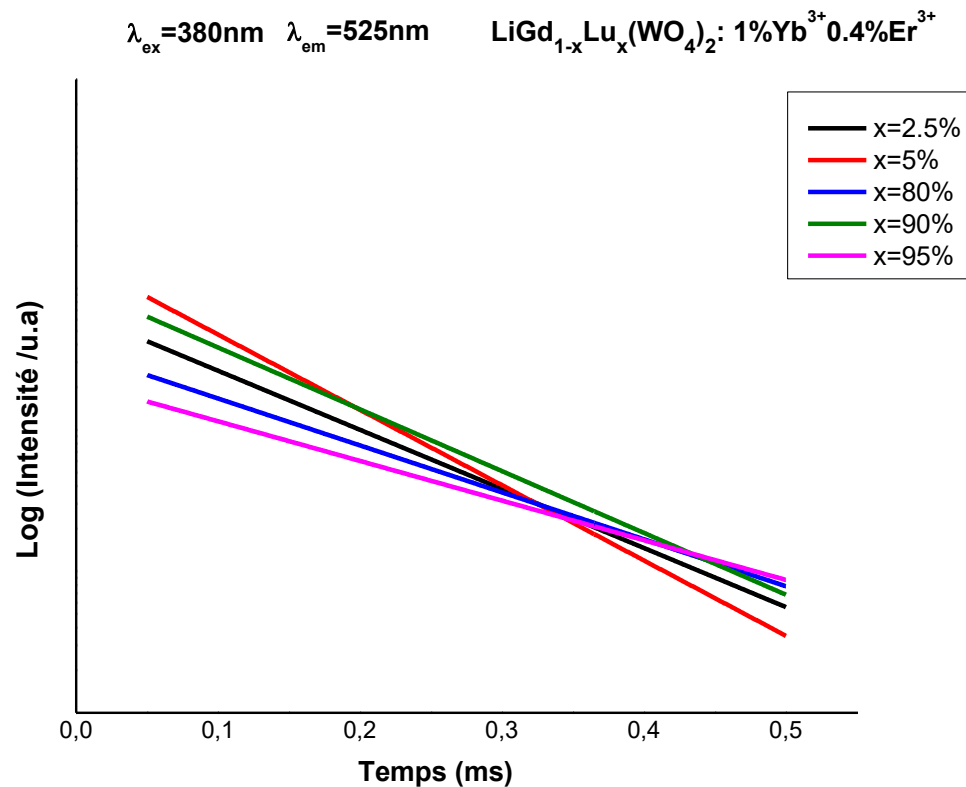
Les temps de déclin observés sont rapportés dans le tableau III.3

**Tableau III.3:** Durées de vie des niveaux  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  de l’ion  $Er^{3+}$  des poudres  $LiGd_{1-x}Lu_x(WO_4)_2$  1%  $Yb^{3+}$  / 0.4%  $Er^{3+}$ , avec  $x=90\%$  et  $95\%$  préparées pour les températures 800 °C et 850 °C.

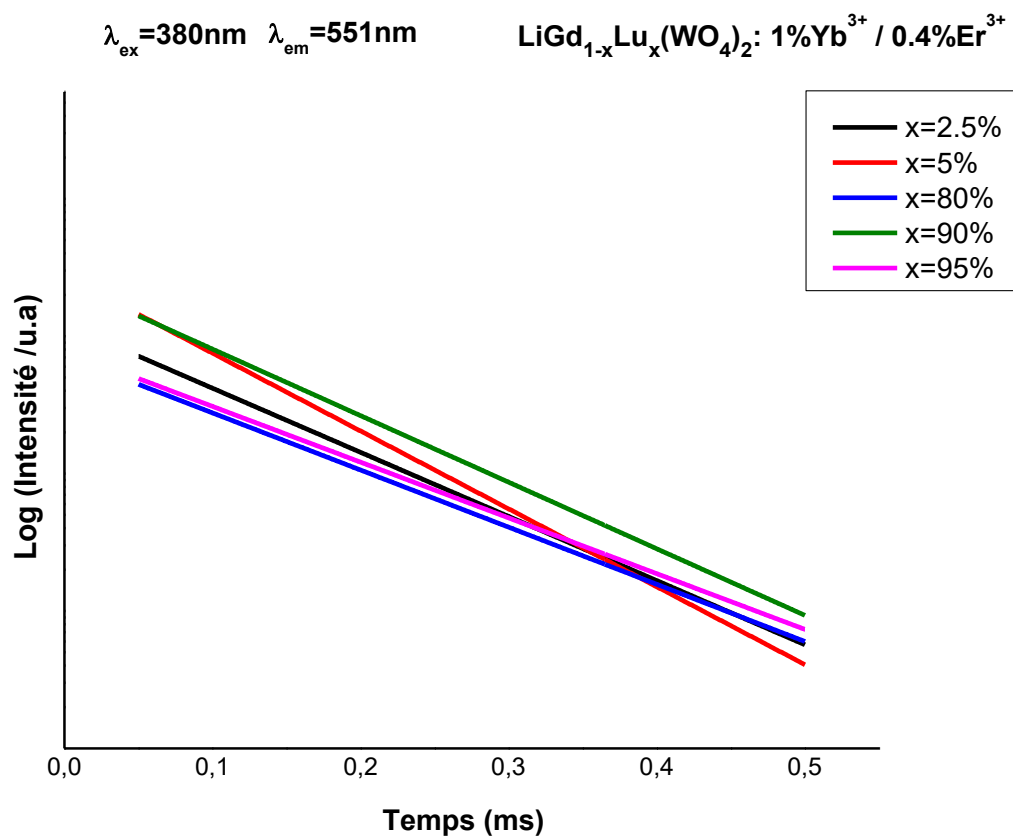
Température de calcination (°C)	Durée de vie de niveau $^2H_{11/2}$ (µs)		Durée de vie de niveau $^4S_{3/2}$ (µs)	
	$LiGd_{1-x}Lu_x(WO_4)_2$ 1% $Yb^{3+}$ / 0.4% $Er^{3+}$ X=90%	$LiGd_{1-x}Lu_x(WO_4)_2$ 1% $Yb^{3+}$ / 0.4% $Er^{3+}$ X=95%	$LiGd_{1-x}Lu_x(WO_4)_2$ 1% $Yb^{3+}$ / 0.4% $Er^{3+}$ , X=90%	$LiGd_{1-x}Lu_x(WO_4)_2$ 1% $Yb^{3+}$ / 0.4% $Er^{3+}$ X=95%
800 °C	10.54	10.93	10.81	10.87
850 °C	12.07	10.99	12.34	11.81

Puisqu' on augmente la température de synthèse, on voit que la durée de vie de deux niveaux  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  augmentent et cela due que pour la faible température de calcination on a pas arriver à former la phase car on a pas atteindre les meilleurs conditions, optimales de synthèse pour garder le maximum des particules dans ces deux niveaux.

Les figures III.21 III.22 présente les enregistrements de les courbe de déclin de fluorescence de l'erbium dans les échantillons  $LiGd_{1-x}Lu_x (WO_4)_2 : 1\% Yb^{3+} / 0.4\% Er^{3+}$  ( $x\%=2.5\%, 5\%, 80\%, 90\%$  et  $95\%$ ) étudiés pour la transition  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  sous excitation à 380 nm.



**Figure III.21 :** Courbes de déclin de la transition d'émission  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ( $\lambda_{ex}=380nm$ ,  $\lambda_{em}=525 nm$ ) de  $Er^{3+}$  dans les poudres  $LiGd_{1-x}Lu_x (WO_4)_2 : 1\% Yb^{3+} / 0.4\% Er^{3+}$ , avec  $x\%=2.5\% ,5\%, 80\%, 90\%$  et  $95\%$ .



**Figure III.22:** Courbes de déclin de la transition d'émission  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=551\text{nm}$ ) d' $\text{Er}^{3+}$  dans les poudres  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2: 1\%\text{Yb}^{3+} / 0.4\%\text{Er}^{3+}$ , avec  $x\%=2.5\%$ ,  $5\%$ ,  $80\%$ ,  $90\%$  et  $95\%$ .

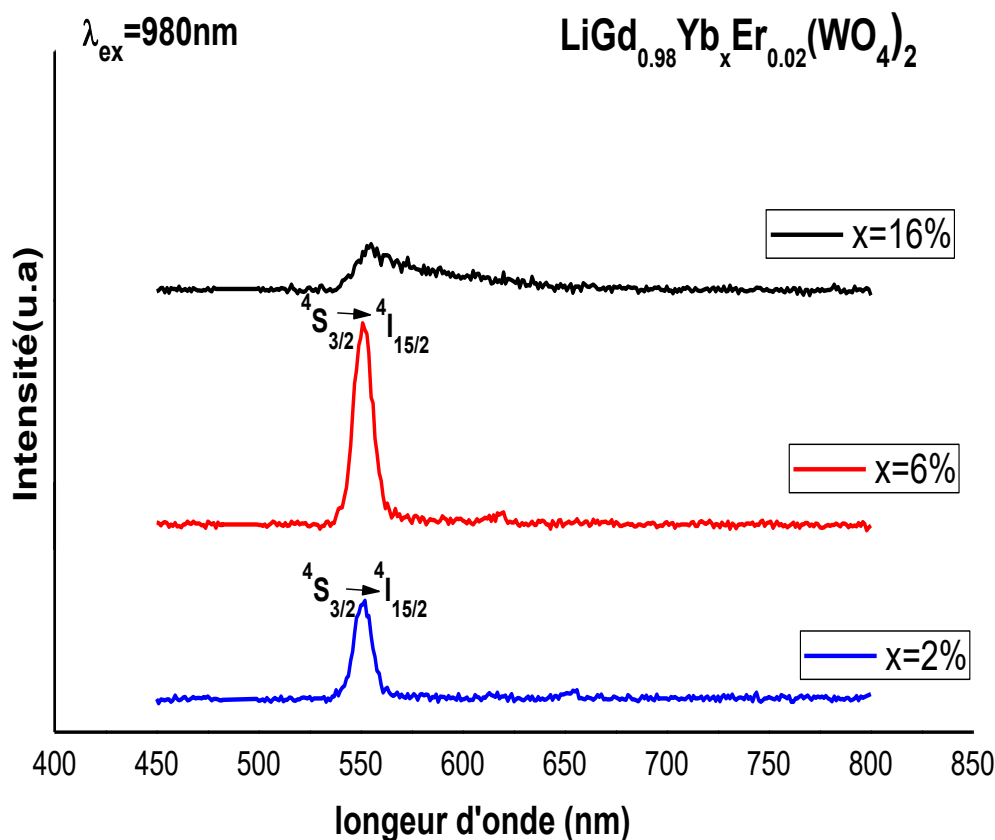
Les déclins observés présentent des forme linéaire à l'échelle logarithmique et les temps de déclins sont calculés par fit avec la fonction suivante :

$$y = A_1 \cdot \exp(-x/\tau) \quad (\text{III.1})$$

Avec  $A_1$  est une constante et  $\tau$  le temps de déclin de fluorescence.

### III.4.3. Les spectres d'émission sous excitation 980 nm (Up conversion)

Nous présentons sur la figure III.23 les spectres d'émission up conversion à température ambiante des composés  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  pour les différentes concentrations ( $x\%=2\%$ ,  $6\%$  et  $16\%$ ) qui sont enregistrés sur un spectrofluoromètre Fluorolog-Horiba dans la région visible (400 – 850 nm) sous une excitation à 980nm.



**Figure III.23 :** Spectre d'émission des composés  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  avec différentes concentrations d' $\text{Yb}^{3+}$  ( $x\%= 2\%$ ,  $6\%$  et  $16\%$ ) sous excitation 980 nm



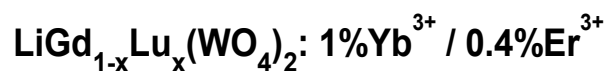
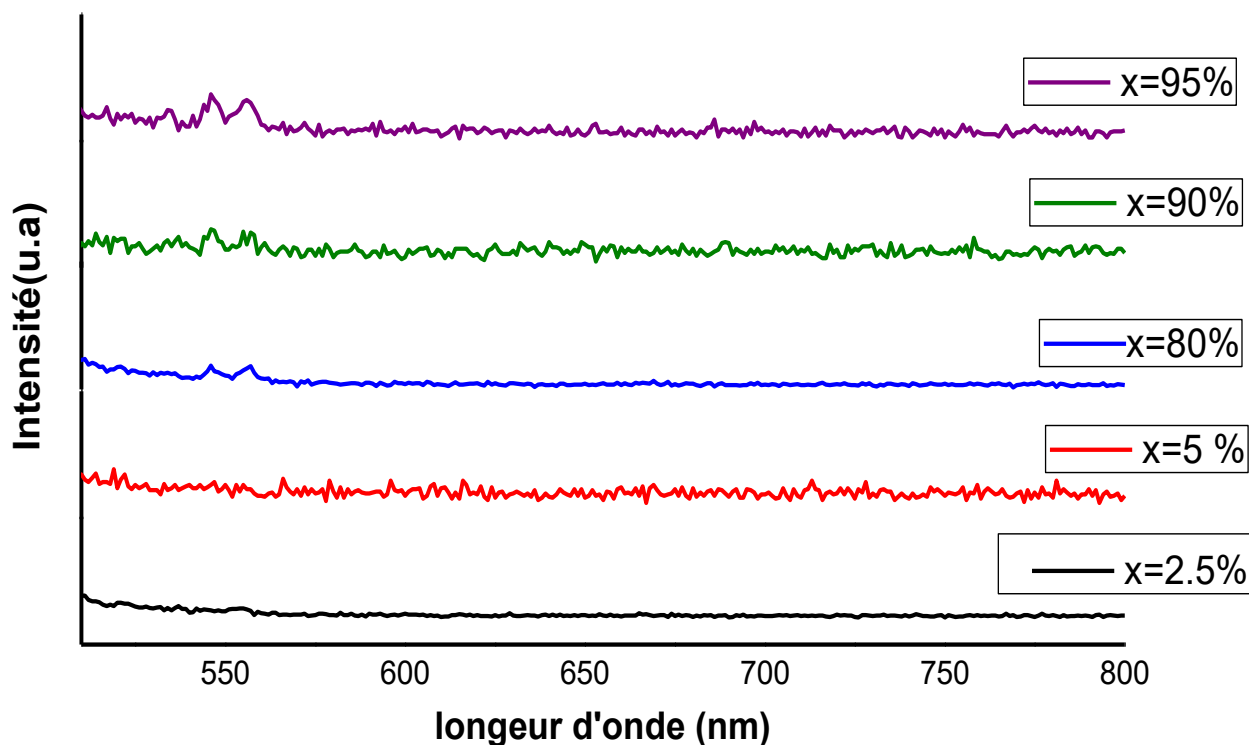
Les spectres d'émission présentent un seul pic de couleur verte à 552 nm correspondant à la transition  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et en comparant avec le travail expérimental de la référence [45] qui montre que le spectre d'émission de LGW co-dopé  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  présentent deux bandes d'émission vertes situées à 531 nm et à 552 nm qui sont attribuées aux transitions  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  respectivement et une bande d'émission rouge située à 650 nm attribuée au transition  $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$  de l'ion  $Er^{3+}$ . Cette différence des pics d'émission est due à la source d'excitation.

Leiping et al [46] ont mentionné dans leurs travaux que pour les processus anti-Stokes insaturés, l'intensité d'émission anti-Stokes ( $I_{up}$ ) est proportionnelle à la puissance d'excitation  $P$ , soit  $I_{up} \propto P^n$ , où  $n$  est dans Le nombre de photons NIR impliqués dans le remplissage du niveau de l'émetteur, nous n'avons pas remarqué les résultats attendus, cela était dû au fait que nous avons utilisé une lampe au xénon de faible puissance qui ne nous a pas donné les résultats que nous souhaitons, contrairement à l'article précédent. Comme mentionné, ils utilisent un laser à 980 nm comme source d'excitation.

L'intensité d'émission à 552 nm est nettement améliorée par l'augmentation de la concentration d'ytterbium de 2% à 6% qui s'expliquent que l'ion  $Yb^{3+}$  favorise un peuplement de niveau  $^4S_{3/2}$  et améliorer son excitation et l'émission up-conversion.

Et pour l'échantillon  $LiGd_{0.82}Yb_{0.16}Er_{0.02}(WO_4)_2$ , on remarque une large bande due au changement polymorphique (perdre de la phase quadratique de LGW et atteindre la biphasique LGW /LYbW) c'est à cause de changement de la phase cristalline  $LiGd(WO_4)_2$  donc on a confirmé les résultats obtenus par DRX.

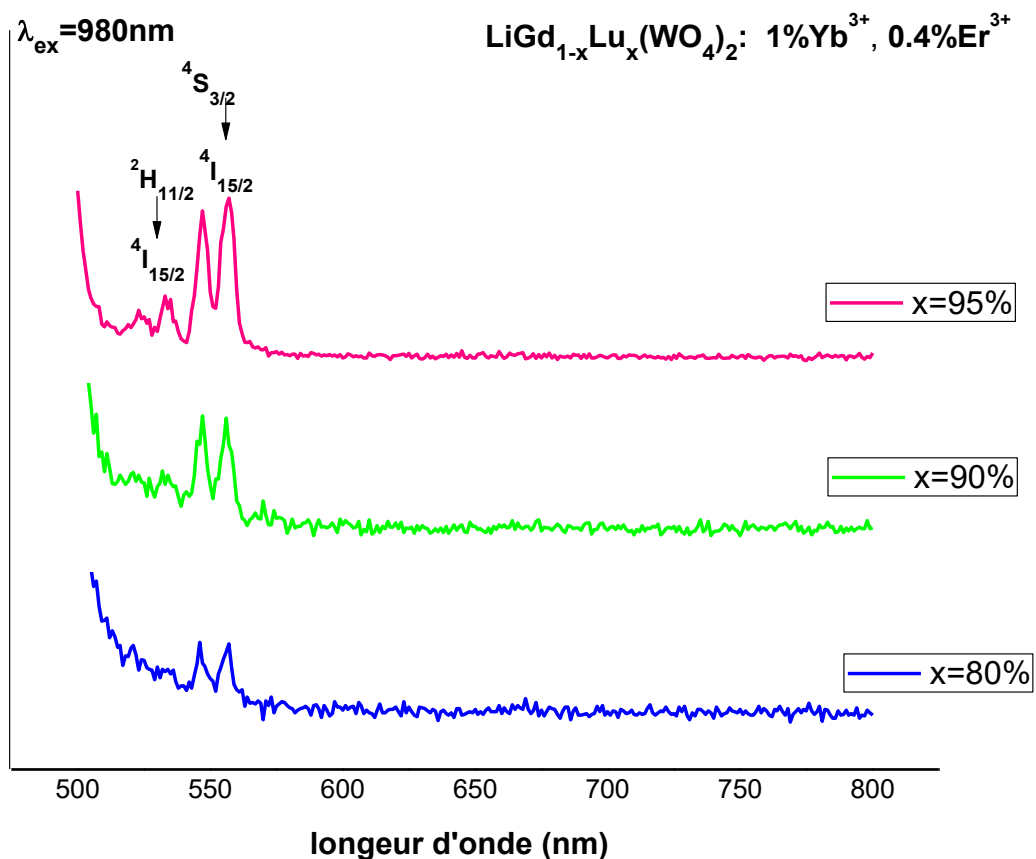
Quand on a étudié l'émission de composé  $LiGd(WO_4)_2$  co-dopé  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  on a trouvé une difficulté de ressortir les résultats prévu, on a passé par l'effet de la substitution de  $Gd^{3+}$  par  $Lu^{3+}$  dans le composé  $LiGd(WO_4)_2$  co-dopé  $Yb^{3+}/Er^{3+}$ , et on a obtenu les spectres d'émission up-conversion des composés  $LiGd_{1-x}Lu_x(WO_4)_2$  : 1%  $Yb^{3+}$ , 0,4%  $Er^{3+}$ , pour les différentes concentrations ( $x\% = 2,5\%, 5\%, 80\%, 90\%$  et  $95\%$ ) qui sont enregistrés entre 400 et 700 nm sous une excitation à 980nm, représenté sur la figure III.24.


 $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ 


**Figure III.24 :** Spectre d'émission des composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2: 1\% \text{Yb}^{3+}, 0.4\% \text{Er}^{3+}$  pour des différentes concentrations ( $x\% = 2,5\%, 5\%, 80\%, 90\%$  et  $95\%$ ) excités à 980 nm

Cette figure montre que les pics d'émission provenant des transitions  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  n'apparaissent que pour forte teneur de lutécium (à partir 80% de  $\text{Lu}^{3+}$ ) cela due à la présence de  $\text{Gd}^{3+}$  qui avait un fort effet sur l'absence des pics d'émission des niveaux  ${}^2\text{H}_{11/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  et sans oublier que l'excitation laser joue un rôle sur l'apparition de ces émissions. On compare les spectres obtenus précédemment par le composé LGW co-dopé (2% et

6%)  $\text{Yb}^{3+}$  et 2%  $\text{Er}^{3+}$  (figure III.24) avec les deux premiers spectres des échantillons co-dopé 1%  $\text{Yb}^{3+}$  0.4%  $\text{Er}^{3+}$  et pour les faibles teneurs de Lu ( $x\%=2.5\%$  et  $5\%$ ), on voit l'absence de pic de l'émission verte (552 nm) de niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  qui peut-être dû à la faible concentration des dopants 1%  $\text{Yb}^{3+}$  et 0.4%  $\text{Er}^{3+}$ . Nous présentons sur la figure III.25 les spectres d'émission up-conversion à la température ambiante enregistrés de 400 jusqu'à 700 nm pour les composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4%  $\text{Er}^{3+}$ , avec ( $x\%=80\%, 90\%$  et  $95\%$ ) sous excitation 980 nm.



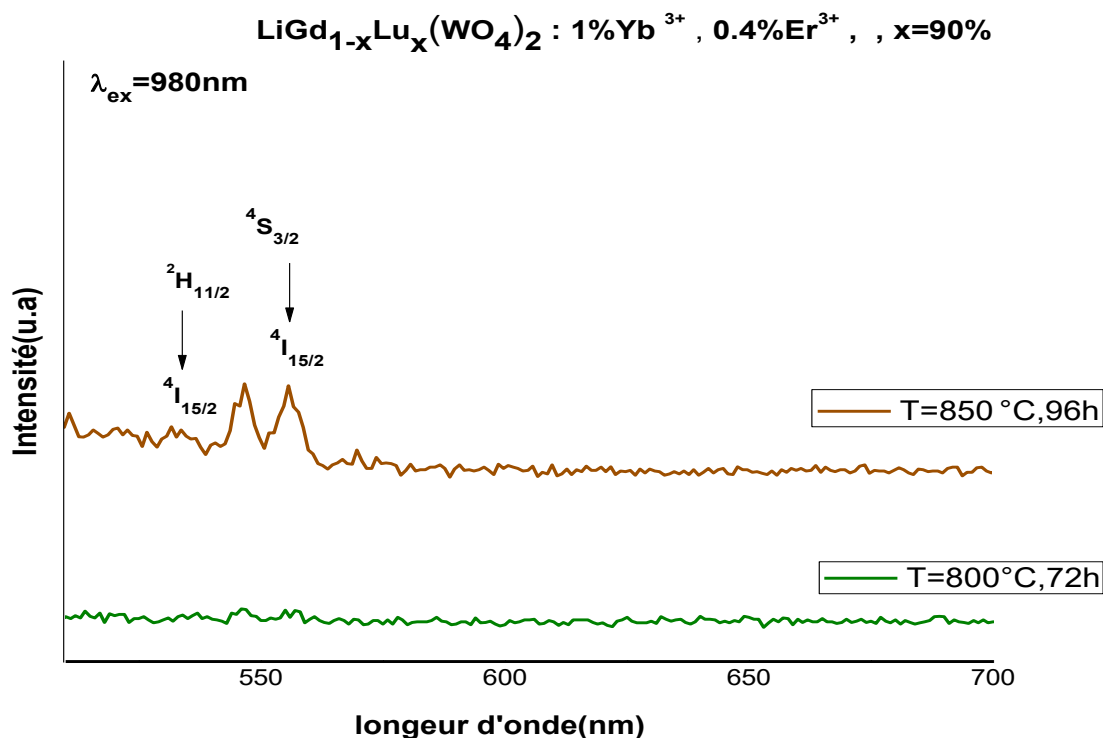
**Figure III.25 :** Spectre d'émission des composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  : 1%  $\text{Yb}^{3+}$ , 0.4%  $\text{Er}^{3+}$  pour les différentes concentrations ( $x\%=80\%, 90\%$  et  $95\%$ ) excités à 980 nm

Au fur et à mesure que la concentration de Lu augmente, l'intensité d'émission provenant des transitions  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  et  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  augmente.

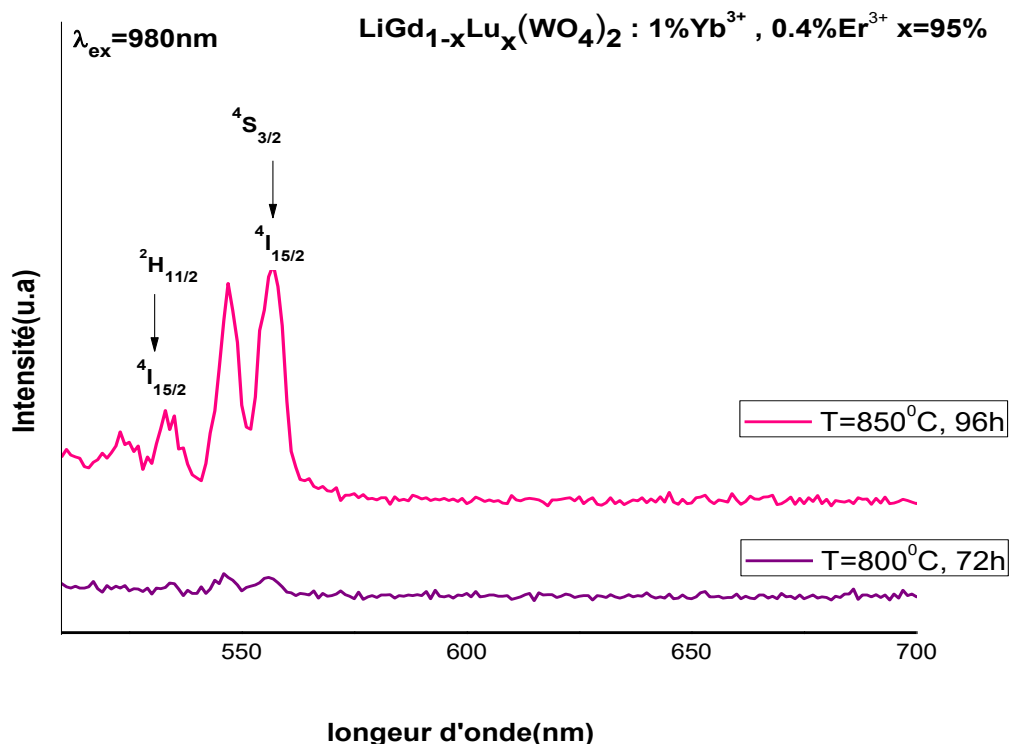
En comparant les valeurs d'intensité du composé LGW co-dopé  $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$  de celles du composé LLW co-dopé  $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ , il a ressorti que l'utilisation d'une matrice hôte à base de Lu est plus favorisée que celle à base de  $\text{Gd}^{3+}$  pour approuver la population du niveau  $^2\text{H}_{11/2}$  au dépense du niveau  $^4\text{S}_{3/2}$  en vue de l'effet du champ cristallin qui est plus important dans la structure LLW que dans LGW.

### III.4.3.1. Effet de la température de traitements sur les composés $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$ co-dopé 1% $\text{Yb}^{3+} / 0.4\%\text{Er}^{3+}$ pour ( $x=0.9, 0.95$ )

Les figures III.26, III.27 présente les spectres d'émission up conversion enregistrée de 400 jusqu'à 700 nm pour les composés  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2 : 1\%\text{Yb}^{3+} / 0.4\%\text{Er}^{3+}$ , avec  $x\%=90\%$  et 95% calcinés  $800^\circ\text{C}$  pendant 72h et  $850^\circ\text{C}$  pendant 96h respectivement.



**Figure III.26:** Spectre d'émission de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2 : 1\%\text{Yb}^{3+} / 0.4\%\text{Er}^{3+}$ , avec  $x\%=90\%$  calciné  $800^\circ\text{C}$ , 72h et  $850^\circ\text{C}$ , 96h ( $\lambda_{\text{ex}}=980\text{nm}$ )



**Figure III.27:** Spectre d'émission de  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2 : 1\% \text{Yb}^{3+}, 0.4\% \text{Er}^{3+}$ , avec  $x\%=95\%$  calciné  $800^\circ\text{C}$ , 72h et  $850^\circ\text{C}$ , 96h ( $\lambda_{\text{ex}}=980\text{nm}$ )

Les spectres d'émission pour les deux composés qui sont calcinés à  $800^\circ\text{C}$  montre l'absence d'émission des niveaux  $^2\text{H}_{11/2}$  et  $^4\text{S}_{3/2}$  qui s'explique que la température  $800^\circ\text{C}$  n'est pas suffisante pour former la phase LLW et lorsque on augmente la température de calcination jusqu'à  $850^\circ\text{C}$  on observe une évolution de l'intensité d'émission provenant des transitions  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  et  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .

### III.4.4. Étude comparative des spectres d'émission up et down conversion

Les figures III.28 et III.29 montrent les spectres d'émission dans la région de 500 jusqu'à 800 nm à température ambiante pour les composés  $\text{LiGd}_{0.036}\text{Lu}_{0.95}(\text{WO}_4)_2\text{Er}_{0.004}\text{Yb}_{0.01}$  et  $\text{LiGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.06}\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  excités à 980 nm et 380 nm respectivement.

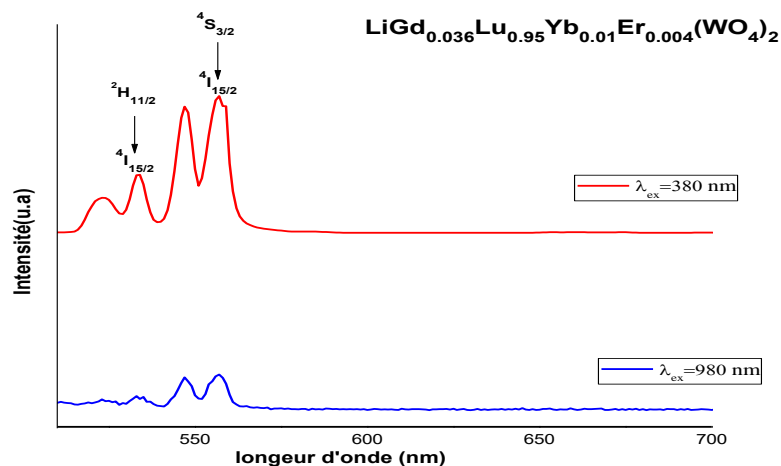


Figure III.28: Les spectres d'émission de composé  $\text{LiGd}_{0.036}\text{Lu}_{0.95}(\text{WO}_4)_2\text{Er}_{0.004}\text{Yb}_{0.01}$  sous excitation 980 et 380 nm

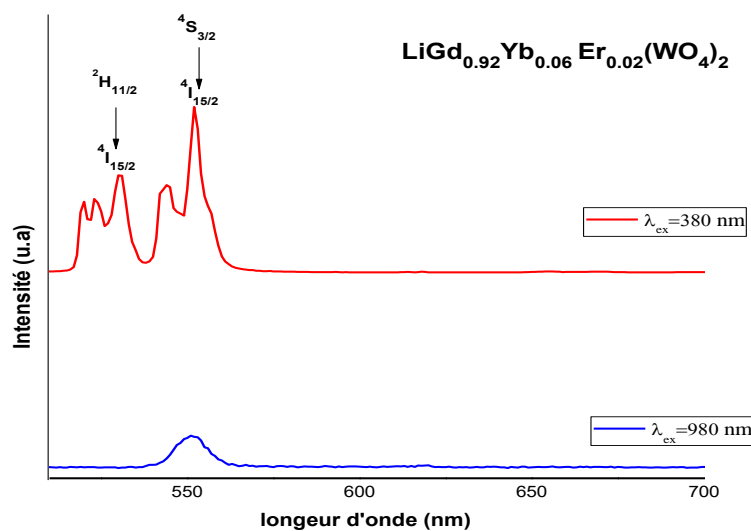


Figure III.29 : Les spectres d'émission de composé  $\text{LiGd}_{0.92}\text{Yb}_{0.06}\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  sous excitation 980 et 380 nm

En comparant les spectres d'émission obtenus sous processus Stokes (down conversion) avec ceux obtenus sous processus anti-Stokes (up conversion), pour les deux cas (présence et l'absence de Lu) il est évidemment clair qu'on observe les mêmes transitions électroniques liées à la réponse des ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Comme il est décrit précédemment, par les mécanismes Stokes et anti-Stokes, l'intensité d'émission de la transition  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  semble être plus faible que celle de la transition  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  pour tous les échantillons analysés (figure III.28, III.29) il s'agit d'un résultat prévu, puisque le niveau  ${}^2\text{H}_{11/2}$  se situe au-dessus du niveau  ${}^4\text{S}_{3/2}$ , qui sera généralement moins peuplé.

Les deux figures montrent quel que soit la matrice hôte, l'intensité d'émission vert pour les spectres sous excitation 380 nm (down conversion) est plus élevés par rapport à celle d'émission vert pour les spectres sous excitation 980 nm (up conversion) et ce phénomène s'explique que l'émission de deux photons par absorption d'un photon de haute énergie est appelée "down conversion". L'émission d'un seul photon de haute énergie par l'absorption de deux photons de faible énergie est appelée "up conversion" [47].

### III.5.CONCLUSION

D'après l'ensemble des résultats et les discussions qu'on a vu dans ce chapitre, on constate que :

- La formation des matériaux tungstates à base de gadolinium  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  co-dopés par différentes concentrations d'ytterbium sont confirmés par les résultats DRX.
- Les matériaux tungstates à base de gadolinium et Lutécium  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopé 1%  $\text{Yb}^{3+}$  0.4%  $\text{Er}^{3+}$  par différentes concentrations de Lutécium sont confirmés par les résultats DRX.
- L'analyse par la spectroscopie FTIR et Raman, sont des étapes essentielles pour déterminer la phase et les bandes caractérisant par les modes actifs de vibration, donc confirmés les résultats DRX.

- L'étude spectroscopique PL de nos échantillons co-dopés  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  possède une grande importance pour des applications optiques par les différentes transitions de l'ion activateur  $\text{Er}^{3+}$  à travers les mécanismes de phénomène up-conversion et down-conversion.
- Le temps de déclin pour les deux niveaux  $^2\text{H}_{11/2}$  et  $^4\text{S}_{3/2}$  sont en accord avec les résultats publiés dans la littérature.



# *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

Ce mémoire a été consacré à l'étude des matrices hôtes doubles tungstates de formule  $\text{LiGd}_{0.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}(\text{WO}_4)_2$  co-dopé  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  pour différentes concentrations d'ytterbium, et le composé  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  co-dopé 0.4%  $\text{Er}^{3+}$ , 1%  $\text{Yb}^{3+}$  pour différentes concentrations de Lutécium. Ces matériaux ont été synthétisés au laboratoire de recherche LASICOM, département de physique d'université Saad Dahleb Blida 1.

L'objectif de ce travail était d'élaborer et d'aboutir des nouvelles compositions cristallines ayant des propriétés physicochimiques et spectroscopiques optimales pour diverses applications notamment optiques. Dans ce cadre nous avons effectués un ensemble de mesures en utilisant différentes techniques de caractérisation : diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie FTIR et Raman, et la photoluminescence (PL).

La diffraction des rayons (DRX) des échantillons  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  synthétisés par la méthode réaction à l'état solide aux différentes températures montre que la substitution de  $\text{Gd}^{3+}$  par  $\text{Lu}^{3+}$  permet d'établir la gamme de monophasé pour la formation des composés étudiés LGW et LLW.

Les résultats par l'analyse vibrationnel réalisés sur nos échantillons montrent les bandes caractéristiques de vibration ou la présence des modes de vibration actifs dans l'IR et Raman confirment les résultats DRX.

L'étude menée par la spectroscopie d'émission montre que l'analyse spectrale de la raie d'émission autour de 525, et 550nm correspondant à les transitions des niveaux  $^2\text{H}_{11/2}$  et  $^4\text{S}_{3/2}$  vers le niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$  présente la plus grande fluorescence verte.

A travers les mécanismes de phénomène up-conversion et down-conversion, on a discuté tous les résultats PL qui sont exprimés par les différentes transitions électroniques des terre rares, les intensités observés et la dure de vie pour les deux niveaux  $^2\text{H}_{11/2}$  et  $^4\text{S}_{3/2}$  sont en accord avec les résultats publiés dans la littérature.

## *Conclusion générale*

En perspective, la mesure de la température par photoluminescence de nos composés consiste à calculé le rapport d'intensité de fluorescence (FIR) de la couleur verte provenant des niveaux thermalisés  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  de l'ion erbium en appliquant l'équation de Boltzmann.

## *Références bibliographie*

- [1] Feng, J., Xu, J., Zhu, Z., Wang, Y., You, Z., Li, J... & Tu, C. (2013). Spectroscopic properties and orthogonally polarized dual-wavelength laser of  $\text{Yb}^{3+}:\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  crystals with high  $\text{Yb}^{3+}$  concentrations. *Journal of alloys and compounds*, 566, 229-234
- [2] S.SEBAI, «Synthèse et caractérisation de polyphosphates  $(\text{Li/Na/K})(\text{Y,La,Ln})(\text{PO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ ) Etudes des propriétés de luminescence sous excitation VUV-UV», Thèse de doctorat, université Clermont Auvergne, 2018.
- [3] Pinatti, I. M., Pereira, P. F., de Assis, M., Longo, E., & Rosa, I. L. (2019). Rare earth doped silver tungstate for photoluminescent applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 771, 433-447
- [4] Zharikov, E. V., Zaldo, C., & Diaz, F. (2009). Double tungstate and molybdate crystals for laser and nonlinear optical applications. *MRS bulletin*, 34(4), 271-276
- [5] Annenkov, A., Borisevitch, A., Hofstaetter, A., Korzhik, M., Ligun, V., Lecoq, P., ... & Peigneux, J. P. (2000). Improved light yield of lead tungstate scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 450(1), 71-74.
- [6] Ikram, M., Javed, Y., Shad, N. A., Sajid, M. M., Irfan, M., Munawar, A., ... & Hussain, D. (2021). Facile hydrothermal synthesis of nickel tungstate ( $\text{NiWO}_4$ ) nanostructures with pronounced supercapacitor and electrochemical sensing activities. *Journal of Alloys and Compounds*, 878, 160314.
- [7] Ke, J., Adnan Younis, M., Kong, Y., Zhou, H., Liu, J., Lei, L., & Hou, Y. (2018). Nanostructured ternary metal tungstate-based photocatalysts for environmental purification and solar water splitting: a review. *Nano-micro letters*, 10(4), 1-27.
- [8] Sharma, P., Minakshi, M., Whale, J., Jean-Fulcrand, A., & Garnweitner, G. (2021). Effect of the anionic counterpart: Molybdate vs. tungstate in energy storage for pseudo-capacitor applications. *Nanomaterials*, 11(3), 580.
- [9] W.B. White in *Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial Minerals*, 1: A, P. 123 (1993).
- [10] Klevtsov, P. V., & Klevtsova, R. F. (1977). Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono-and trivalent metals with the composition  $\text{M}^+ \text{R}^{3+} (\text{EO}_4)_2$ . *Journal of Structural Chemistry*, 18(3), 339-355.
- [11] N. Dirany, « Elaboration de matériaux micro-nanostructures à morphologies contrôlées, à base de tungstates, pour la photo-dégradation », Thèse de doctorat, Université Toulon CLERMONT AUVERGNE, 2018.

## *Références bibliographie*

- [12] Zhang, Y., Holzwarth, N. A. W., & Williams, R. T. (1998). Electronic band structures of the scheelite materials  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$ , and  $\text{PbWO}_4$ . *Physical Review B*, 57(20), 12738.
- [13] Errandonea, D. (2007). Landau theory applied to phase transitions in calcium orthotungstate and isostructural compounds. *EPL (Europhysics Letters)*, 77(5), 56001.
- [14] A.Demiai, «Synthèse par réaction à l'état solide et propriétés optiques d'oxydes de métaux doubles tungstates et molybdates», Magister, université Blida, 2012.
- [15] B.REKIK, « Synthèse, croissance cristalline et caractérisation de monocristaux de type AB ( $\text{XO}_4$ ) dopés aux lanthanides», Thèse de doctorat, université Blida, 2011.
- [16] N. Naimi, « Synthèse et Propriétés structurales du composé double tungstate  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  dopé  $\text{Tm}^{3+}$  » mémoire master, université de Blida, 2016.
- [17] Rekik, B., Alombert-Goget, G., Berthelot, A., Benamara, O., & Lebbou, K. (2020). Propriétés optiques de 2 at% ( $\text{Ln}^{3+}$ ) dopé  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$  avec Ln; Eu, Er et Tm, cultivés par la technique de traction  $\mu$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 830, 154165.
- [18] H. Bouden et I. Laidi, «Synthèse et Étude des Propriétés de Luminescence de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  », Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [19] Hanuza, J., Maćzka, M., & Van der Maas, J. H. (1995). Vibrational properties of double tungstates of the MIMIII ( $\text{WO}_4$ )<sub>2</sub> family (MI= Li, Na, K; MIII= Bi, Cr). *Journal of solid state chemistry*, 117(1), 177-188.
- [20] R. Aba, « Synthèse et Propriétés structurales des matériaux double tungstates  $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$  et oxo tungstates  $\text{Lu}_2\text{WO}_6$  dopés terres rares» mémoire master, université de Blida1. 2020
- [21] N. Mejai, «Évolution microstructurale et transition de phase induites par faisceaux d'ions dans des couches minces épitaxiales d'oxydes de terres rares», Thèse doctorat, université Paris Saclay, 2017.
- [22] Kück, S. (2001). Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers. *Applied Physics B*, 72(5), 515-562.
- [23] M.Mansoura, « Etude de la luminescence des verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  (ou  $\text{Li}_2\text{O}$ )- $\text{PbO}$  dopés et co-dopés Er et Yb», Thèse de doctorat, université Mohamed Kheider de Biskra, 2021.
- [24] Dieke, G. H., & Crosswhite, H. M. (1963), the spectra of the doubly and triply ionized rare earths, *Applied optics*, 2(7), 675-686.
- [25] M. Marceddu, « Photoluminescence Properties of Lanthanide doped Wide Gap Compounds of Interest in Photonics», thèse doctorat, université Degli Studi, 2008.

## *Références bibliographie*

- [26] Payne, S. A., Smith, L. K., & Krupke, W. F. (1995). Cross sections and quantum yields of the 3  $\mu\text{m}$  emission for  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  dopants in crystals. *Journal of applied physics*, 77(9), 4274-4279.
- [27] Weber, M. J. (1967). Probabilities for radiative and nonradiative decay of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3$ . *Physical Review*, 157(2), 262.
- [28] Reisfeld, R., & Jørgensen, C. K. (1977). Analogies and Differences Between Monatomic Entities and Condensed Matter. In *Lasers and Excited States of Rare Earths* (pp. 1-63). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [29] Reisfeld, R. *Structure and Bonding* 22, Springer-Verlag, New York, 1975.
- [30] N. M. Bhiri, «Thermométrie, thermomètre primaire et applications phosphores à base de vanadate de terre rare», Thèse de doctorat, université de Université Rovira i Virgili, 2020.
- [31] L. Benharrat, «Préparation et caractérisation des scintillateurs inorganiques sous formes de couches minces à base des orthophosphates  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) dopées avec des terres rares et déposées par la méthode sol-gel spin coating », Thèse de doctorat, université U.S.T.H.B, 2022.
- [32] Z. Smara, «Études des propriétés optiques de nanoparticules de fluorures Na (Y, Bi) F4 dopées par des ions de terres rares et synthétisées par coprécipitation», Thèse de doctorat, université U.S.T.H.B, 2021.
- [33] F. Auzel, (1996), “Coherent emission in rare earth materials”, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K. A. Gschneider, Jr et L. Eyring, 22, 60-507.
- [34] Chen, X. P., Zhang, W. J., & Zhang, Q. Y. (2011). Towards efficient up conversion and down conversion of  $\text{NaYF}_4: \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  phosphors. *Physica B: Condensed Matter*, 406(6-7), 1248-1252.
- [35] Li, K., Zhu, D., & Lian, H. (2020). Up-conversion luminescence and optical temperature sensing properties in novel  $\text{KBaY}(\text{MoO}_4)_3: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  materials for temperature sensors. *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152554.
- [36] Rekik, B., Derbal, M., Benamara, O., & Lebbou, K. (2014). Yb-doped  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Lu}_x(\text{WO}_4)_2$  single crystal fibers grown from the melt and optical characterization. *Journal of crystal Growth*, 405, 11-15.
- [37] M. Sahli, «Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène», Thèse de doctorat, université des Frères Mentouride Constantine, 2015.
- [38] S. Zaydoun «Cours de spectroscopie : sciences des matériaux et des minéraux »,

## *Références bibliographie*

Université Mohamed V Rabat, faculté des sciences.

- [39] cours technique expérimentales « spectroscopie Raman », École national supérieur des mines de Saint-Étienne France.
- [40] Rekik, B., Derbal, M., Guerbous, L., Ouadjaout, D., Nehari, A., Romeo, E., ... & Lebbou, K. (2011). Monophase domain, fibers single crystals grown by the micro-pulling down technique and optical characterisation of  $\text{LiGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ . *Optical Materials*, 33(11), 1638-1642.
- [41] A. Boukerika, «Élaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats (Y, Lu)  $3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  activés aux ions cérium», Thèse doctorat, université des Frères Mentouride Constantine, 2014.
- [42] Pang, T., Wan, W., Qian, D., & Liu, Z. (2019). Calibration of optical temperature sensing of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{MoO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  with intense green up-conversion luminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, 771, 571-577.
- [43] M. A. Hassairi, «Synthèse et caractérisation structurale et optique de phosphates dopés aux ions de terres rares», Thèse doctorat, université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2015.
- [44] Yun, X., Zhou, J., Zhu, Y., Li, X., Liu, S., Fang, C., ... & Xu, D. (2022). Green up-conversion luminescence and optical thermometry of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  co-doped  $\text{LiLuW}_2\text{O}_8$  phosphor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 163, 110545.
- [45] Shi, H., Zhang, Y., Wang, X., Ren, X., & Zhao, S. (2022). High-reliability all-fiber FIR temperature sensor using  $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  phosphors. *Optic*, 258, 168871.
- [46] Leipeng, L.; Longjiang, Z.; Wei, X.; Liang, Z.; Zhou, Y.; Zhang, Z.; Cao, W. Optical thermometry based on the red up conversion fluorescence of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{CaWO}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  polycrystalline powder, *Opt. Lett.* 2016, 41, 1458-1461.
- [47] Elleuch, R., Salhi, R., Deschanvres, J. L., & Maalej, R. (2015). Antireflective down conversion  $\text{ZnO}: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  thin film for Si solar cell applications. *Journal of Applied Physics*, 117(5), 055301.