

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BLIDA 1



Faculté des Sciences
Département de Physique
THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES
En Physique
Spécialité : Physique des Matériaux

**Elaboration et caractérisation de matériaux
inorganiques dopés et non dopés terres rares**

Par :

KHELFANE Amar

Devant le jury composé de :

REKIK Ibrahim	Professeur, USDB1, Blida	Président
BOUTAHRAOUI Belkacem	Professeur, USDB1, Blida	Examineur
BRADAI Djamel	Professeur, USTHB, Alger	Examineur
ZIANE Mohamed Issam	MCA, ESGEEO. Oran	Examineur
DERBAL Mourad	Professeur, USDB1, Blida	Directeur de thèse
TABLAOUI Meftah	Directeur de Recherche, CRTSE.	Co-Directeur de thèse
GUERBOUS Lakhdar	Directeur de recherche, CRNA	Invité

Blida, Le 08/07/2025

Dédicaces

À mes parents.

Je suis profondément renforcé par votre soutien sans faille et l'attention particulière que vous m'avez toujours accordée. Sans cela, je ne serais jamais arrivé là où je suis aujourd'hui. Vous êtes des parents extraordinaires et exceptionnels. Je vous remercie infiniment pour votre soutien et vos encouragements indéfectibles.

A ma femme et mes enfants

Aksel, Anes et Amir – votre joie et votre curiosité rendent chaque jour une aventure merveilleuse. Merci d'être là, de m'inspirer et de rendre notre famille si spéciale. Je vous aime profondément.

Mes frères et sœurs

A tous ceux et celles qui me sont chère(s).

Je vous dédie ce travail en témoignage de l'affection profonde que je vous porte.

Remerciements

Avant de me lancer dans un doctorat, un sage m'a conseillé de me préparer à une plongée difficile, en terrain marécageux. Après une pénurie d'oxygène nécessaire pour poursuivre le premier trajet, le début de ce voyage n'a pas été facile. C'est pour cette raison que nous avons dû passer de la plongée en scaphandre rigide à la plongée libre.

Sans l'assistance de mes collègues chercheurs et la collaboration fructueuse avec d'autres laboratoires, ce travail n'aurait pas pu être réalisé. Je tiens donc à exprimer ma profonde gratitude envers tous ces 'scaphandriers' et 'terrestres' qui m'ont soutenue tout au long de ce voyage extraordinaire.

Grâce à la direction de thèse par **M. DERBAL Mourad** et **M. TABLAOUI Meftah** comme un co-encadrent. J'étais certain d'être encadré de manière équitable, même en cas de difficultés de recherche et malgré leur emploi du temps chargé. Je suis profondément reconnaissant envers eux pour la sagesse de leurs conseils, leur franchise et leurs compétences pédagogiques et scientifiques.

Je remercie tous les membres du jury qui vont juger ce travail et nous faire profiter de leurs connaissances et remarques constructive à savoir comme président de jury **M. REKIK Ibrahim** et comme examinateurs **M. BOUTAHRAOUI Belkacem**, **M. BRADAI Djamel** et **M. ZIANE M^{ed} Issam**

Je tiens à remercier aussi **M^{me} BOUAMRA Faiza** de m'avoir accueilli dans le laboratoire **LPCMIA** ainsi que tous les membres qui m'ont aidé, de près ou de loin.

Je remercie également **M. GUERBOUS Lakhdar** de m'avoir accueilli dans son laboratoire et du soutien précieux qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Résumé

Dans ce travail, les composés doubles tungstates de formule $\text{LiLu}_{1-x}\text{RE}_x(\text{WO}_4)_2$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$ et Tm ; $x = 0, 0.005, 0.015, 0.03, 0.05, 0.07$ et 0.10) sont synthétisés à haute température par réaction à l'état solide en utilisant des réactifs de bases sous forme d'oxydes de haute pureté. Les méthodes expérimentales de diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, spectroscopie UV-Vis et photoluminescence ont été utilisées pour analyser et caractériser nos matériaux. L'analyse structurale des échantillons élaborés montre que ces derniers cristallisent dans la structure iso type de $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$ qui est monoclinique et de groupe d'espace $P2/n$ (N°13). Le dopage par les ions activateurs Eu^{3+} , Tb^{3+} et Tm^{3+} de la matrice hôte laisse cette matrice dans la même structure cristalline et se fait par substitution de l'ion Lu^{3+} . L'affinement structural par la méthode Rietveld nous a permis de calculer les paramètres structuraux en fonction des fractions molaires des dopants.

Des mesures par spectroscopie UV-Visible nous ont permis de mesurer la bande interdite de nos composés en fonction des dopages. Nous avons enregistré, à température ambiante, les spectres d'excitation et d'émission de photoluminescence. Les intensités maximales des bandes d'émission des phosphores LLW dopés par les ions Eu^{3+} , Tb^{3+} et Tm^{3+} ont été reliées aux fractions molaires appropriées des dopants. Nous avons enregistré, de 298 à 673 K pour l'ion dopant Eu^{3+} , l'effet de la température sur les spectres d'émission optique. Nous avons complété l'étude de nos matériaux par la détermination de leurs coordonnées de chromaticité sur le diagramme de chromaticité établi par la CIE, pour les couleurs fondamentale rouge, vert et bleu.

Abstract

In this work, the double tungstates compounds with the formula $\text{LiLu}_{1-x}\text{RE}_x(\text{WO}_4)_2$ ($\text{RE} = \text{Eu}$, Tb , and Tm ; $x = 0, 0.005, 0.015, 0.03, 0.05, 0.07$, and 0.10) are synthesized at high temperature through a solid-state reaction using high-purity oxide precursors. Experimental techniques such as X-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy were employed to analyze and characterize the materials. Structural analysis of the prepared samples shows that they crystallize in the isotype structure of $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$ which is monoclinic and belongs to the space group $P2_1/n$ (No. 13). Doping with the activator ions Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Tm^{3+} in the host matrix does not alter the crystal structure, and the doping occurs through substitution of the Lu^{3+} ion. Structural refinement using the Rietveld method allowed us to calculate the structural parameters based on the molar fractions of the dopants.

UV-Visible spectroscopy measurements enabled us to determine the bandgap of our compounds as a function of doping concentration. Excitation and emission spectra of photoluminescence were recorded at room temperature. The maximum intensities of the emission bands of the LLW phosphors doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Tm^{3+} ions were correlated with the appropriate molar fractions of the dopants. We also recorded, from 298 to 673 K, the effect of temperature on the optical emission spectra for the Eu^{3+} dopant ion. The study of our materials was completed by determining their chromaticity coordinates on the CIE chromaticity diagram for the primary colors red, green, and blue.

ملخص

في هذا العمل، تم تحضير المركبات المزدوجة للتغسّات بصيغ $\text{LiLu}_{1-x}\text{RE}_x(\text{WO}_4)_2$, ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}$) بصيغ ($x = 0.005, 0.015, 0.03, 0.05, 0.07$ و 0.10) عند درجات حرارة عالية عبر تفاعل الحالة الصلبة باستخدام منتجات خامّة على شكل أكاسيد عالية النقاء. تم استخدام تقنيات تجريبية مثل حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي رامان، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، والتحليل الطيفي للضوء المضيء لتحليل وخصائص المواد. أظهرت التحليلات الهيكلية للعينات المحضرة أنها تتبلور في الهيكل المتشابه $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$ الذي هو هيكل مونوكليني ومتبع لمجموعة الفضاء ($P2/n$ رقم 13). إن تحفيز الأيونات النشطة Eu^{3+} و Tb^{3+} و Tm^{3+} في مصفوفة المادة المضيفة لا يغير الهيكل البلوري، ويحدث التفاعل عن طريق استبدال أيون Lu^{3+} . سمح لنا التحسين الهيكلي باستخدام طريقة ريتفيلد بحساب المعلمات الهيكلية بناءً على النسب المولية للمواد المضافة.

من خلال قياسات التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية تمكنا من قياس فجوة النطاق لمركباتنا حسب التركيب المضاف. تم تسجيل أطياف الإثارة والانبعاث للضوء المضيء عند درجة حرارة الغرفة. تم ربط أقصى كثافات لحزم الانبعاث للفوسفور LLW المضاف إليها أيونات Eu^{3+} و Tb^{3+} و Tm^{3+} بالنسب المولية المناسبة للمواد المضافة. كما سجلنا من 298 إلى 673 كيلفن تأثير درجة الحرارة على أطياف الانبعاث البصري لأيون Eu^{3+} المضاف. تم استكمال دراسة موادنا بتحديد إحداثيات الكروماتية لها على مخطط الكروماتية الذي وضعته CIE لألوان الأحمر والأخضر والأزرق الأساسية.

SOMMAIRE

I.1. INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
----------------------------	---

CHAPITRE I ETAT DE L'ART

I.1. Introduction aux doubles tungstates	5
I.2. Les doubles tungstates de metaux alcalins et de terres rares	6
I.3. Presentation des phases double tungstate ABW_2O_8 (a^+ , b^{3+})	11
I.4. Classification des phases ABW_2O_8	14
I.5. Composes de type wolframite $LiLnW_2O_8$ ($Ln = Yb, Lu$)	16
I.6. Distribution des ions A^+ Et B^{3+} dans Les structures wolframites ordonnees	19
II.1. Spectroscopie photoluminescence des ions lanthanides	21
II.1.1. Structure électronique	22
II.1.2. Séparation de l'orbitale 4f en différents niveaux	24
II.1.3. Règles de sélection des transitions optiques	30
II.1.4. Les transitions intra-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$	30
II.1.5. Les transitions inter-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$	31
II.2. Les interactions optiques entre les ions lanthanides	31
II.2.1. Le transfert d'énergie (TE)	32
II.2.3. Quenching de la luminescence	33
II.3.2. Durée de vie d'un niveau d'énergie	33
II.3.3. Rendement quantique	34
II.4. Principales proprietes spectroscopiques des ions eu^{3+} , tb^{3+} et tm^{3+}	35
II.4.1. Cas des ions Tm^{3+}	35
II.4.2. Cas des ions Eu^{3+}	35
II.4.3. Cas des ions Tb^{3+}	37

CHAPITRE II METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Introduction	40
3. Techniques de caracterisations	43

3.1. Caractérisations structurales	43
3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	43
3.1.1.a. Identification de phases	43
3.1.1.b. Affinement structural et méthode de Rietveld	45
3.1.2. Spectroscopie Raman	49
3.2. Spectroscopie optique	50
3.2.1. Spectroscopie d'absorption	50
3.2.2. Photoluminescence	52
3.4. Chromaticité	52

CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Partie I LiLu(WO₄)₂ dopés Eu³⁺

Introduction	56
1. Propriétés structurales	56
1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	56
1.2. Spectroscopie Raman	60
2. Propriétés optiques	62
2.1. Spectroscopie d'absorption	62
2.2. Spectroscopie de photoluminescence	65
2.2.1. Spectres d'excitation	65
2.2.2. Spectres d'émission	66
2.2.3. Temps de déclin	71
2.2.4. Effet thermique	73
2.2.5. Paramètres de Judd-Ofelt	77
2.2.6. Chromaticité	77

Partie II LiLu(WO₄)₂ dopés Tb³⁺

1. Propriétés structurale	81
1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	81
1.2. Spectroscopie Raman	85
2. Propriétés optiques	86

2.1 Spectroscopie d'absorption	86
2.2. Spectroscopie de photoluminescence	88
2.2.1. Spectres d'excitation	88
2.2.2. Spectres d'émission	89
2.2.3. Temps de déclin	92
2.2.4. Chromaticité	94

Partie III $\text{LiLu(WO}_4)_2$ dopés Tm^{3+}

1. Propriétés structurales	97
1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	97
1.2. Spectroscopie Raman	101
2. Propriétés optiques	103
2.1. Spectroscopie d'absorption	103
2.2. Spectres de photoluminescence	105
2.2.1. Spectres d'excitation	105
2.2.2. Spectres d'émission	106
2.2.3. Temps de déclin	108
2.2.4. Chromaticité	110
Conclusion et perspectives	113
 BIBLIOGRAPHIE	 118

Liste des tableaux

Chapitre I

Tab.I.1. Températures de transformations polymorphiques des cristaux monoclinique $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ avec $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Y}$.	09
Tab.I.2. Paramètres des phases ABW_2O_8 de type I ($\pm 0,005\text{\AA}$).	15
Tab.I.3. Paramètres de maille des doubles tungstates de type II.	16
Tab.I.4. Configuration électroniques des ions de terre rare.	23
Tab.I.5. Termes spectroscopiques des ions lanthanides.	26

Chapitre 2

Tab.II.1. Produits de base utilisés au laboratoire.	41
--	----

Chapitre 3

Partie I

Tab.III.1. Les différents paramètres d'affinement de LLW : $x\%\text{Eu}^{3+}$.	59
Tab.III.2. Les énergies de vibration Raman de LLW : $x\%\text{Eu}^{3+}$.	62
Tab.III.3. Valeurs de durée de vie pour le niveau de départ $^5\text{D}_0$.	72
Tab.III.4. tableau comparatif de quelques paramètres (Ω_2 , Ω_4 , R et β_r).	77
Tab.III.5. Les coordonnées de couleur pour LLW : $x\%\text{Eu}^{3+}$	79

Partie II

Tab.III.6. Les différents paramètres d'affinement des composés LLW : $x\%\text{Tb}^{3+}$.	84
Tab.III.7. Les énergies de vibration Raman de LLW dopé Tb^{3+} .	86
Tab.III.8. Les coordonnées de couleur pour LLW : $x\text{Tb}^{3+}$.	95

Partie III

Tab.III.9. Les différents paramètres d'affinement des composés LLW : x%Tm ³⁺ .	100
Tab.III.10. Les énergies de vibration Raman.	103
Tab.III.11. L'énergie de gap et l'indice de réfraction des composés LLW : x%Tm ³⁺ .	105
Tab.III.12. Tableau récapitulatif des temps de déclin des phosphores LLW : xTm ³⁺ .	109
Tab.III.13. Les coordonnées de couleur pour LLW : x%Tm ³⁺	110

Liste des figures

Chapitre 1

Fig.I.1. Relations entre les différentes familles structurales des doubles tungstates. (A - ion alcalin ; L – ion trivalent ; T - température ($\uparrow$ augmentation- $\downarrow$ diminution)).	6
Fig.I.2. Familles structurales dans les quelles sont impliquées les doubles tungstates.	6
Fig.I.3. Structure de la plombite α -PbO ₂ .	12
Fig.I.4. Substitution de Pb ⁴⁺ par W ⁶⁺ et Fe ²⁺ .	12
Fig.I.5. Distribution des cations Fe ²⁺ et W ⁶⁺ à partir de la structure plombite α -PbO ₂ .	13
Fig.I.6. Substitution des ions Fe ²⁺ par des cations A ⁺ et B ³⁺ (ABW ₂ O ₈ Type I structure β).	13
Fig.I.7. La structure cristalline de LiLuW ₂ O ₈ .	17
Fig.I.8. L'alternance régulière de ponts doubles W-{O ₂ }-W asymétriques, de deux catégories, détermine deux types d'unités « dimériques » W ₂ O ₁₀ associés à des chaînes « zig-zag » infinies [WO ₄] alignées sur l'axe a.	17
Fig.I.9. Les chaînes en zigzag infinies ∞_1 [WO ₄] sont considérées comme une série d'unités WO ₆ partageant les bords.	18
Fig.I.10. Ordre dans les wolframites ABW ₂ O ₈ : (a) Wolframite FeWO ₄ , (b) Wolframite type I, (c) Wolframite type II.	19
Fig.I.11. Projection des cations pour FeWO ₄ et ABW ₂ O ₈ (type I, 1 ^{er} groupe).	20
Fig.I.12. Projection des cations de FeWO ₄ et LiYbW ₂ O ₈ (Type I, groupe 2).	20
Fig.I.13. Domaine de stabilité thermique des phases ABW ₂ O ₈ .	21
Fig.I.14. Les lanthanides dans le tableau périodique de Mendeleïev.	22
Fig.I.15. Eclatement de la configuration $4f^N$ sous l'effet de différents termes de l'Hamiltonien.	27
Fig.I.16. Diagramme d'énergie des ions lanthanides en solution aqueuse.	29
Fig.I.17. Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Tm ³⁺ .	35
Fig.I.18. Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Eu ³⁺ .	36
Fig.I.19. Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Tb ³⁺ .	37

Chapitre 2

Fig.II.1. Profil de température du composé LiLu(WO ₄) ₂ .	43
Fig.II.2. Le diffractomètre BRUKER PHASER D2.	45
Fig.II.3. Représentation des fonctions de Gauss, Cauchy-Lorentz et Pseudo-Voigt.	48
Fig.II.4. Système InVia Reflex Renishaw Raman.	50
Fig.II.5. Spectromètre CARY 500 (CRTSE Alger).	51
Fig.II.6. Spectre d'absorbance du composé LiLuW ₂ O ₈ .	51
Fig.II.7. Banc de Photoluminescence FL3-DFX-iHR320 (CRTSE Alger).	52
Fig.II.8. Diagramme de chromaticité CIE.	53

Chapitre 3

Partie I

Fig.III.1. Spectres de diffraction des rayons X des poudres LLW : x%Eu ³⁺ .	56
Fig.III.2. Le tracé du Williamson-Hall pour le composé LLW : 10%Eu ³⁺ .	57
Fig.III.3. Profil expérimental et calculé de diffraction de LLW : x%Eu ³⁺ : (a) x = 0, (b) x = 0.005, (c) x = 0.015, (d) x = 0.03, (e) x = 0.05, (f) x = 0.07, (g) x = 0.10.	99
Fig.III.4. L'affinement des paramètres de maille des poudres LLW : x%Eu ³⁺ .	60
Fig.III.5. Spectre Raman du composé LLW : 1.5%Eu ³⁺ .	61
Fig.III.6. Spectres de réflexion diffuse des poudres LLW : x%Eu ³⁺ .	63
Fig.III.7. Tracé Kubelka-Munk des spectres de réflectance pour calculer l'énergie de gap de LLW : xEu ³⁺ (en insertion la variation du gap en fonction de la concentration).	64
Fig.III.8. Spectre d'excitation des poudres LLW : xEu ³⁺ .	65
Fig.III.9. (a) Spectres d'émission de LLW : x%Eu ³⁺ . (En insertion présente la bande d'émission de (WO ₄) ²⁻), (b) Variation des intensités d'émission de (WO ₄) ²⁻ et d'Eu ³⁺ en fonction de la concentration x.	67
Fig.III.10. Rapport d'asymétrie R entre les intensités des transitions ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ et ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ .	68
Fig.III.11. Le fit linéaire de log (I/x) en fonction de log x des ions Eu ³⁺ .	70
Fig.III.12. Courbes du déclin des composés LLW : x%Eu ³⁺ (x = 0.005 – 0.1).	71

Fig.III.13. Les spectres d'émission du phosphore LLW : 7%Eu³⁺ en fonction de la température, sous une excitation 286 nm. 73

Fig.III.14. La variation de l'intensité d'émission normalisée en fonction de la température. 74

Fig.III.15. L'intensité intégrée en fonction de la température des données expérimentales (points) **(a)** modèle de transfert de charges ; **(b)** modèle de Mott Seitz (ligne solide). 74

Fig.III.16. Le schéma de coordonnées de configuration illustrant le parcours thermique de quenching à haute température pour Eu³⁺. 76

Fig.III.17. Diagramme de chromaticité CIE des phosphores LLW : x%Eu³⁺. 78

Partie II

Fig.III.18. Spectres de diffraction des rayons X des poudres LLW : x%Tb³⁺. 81

Fig.III.19. Affinement Rietveld du composé LLW : x%Tb³⁺ : **(a)** x = 0, **(b)** x = 0.005, **(c)** x = 0.01, **(d)** x = 0.03, **(e)** x = 0.05, **(f)** x = 0.07, **(g)** x = 0.10. 83

Fig.III.20. L'affinement des paramètres de maille des poudres LLW : x%Tb³⁺. 84

Fig.III.21. Spectre Raman du composé LLW : 7%Tb³⁺. 85

Fig.III.22. Spectres de réflexion diffuse des poudres LLW : x%Tb³⁺. 87

Fig.III.23. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon. 87

Fig.III.24. Spectre d'excitation des poudres LLW : x%Tb³⁺. 89

Fig.III.25. Spectre d'émission des poudres LLW : x%Tb³⁺ (en insertion : l'intensité intégrée en fonction de la concentration x). 90

Fig.III.26. Facteur R entre l'intensité I₂ de la transition ⁵D₄ → ⁷F₅ et l'intensité I₁ de la transition ⁵D₄ → ⁷F₆. 91

Fig.III.27. Le fit linéaire de log (I/x) en fonction de log x des ions Tb³⁺. 92

Fig.III.28. Déclin de fluorescence des de la transition ⁵D₄ → ⁷F₅ pour les composés LiLu(WO₄)₂ :xTb³⁺. 93

Fig.III.29. variation du temps de déclin en fonction de la concentration des ions Tb³⁺. 93

Fig.III.30. Diagramme de chromaticité CIE des composés LiLu(WO₄)₂ :xTb³⁺. 94

Partie III

Fig.III.31. Diffractogrammes des poudres de LLW : x%Tm³⁺. 97

Fig.III.32. Le tracé du Williamson-Hall pour le composé LLW : 3%Tm³⁺. 98

Fig.III.33. Affinement Rietveld du composé LLW : $x\%Tm^{3+}$: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.0005$, (c) $x = 0.01$, (d) $x = 0.03$, (e) $x = 0.05$, (f) $x = 0.07$, (g) $x = 0.10$.	100
Fig.III.34. L'affinement des paramètres de maille des poudres LLW : $x\%Tm^{3+}$.	101
Fig.III.35. Spectre Raman du composé LLW : $0.5\%Tm^{3+}$.	102
Fig.III.36. Spectre de réflectance des composés LLW : $x\%Tm^{3+}$.	104
Fig.III.37. Tracé Kubelka-Munk des spectres de réflectance des composés LLW : $x\%Tm^{3+}$.	104
Fig.III.38. Spectre d'excitation des poudres LLW : $x\%Tm^{3+}$ ($\lambda_{em}=482$ nm) et l'insertion représentation la transition $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$.	106
Fig.III.39. Spectres d'émission des composés LLW : $x\%Tm^{3+}$ (en insertion : l'intensité intégrée en fonction de la concentration x).	107
Fig.III.40. Tracé de $\log(I/x)$ en fonction de $\log(x)$.	108
Fig.III.41. La courbe du temps de déclin des composés LLW : $x\%Tm^{3+}$.	108
Fig.III.42. Diagramme de chromaticité CIE de LLW : $x\%Tm^{3+}$.	111

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les composés doubles tungstate (DTs) de formule générale $AB(XO_4)_2$, où A est un cation alcalin monovalent (Li – Cs), B est un cation trivalent (Al, Ga, In, Cr, Bi, Y, Ln ou lanthanide Ln = Ce –Lu), et X = W ou Mo, peuvent présenter des phases ordonnées avec des sites séparés pour les cations A et B et des phases désordonnées où les cations A et B sont distribués de manière aléatoire sur le même sous-réseau cationique [1]. Ces composés double tungstates appartiennent à quatre grandes familles. Les plus importants et les plus abondants sont : les wolframites ($FeWO_4$) de structure monoclinique, et les scheelites ($CaWO_4$), de structure tétragonale [2,3]. Ces matériaux ont fait l'objet d'études scientifiques depuis plusieurs années en raison de leurs propriétés optiques dans le domaine de la photoluminescence, la phosphorescence, l'effet laser et la scintillation.

Les matériaux luminescents dopés avec des ions trivalents de terres rares ont suscité une grande attention en raison de leurs propriétés optiques et de leurs applications potentielles en éclairage et écrans d'affichage [4].

Le matériau hôte pour les ions dopants joue un rôle important dans les propriétés de la photoluminescence. Des matériaux hôtes tels que les oxydes [5], les aluminates [6], les fluorures, les tungstates [7] et les silicates [8] ont été largement étudiés dans le domaine des luminophores. Les matériaux doubles tungstates de formule stœchiométrique générale $A^+B^{3+}(XO_4)_2$ (A^+ = métaux alcalins, B^{3+} = métaux trivalents (lanthanides, Sc, Y) et X = Mo, W) ont fait l'objet de synthèse et d'élaboration ainsi que l'étude de leurs structures cristallines et de leurs différents polymorphismes en relation avec leurs propriétés physico-chimiques. La plupart de ces composés sont des hôtes d'ions luminescents afin d'obtenir des propriétés d'émission bien définies, et plus important encore pour obtenir des phosphores verts, bleus et rouges comme couleurs fondamentales pour l'affichage des couleurs visibles sur les écrans. Ces matériaux ont été intensivement étudiés [9–11], en raison de leur forte section efficace d'absorption et de leur bonne émission de lumière dans le domaine visible.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'émission dans le visible par le matériau double tungstate $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ dopé par les ions lanthanides trivalents suivants : le thulium (Tm^{3+}) pour l'émission dans le bleu, le terbium (Tb^{3+}) pour l'émission dans le vert et l'euporium (Eu^{3+}) pour l'émission dans le rouge. L'étude est complétée par le dopage de la matrice double tungstate à différentes concentrations de ces ions. Le composé $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ appartient à la famille des wolframites de structure monoclinique de groupe d'espace $P2/n$ et isotype du composé $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$. Les ions trivalents Eu^{3+} , Tb^{3+} et Tm^{3+} se caractérisent par leurs émissions respectives dans le domaine du visible : du rouge pour Eu^{3+} , vert pour Tb^{3+} et bleu pour Tm^{3+} .

La rédaction de notre manuscrit s'articule autour de trois (03) chapitres :

- Le premier chapitre présente l'état de l'art, rassemblant l'ensemble des travaux réalisés dans le domaine des propriétés physico-chimiques des matériaux double tungstates, en particulier leurs propriétés optiques induite par le dopage aux ions terre rares.
- le deuxième chapitre concerne la synthèse, le mode d'élaboration ainsi que les moyens d'analyse et de caractérisation de nos échantillons.
- Le troisième chapitre porte sur les résultats structuraux, thermique et optiques et leurs discussions.

La rédaction de ce manuscrit sera conclue par une conclusion générale et ainsi que les futures perspectives.

CHAPITRE I

Etat de l'art

I.1. Introduction aux doubles tungstates

Depuis les années soixante, les tungstates et les molybdates binaires (ou doubles tungstates et molybdates) de formule générale $M^+R^{3+}X_2O_8$, où M^+ est un ion alcalin monovalent, R^{3+} est un ion trivalent et $X = W$ ou Mo , ont fait l'objet de nombreuses découvertes, synthèses et études physico-chimiques, notamment en termes de structure. Un grand nombre de chercheurs, y compris Mokhosoev, Trunov, Spitsyn et Maier [12–15] ont contribué de manière significative au développement des classes de ces types de composés.

Klevtsov et Klevtsova ont étudié intensivement les structures cristallines des tungstates doubles de type $AL(WO_4)_2$ et ont classé ces tungstates en quatre familles [16]:

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

Ces familles ont produit plus de 20 structures cristallines. Ce polymorphisme structural dépend de la température et implique différents rayons des cations A^+ et R^{3+} . Il est possible de passer régulièrement d'une structure à une autre en maintenant la coordination des atomes de tungstène à 4 ou en les ramenant entre 4 et 6. L'effet de l'augmentation de la température peut uniquement entraîner une diminution de la coordinence du tungstène ($6 \rightarrow 5 \rightarrow 4$) pour un composé donné et dans le cas d'existence d'un polymorphisme.

La figure 1 illustre l'arbre généalogique d'une partie de ces structures qui a été créé par Klevtsov et Klevtsova. Bien qu'elles soient différentes, ces structures sont très proches les unes des autres.

Une autre représentation ; que Klevtsov et Klevtsova ont créée ; offre quelques détails sur la structure des doubles tungstates (figure 2).

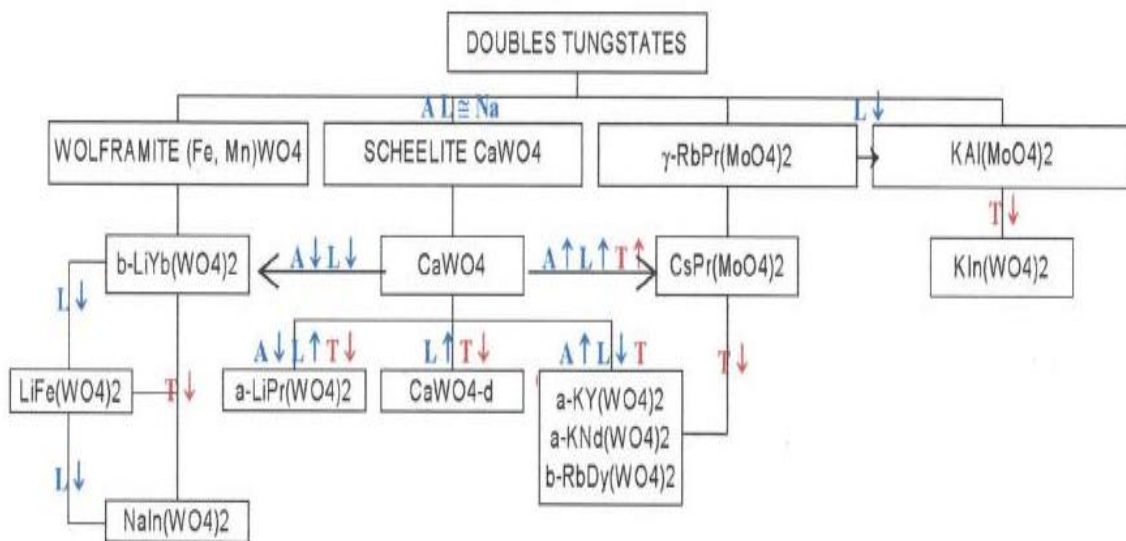


Fig.I.1. Relations entre les différentes familles structurales des doubles tungstates.(A: rayon ionique alcalin ; L: rayon ionique trivalent ; T: température (↑augmentation, ↓ diminution)) [17].

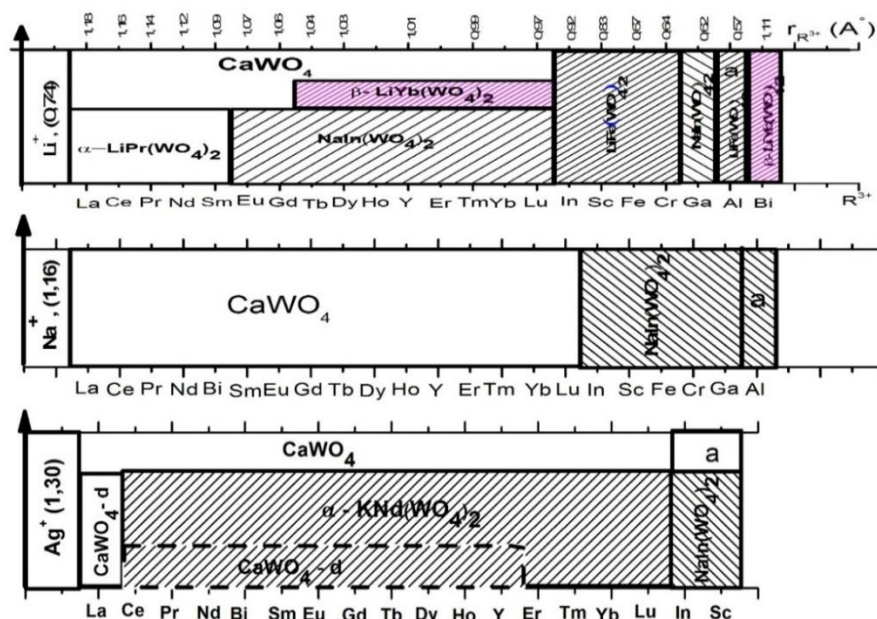


Fig.I.2. Familles structurales dans les quelles sont impliquées les doubles tungstates [16].

I.2. Les doubles tungstates de métaux alcalins et de terres rares

Selon les recherches de Klevtsov et Kozeeva [18], il est possible d'utiliser en pratique des matériaux binaires double tungstate $M^+Ln^{3+}W_2O_8$, où M^+ est un métal alcalin et Ln^{3+} est un ion trivalent de la série des lanthanides ou Y.

La recherche de la structure cristalline hôte pour l'optique est le sujet principal de cette étude. Les modes de croissance de ce type de matériaux et leurs propriétés optiques ont été largement étudiés. Peterson et al. ont observé une radiation induite dans $\text{Nd}^{3+}:\text{NaGdW}$ en particulier [19]. Le sodium (Na^+) est l'un des métaux alcalins M^+ , qui, avec les lanthanides Ln^{3+} et l'yttrium, forme des matériaux de structure tétragonale de la scheelite (CaWO_4). Il y a une distribution statistique des ions Na^+ et Ln^{3+} [2]. Dans cette structure, les tungstates de potassium (K) et les lanthanides légers (La, Ce, Pr et Nd) cristallisent. Les ions supplémentaires (de Sm - Lu et Y) cristallisent dans la structure monoclinique [3]. Plusieurs travaux ont présenté la préparation des doubles tungstates binaires de lithium à partir de l'état liquide à haute température et l'étude spectroscopique des ions Eu^{3+} , Tb^{3+} et Y^{3+} contenant d'autres ions lanthanides [2,20]. L'ensemble de ces cristaux a cristallisé dans la structure de la scheelite.

En utilisant la méthode hydrothermale, on peut produire des cristaux de structure monoclinique des double tungstates de lithium et des lanthanides (Ce, Pr et Nd), mais ils retournent à la forme de scheelite par un processus irréversible sous un recuit à l'air [21]. Selon des études, LiLaW ne forme pas une structure scheelite [15], mais LiYW a une structure monoclinique avec un groupe d'espace $P2/n$ [22]. La structure est différente de celle des lanthanides KLnW et des doubles tungstates de potassium binaires.

L'étude de la stabilité thermique des doubles tungstates LiLnW et d'yttrium a été menée par Klevtsov et Kozeeva. Les matériaux ont été maintenus pendant 10 à 20 heures à 1100 à 1200 °C, puis refroidis à des vitesses très lentes de 2 à 5 °C par heure jusqu'à la température ambiante. À l'exception de LiCeW , ce processus a été utilisé pour tous les matériaux. Ensuite, les échantillons sont prélevés dans de l'eau bouillante.

Deux types de cristaux LiLnW sont observés :

- Ln = du lanthane jusqu'au gadolinium les cristaux sont facettés et de structure scheelite.

- Ln = de l'Erbium au lutétium et l'yttrium, les cristaux sont plats et allongés avec une structure monoclinique.
- Ln = Terbium, Holmium et Dysprosium, les cristaux ont une structure métastable à l'ambiante.

Le cas LiYW présente une structure monoclinique en présence d'une structure scheelite vers 700 °C et se maintient jusqu'à l'ambiante. La transformation de la structure scheelite vers la structure monoclinique à haute température rend difficile l'obtention de gros cristaux de LiTbW et LiDyW . Cela entraîne une faible production de cristaux monocliniques.

Les auteurs de la référence [12] ont utilisé l'analyse thermique différentielle sous air pour étudier la stabilité thermique du double tungstate $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$. Le matériau a été chauffé à 10 °C par heure et a été traité de la même manière que dans la référence [14].

Des transformations polymorphiques ont été observées pour les composés LiErW et LiTmW [18]. Les cristaux ont une structure monoclinique et, en raison de l'intervalle de température assez large dans lequel ils apparaissent, leur taille est appréciable.

La transformation polymorphique commence à haute température et persiste jusqu'à l'ambiante, ce qui explique la stabilité de la structure monoclinique à basse température. Ces remarques sont également applicables aux lanthanides qui vont de Er à Lu. Les études thermiques de ces composés confirment la confirmation de la stabilité.

Les transformations polymorphiques sont observées dans les cristaux monocliniques des doubles tungstates de terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium et yttrium lors du chauffage. Lorsque le nombre d'atomes de terre rare augmente, la température de transformation polymorphique se rapproche de la température de fusion. Le tableau 1 montre les résultats des travaux sur quelques doubles tungstates :

Ion lanthanide	Transformation polymorphique (°C)	Température de fusion (°C)	ΔT (°C)
Tb	774	1120	346
Dy	840	1108	268
Ho	882	1086	204
Er	968	1069	131
Tm	976	1008	32
Y	904	1056	152

Tab.I.1. Températures de transformations polymorphiques des cristaux monoclinique $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ avec $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ et Y [18].

A partir de 1973, l'effet laser s'est avéré dans les matrices suivantes : NaLaW_2O_8 [23], $\text{NaLaMo}_2\text{O}_8$ [24], $\text{NaPrMo}_2\text{O}_8$ [25], LiGdMo [26], NaGdW [19] et KYM_2O_8 [27] dopés Nd^{3+} . Ces cristaux sont transparents (0.4 à 5 μm), ont une conductivité thermique élevée (22 $\text{mW}/^\circ\text{C.cm}$ pour $\text{NaLaMo}:\text{Nd}^{3+}$), ont un seuil laser bas (5.5 J pour $\text{NaLaMo}:\text{Nd}^{3+}$) et peuvent être tirés en monocristaux.

Le désordre structural $\text{R}^{3+}/\text{M}^{+}$ caractérise ces matériaux et leur formation est favorisée par une faible différence des rayons ioniques. Il y a deux utilisations principales à souligner :

- Scintillation : temps de déclin de 10^{-11} s.
- Laser : temps de déclin est d'environ 10^{-3} s à haute température.

La majorité des matrices $\text{M}^+\text{R}^{3+}\text{X}_2\text{O}_8$ ont été étudiées, développées et résolues dans leur polymorphisme. La majorité de ces substances sont obtenues sous forme de minuscules cristaux. Ils ont été examinés pour leurs propriétés mécaniques, optiques, magnétiques et thermiques. Des monocristaux de grandes tailles n'ont été trouvés que dans certains types de matériaux.

La structure cristalline d'un composé dépend principalement de ses propriétés de polarisation, de ses paramètres géométriques et de son nombre relatif d'ions, selon la règle de Goldschmidt.

La grande énergie totale du réseau élimine les propriétés de polarisation (nature des hybridations) des ions du composé complexe (auxquels appartiennent les molybdates et les tungstates).

Ainsi, la structure des matériaux de la formule $M^+R^{3+}X_2O_8$ est principalement déterminée par le rapport des dimensions des ions, qui peut changer en fonction de la température. Il est crucial de se concentrer sur les dimensions des ions, notamment leurs rayons ioniques $r_{R^{3+}}$ et r_{M^+} .

La majorité des phases $LiRMO_2O_8$ et $NaRMO_2O_8$ sont trouvées sous la forme stable. Plusieurs transformations polymorphiques sont observées dans les molybdates de potassium et de terres rares $KRMO_2O_8$. La structure tétragonale à haute température est observée dans les phases $KRMO$ pour R allant de La à Nd. Comme $KYMo$ passe de la phase orthorhombique (basse T°) à la phase triclinique (haute T°), par exemple.

Les phases $KRMO$ (R allant de Dy à Lu) sont identiques aux phases $KYMo$, à l'exception du $KTbMo$ qui n'a pas de polymorphisme. La majorité des molybdates subissent la même transformation à basse température.

La structure tétragonale est majoritaire pour les composés $M^+R^{3+}Mo_2O_8$ ($M^+ = Li, Na$). Les composés avec $M^+ = K, Rb$ et Cs ont cette structure à haute température. La structure est reliée aux paramètres $r_{R^{3+}}$ et r_{M^+} , et plus précisément à :

$$\Delta r = |r_{M^+} - r_{R^{3+}}| \quad (I.1)$$

$$\text{Et } \Delta r_{av} = \frac{|r_{M^+} + r_{R^{3+}}|}{2} \quad (I.2)$$

Pour $M^+ = K, Rb$ et Cs , et dans la série des lanthanides du lanthane au lutétium, on remarque que Δr augmente alors que Δr_{av} diminue.

Un écartement par rapport à la structure scheelite ($r_{M^+} \cong r_{R^{3+}} \cong r_{Ca^{2+}}$) mène toujours à une transformation polymorphique et la symétrie des phases à haute température est toujours supérieure à celle de la phase à basse température.

Les rayons ioniques de M^+ et R^{3+} se rapprochent lorsque la température augmente. On observe la même chose pour les tungstates de la formule $M^+R^{3+}W_2O_8$ que pour les molybdates. La série $NaRW_2O_8$, qui comprend R^{3+} de La-Lu, présente une structure tétragonale scheelite sans polymorphisme, avec des éléments tels que : $r_{M^+} \simeq r_{R^{3+}} \simeq r_{Ca^{2+}}$.

Cependant, la structure est uniquement triclinique pour les composés $LiRW_2O_8$ (R^{3+} lourds). En ce qui concerne les autres ions terres rares, elle est tétragonale. L'influence de Δr_{av} par rapport à Δr est responsable de la décroissance de la symétrie pour les éléments terres rares en allant vers Lu.

I.3. Présentation des phases double tungstate ABW_2O_8 (A^+ , B^{3+})

Pour la plupart, les structures rencontrées dans les oxydes mixtes contenant du tungstène au degré d'oxydation +6 en coordinance octaédrique peuvent être classées en deux groupes correspondant à deux modes d'arrangements octaédriques différents $[WO_6]$:

- ✓ Dans un premier groupe, les sommets des octaèdres $[WO_6]$ sont combinés pour créer un réseau octaèdres de formule globale MO_3 . Des lacunes se forment, et celles de grande taille sont susceptibles d'être occupées par des ions volumineux.
- ✓ Dans un autre groupe, les octaèdres $[WO_6]$ se combinent pour créer des chaînes $[WO_4]_n$ en combinant des arêtes.

Le premier groupe comprend principalement l'oxyde de tungstène WO_3 . De nombreuses structures de type pérovskite ou provenant d'un réarrangement du réseau oxygène de la pérovskite s'y rattachent également [28].

❖ Structure de type wolframite

Deux grands groupes structuraux comprennent les oxydes mixtes contenant du tungstène +6 :

- ✓ les structures où les octaèdres $[WO_6]$ ont tous des sommets communs ou forment des paires à arêtes communes.
- ✓ Les structures en wolfram.

La structure wolframite $FeWO_4$, qui caractérise tous les tungstates de formule générale MWO_4 , tant que le rayon ionique de l'ion M^{2+} est inférieur à $1\text{\AA}$, dérive de la structure plombite $\alpha\text{-PbO}_2$ selon la substitution suivante :

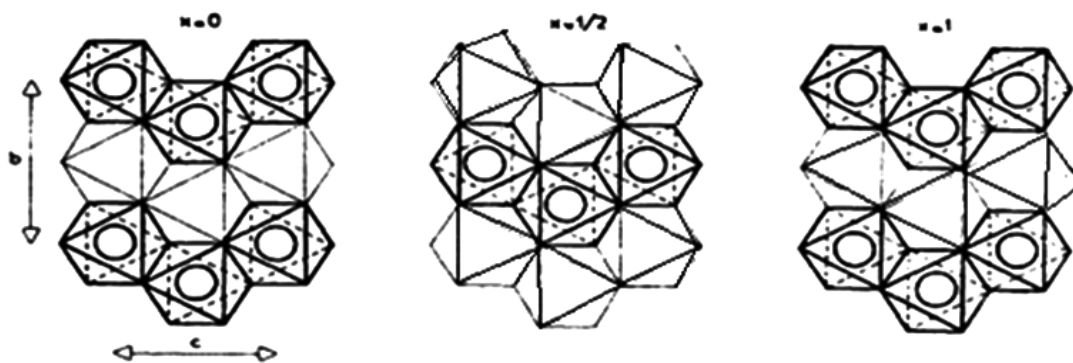
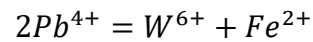


Fig.I.3. Structure de la plombite $\alpha\text{-PbO}_2$.

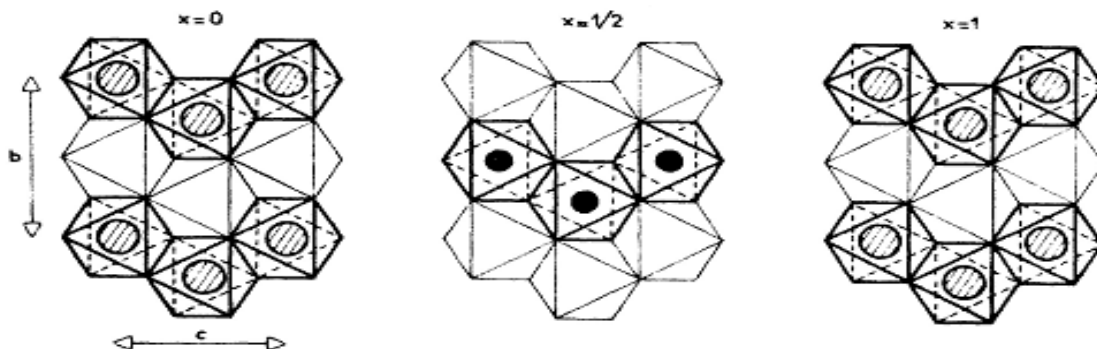


Fig.I.4. Substitution de Pb^{4+} par W^{6+} et Fe^{2+} .

Il se forme alors des chaînes homogènes $[\text{FeO}_4]_n$ et $[\text{WO}_6]_n$ qui s'ordonnent parallèlement à la direction ox pour former des plans cationiques homogènes contenant successivement soit des ions Fe^{2+} soit des ions W^{6+} (figure I.5).

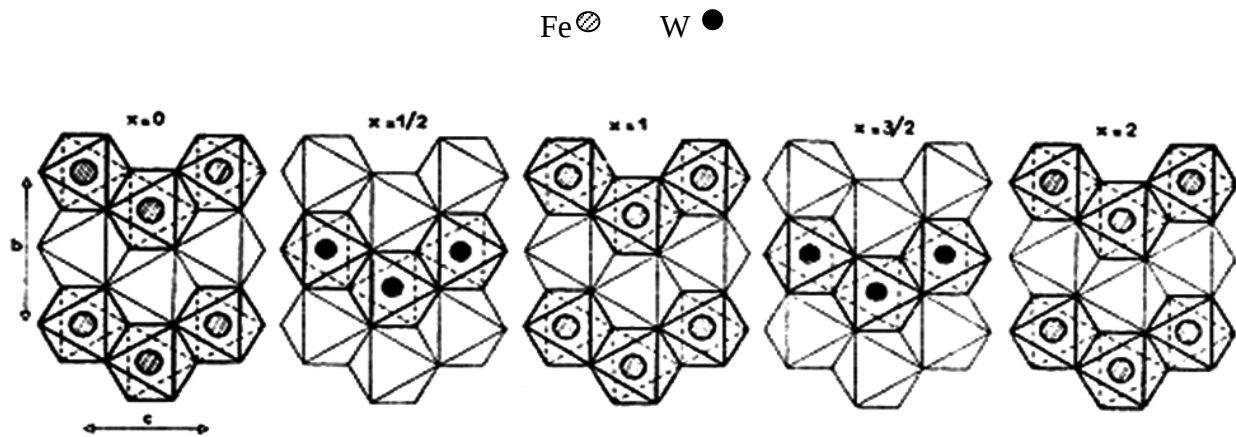
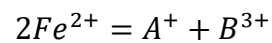


Fig.I.5. Distribution des cations Fe^{2+} et W^{6+} à partir de la structure plombite $\alpha\text{-PbO}_2$.

La substitution des ions Fe^{2+} par un ion monovalent A^+ et un autre ion trivalent B^{3+} mènent à une coordination octaédrique des ions :



La substitution totale des ions Fe^{2+} conduit à la formation de composés définis ABW_2O_8 que nous avons préparé pour les couples d'ions suivants : $\text{A} = \text{Li}$ et $\text{B} = \text{Lu}$, Yb et In .

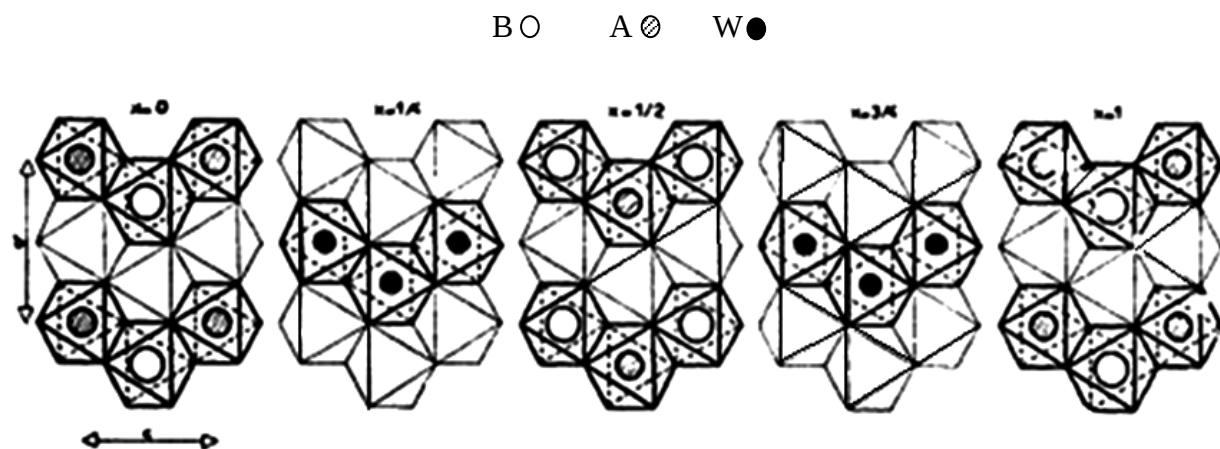


Fig.I.6. Substitution des ions Fe^{2+} par des cations A^+ et B^{3+} (ABW_2O_8 Type I structure β).

I.4. Classification des phases ABW_2O_8

Selon plusieurs travaux antérieurs, les phases ABW_2O_8 cristallisent dans une structure similaire à celle du wolframite. Cependant, les phases ABW_2O_8 peuvent être divisées en deux catégories grâce au doublement de certains paramètres cristallins par rapport à ceux de la maille de la structure wolframite $FeWO_4$ [28].

- ✓ **Le premier**, de **type I**, est constitué de deux groupes et représente le doublement du seul paramètre a (tableau I.2).
- ✓ Le second, de **type II** est identifié par le doublement des paramètres a et b en même temps (tableau 3). Il est constitué de phases comme $LiScW_2O_8$, $LiVW_2O_8$, $LiCrW_2O_8$, $LiFeW_2O_8$ et $LiInW_2O_8$.

Le premier groupe de type I possède une symétrie monoclinique et les groupes d'espace potentiels sont Pc, C_s^2 et $P2/c, C_{2h}^4$ [28].

Le groupe spatial $P2/n$ est présent dans le deuxième groupe du type I, qui est constitué des doubles tungstates $LiYbW_2O_8$ et $LiLuW_2O_8$, qui ont une symétrie monoclinique de type b [28–30].

Les composés de type II ont une symétrie monoclinique, mais ils ont un groupe d'espace qui est compatible avec les groupes Cc, C_s^4 et $C2/c, C_{2h}^6$ [28,31].

		Variété α					Variété β					Variété γ		
A	B	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	Z	a (Å)	c (Å)	Z
FeWO ₄		4.730	5.703	4.952	90°00	2								
Li	Ga	9,293	5,653	4,891	90°22	2								
	Y	9,768	5,605	5,096	93°54	2	10,004	5,795	5,002	94°24	2	5,157	11,180	2
	Tb	9,788	5,611	5,116	94°00	2	10,084	5,796	5,027	94°80	2	5,189	11,223	2
	Dy	9,802	5,597	5,102	93°66	2	10,042	5,793	5,016	94°56	2	5,172	11,185	2
	Ho	9,772	5,576	5,090	93°46	2	10,013	5,792	5,006	94°31	2	5,158	11,150	2
	Er	9,751	5,558	5,068	93°10	2	9,969	5,791	4,997	94°10	2	5,146	11,118	2
	Tm	9,730	5,535	5,045	92°85	2	9,936	5,790	5,001	93°75	2	5,134	11,094	2
	Yb						9,892	5,789	4,992	93°44	2			
	Lu						9,852	5,789	4,986	93°16	2			
Na	Sc	10,062	5,746	5,018	91°31	2								
	V	9,880	5,698	4,987	90°25	2								
	Cr	9,827	5,707	4,919	90°00	2								
	Fe	9,913	5,730	4,949	90°56	2								
	Ga	9,853	5,702	4,944	90°65	2								
	In	10,084	5,803	5,037	91°21	2								

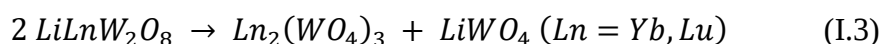
Tab.I.2. Paramètres des phases ABW₂O₈ de type I ($\pm 0,005\text{\AA}$).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β °	Z
FeWO ₄	4,730	5,703	4,952	90°00	2
LiScW ₂ O ₈	9,534	11,534	4,935	91°11	4
LiVW ₂ O ₈	9,289	11,396	4,907	90°15	4
LiCrW ₂ O ₈	9,232	11,390	4,894	90°46	4
LiFeW ₂ O ₈	9,288	11,414	4,901	90°66	4
LiInW ₂ O ₈	9,586	11,590	4,959	91°13	4

Tab.I.3. Paramètres de maille des doubles tungstates de type II.

I.5. Composés de type wolframite LiLnW₂O₈ (Ln = Yb, Lu)

Les phases LiYbW₂O₈ et LiLuW₂O₈ proviennent de la calcination d'un mélange équimolaire de WO₃ et d'oxyde trivalent avec du carbonate de lithium. Après deux chauffes de 30 heures à 700 et 750°C, la réaction est complète [3]. À l'état stable, une seule variété, isotype de la forme précédente, est obtenue. Selon les études de Salmon [28], les cristaux de LiYbW₂O₈ et LiLuW₂O₈ se décomposent après la fusion à 950°C et 970°C, respectivement :



Cependant, en raison de ces modifications, cette fragmentation crée un problème lié à la croissance de matériaux importants grâce à des méthodes de tirage telles que Bridgman ou Czochralski (Cz par abréviation), par exemple.

❖ La structure cristalline de LiLu(WO₄)₂

La figure I.7 illustre la structure cristalline du composé LiLuW₂O₈. Cette structure de tungstate est constituée d'octaèdres [LiO₆], [LuO₆] et [WO₆].

On constate que tous les cations sont entourés par six oxygènes pour former des octaèdres.

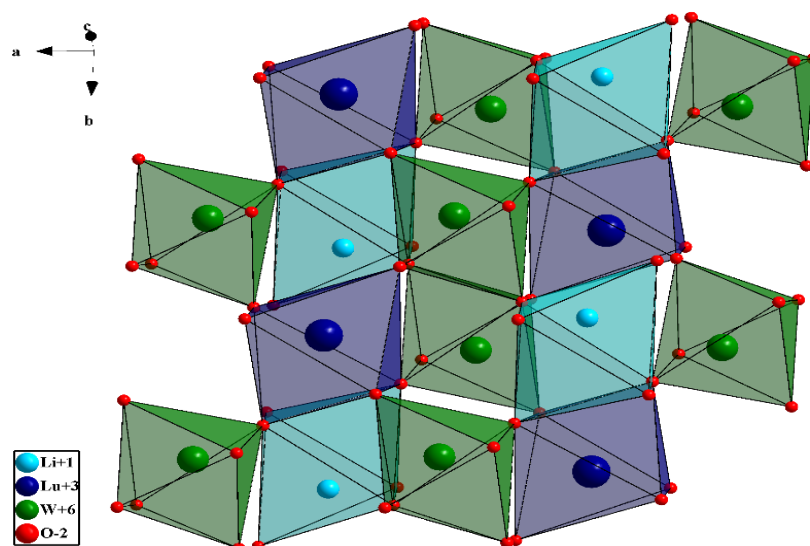


Fig.I.7. La structure cristalline de LiLuW_2O_8 .

Chaque atome de W dans LiLuW_2O_8 est séparé de ses deux plus proches voisins tungstènes par des distances de 3,270 Å et 3,288 Å. Comme illustré dans la figure 8, les atomes de tungstène sont « reliés » par le biais d'atomes d'oxygène participant à des doubles ponts asymétriques W-{O₂}-W.

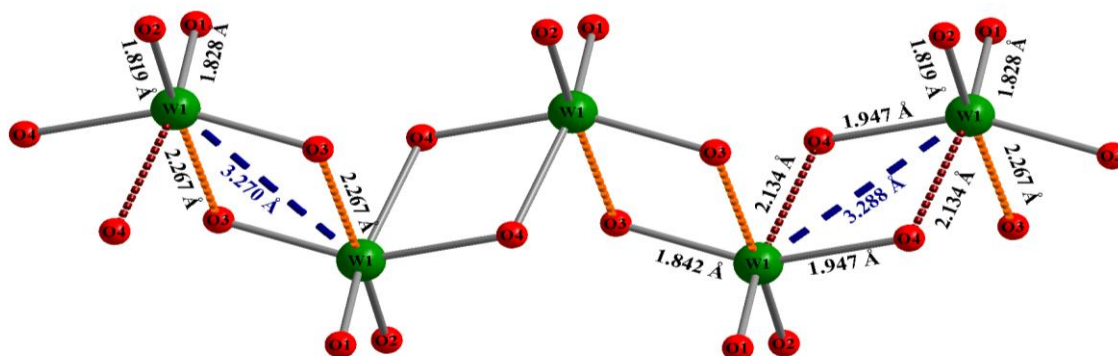


Fig.I.8. L'alternance régulière de ponts doubles W-{O₂}-W asymétriques, de deux catégories, détermine deux types d'unités « dimériques » W_2O_{10} associés à des chaînes « zig-zag » infinies $[\text{WO}_4]$ alignées sur l'axe a.

Les liaisons W - O mesurant 1.947 et 2.134 Å montrent que le double pont établi avec l'atome O4 (partie droite de la figure I.8) est légèrement plus symétrique que celui formé avec l'atome O3 (partie gauche de la figure I.8), qui présente des liaisons W - O de 1.842 et 2.267 Å. Même la distance W - O la plus longue de 2,267 Å demeure légèrement inférieure à 2,28 Å, qui

correspond à la somme des rayons covalents des éléments, ce qui indique une interaction de liaison covalente. Par conséquent, deux sortes d'unités « dimériques » de W_2O_{10} doivent être prises en compte dans cet agencement structural, soit constituées de doubles liaisons W - {O₂} - W établies avec O3 ou O4, comme le montre la figure 9. Dans ce contexte, l'emploi d'unités dimériques offrirait une description plus précise de la structure. Toutefois, la succession de ponts doubles W-{O₂}-W mise en place via les atomes O3, alternant avec les doubles ponts W-{O₂}-W formés par les atomes O4, favorise davantage une description structurale axée sur des unités polymériques. Une autre option serait de caractériser la structure en utilisant des octaèdres de WO₆, chacun partageant un bord avec deux unités similaires pour créer d'infinies chaînes en zigzag $^{\infty}_1[WO_4]$ orientées dans le sens de l'axe a (figure I.9).

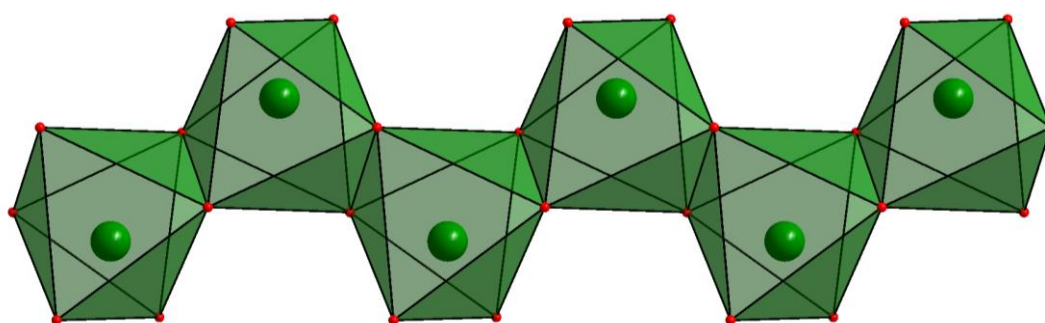


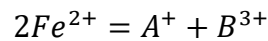
Fig.I.9. Les chaînes en zigzag infinies $^{\infty}_1[WO_4]$ sont considérées comme une série d'unités WO₆ partageant les bords.

Il convient de souligner que la présence de ces chaînes en zig-zag s'étendant indéfiniment dans la direction [001] a déjà été signalée dans la structure monoclinique du tungstate $NaIn(WO_4)_2$ et $LiYbW_2O_8$ décrite dans la symétrie $P2/n$ [32,33].

I.6. Distribution des ions A^+ et B^{3+} dans les structures wolframites ordonnées

La structure du wolframite $FeWO_4$ et les phases ABW_2O_8 :

- La structure de la wolframite n'est pas modifiée car l'arrangement d'octaèdres $[WO_6]$ en chaînes $[WO_4]_n$ se développe en zigzag dans la direction oz .
- Le schéma de substitution couplé est justifié car les ions A^+ et B^{3+} n'occupent que les positions de Fe^{2+} .



- Le seul paramètre a des composés de type I (ordre 1-1 direction ox) et les composés de type II pour le doublement simultané des paramètres a et b (ordre 1-1 direction ox et oy) sont concernés par l'ordre impliquant le doublement des paramètres cristallins. Les chaînes $[AO_4]_n$ et $[BO_4]_n$ sont homogènes dans la direction oz .

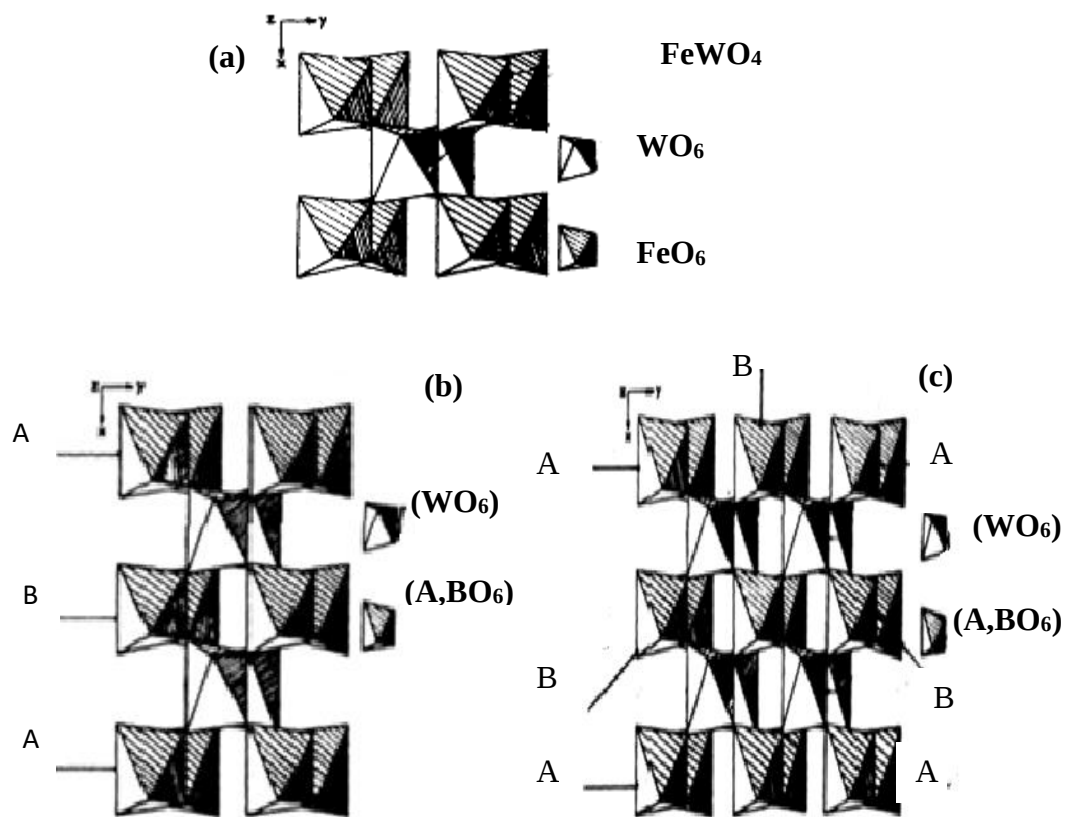


Fig.I.10. Ordre dans les wolframites ABW_2O_8 : (a) Wolframite $FeWO_4$,
(b) Wolframite type I, (c) Wolframite type II.

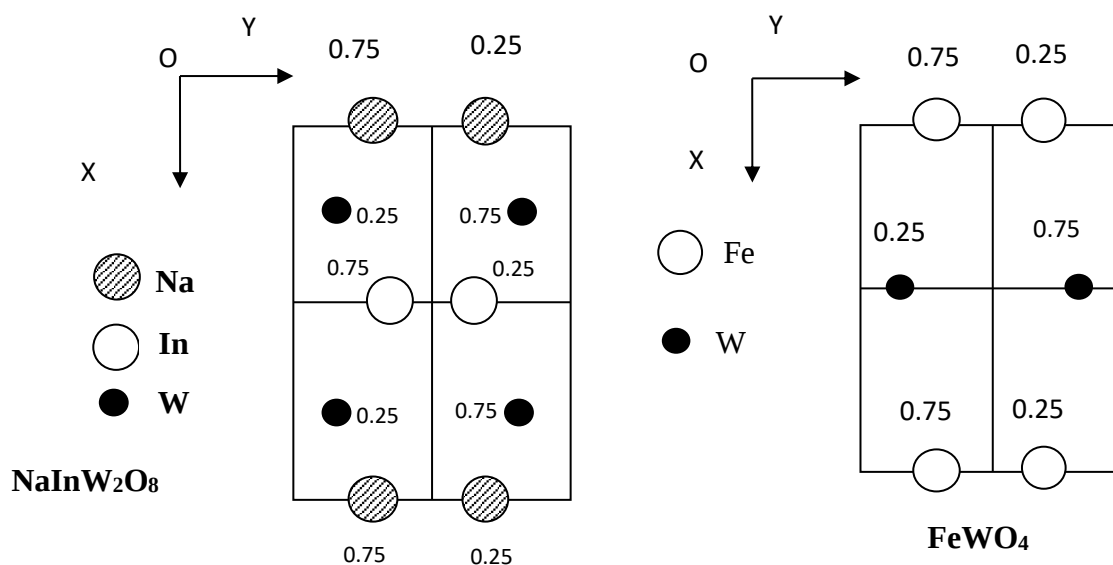


Fig.I.11. Projection des cations pour FeWO₄ et ABW₂O₈ (type I, 1^{er} groupe).

Dans les composés de type I, les ions A⁺ et B³⁺ s'ordonnent dans la direction ox. Le premier groupe du type I possède les groupes spatiaux possibles *Pc* ou bien *P2/c*.

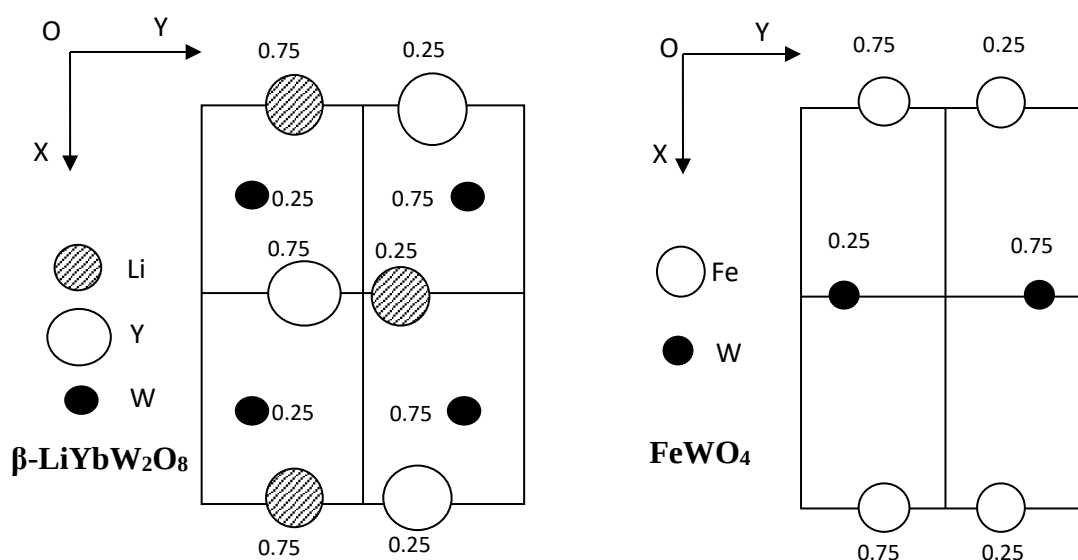


Fig.I.12. Projection des cations de FeWO₄ et LiYbW₂O₈ (Type I, groupe 2).

Un plan de glissement suivant Oz et parallèle à xOz implique l'existence de chaînes [NaO₄]_n et [InO₄]_n qui s'ordonnent dans la direction Oz, par exemple pour le composé NaInW₂O₈. Il est également observé dans les composés LiLnW₂O₈ où Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er et Tm.

Les octaèdres $[WO_6]$ sont peu modifiées, quel que soit la nature des ions A^+ et B^{3+} , selon Klevtsov et al. [34] et Salmon [28]. En revanche, les octaèdres $[AO_6]$ et $[BO_6]$ subissent une déformation importante dans la direction ox en fonction du rayon ionique du cation B^{3+} .

Comme le montre le composé β - $LiYbW_2O_8$, le deuxième groupe de type I a le groupe spatial $P2/n$ et présente un ordre 1-1 des cations A^+ et B^{3+} dans la direction Oz .

La présence de cette distribution est observée dans les composés $LiYbW_2O_8$ et $LiLuW_2O_8$, ainsi que dans la variété $LiTmW_2O_8$. La variété plus ordonnée des composés $LiLnW_2O_8$; avec $Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er$ et Tm ; est plus stable sur le plan thermodynamique. La figure I.13 montre également que le domaine d'existence de la phase est plus large (les différentes phases α , β et γ sont données dans le tableau I.2).

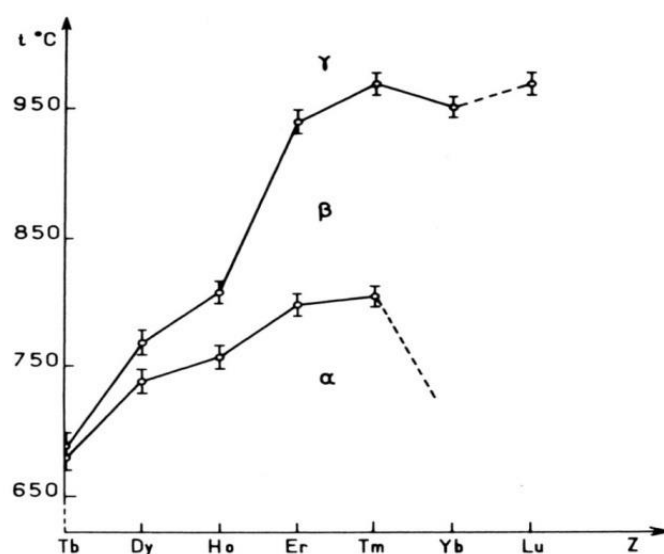


Fig.I.13. Domaine de stabilité thermique des phases ABW_2O_8 [28].

II.1. Spectroscopie photoluminescence des ions lanthanides

Les lanthanides (Ln) sont des matériaux luminescents dopés aux terres rares qui sont largement utilisés dans les lampes fluorescentes et les écrans plats. Les phosphores sont principalement fabriqués à partir d'un matériau solide inorganique avec une matrice hôte dopée. Les propriétés de luminescence sont influencées par la matrice hôte. Selon le type de terre rare utilisé, les terres

rare incorporées dans la matière inorganique présentent diverses bandes d'émission fines, allant du proche ultraviolet à l'infrarouge.

II.1.1. Structure électronique

Le scandium, l'yttrium et les 15 lanthanides font partie des 17 éléments qui composent les terres rares (figure I.14). Les propriétés physico-chimiques des couches 5s et 5p sont identiques car la couche électronique 4f est incomplète.

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
* lanthanides			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
** actinides			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fig.I.14. Les lanthanides dans le tableau périodique de Mendeleïev.

Numéro atomique Z	Elément chimique	Configuration électronique des ions de terre rare	Niveau fondamental Ln^{3+}	Rayon ionique (Å)
57	Lanthane (La)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^0$	$^1\text{S}_0$	1.216
58	Cérium (Ce)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^1$	$^2\text{F}_{5/2}$	1.196
59	Praséodyme (Pr)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^2$	$^3\text{H}_4$	1.179
60	Néodyme (Nd)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$	$^4\text{I}_{9/2}$	1.163
61	Prométhium (Pt)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^4$	$^5\text{I}_4$	1.144
62	Samarium (Sm)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^5$	$^6\text{H}_{5/2}$	1.132
63	Europium (Eu)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$	$^7\text{F}_0$	1.120
64	Gadolinium (Gd)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$	$^8\text{S}_{7/2}$	1.107
65	Terbium (Tb)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^8$	$^7\text{F}_6$	1.095
66	Dysprosium (Dy)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^9$	$^6\text{H}_{15/2}$	1.083
67	Holmium (Ho)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{10}$	$^5\text{I}_8$	1.072
68	Erbium (Er)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$	$^4\text{I}_{15/2}$	1.062
69	Thulium TM	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$	$^3\text{H}_6$	1.052
70	Ytterbium (Yb)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{13}$	$^2\text{F}_{7/2}$	1.042
71	Lutétium (Lu)	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$	$^1\text{S}_0$	1.032

Tab.I.4. Configuration électroniques des ions de terre rare.

Les lanthanides ont pour la plupart les mêmes propriétés électroniques et utilisent la configuration standard $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$ (tableau 4), malgré leur différente taille. A mesure que le numéro atomique augmente d'un élément à l'autre dans la séquence, de gauche à droite, la charge apparente du noyau augmente. L'attraction accrue entre les électrons et les ions chargés de manière opposée explique la contraction du lanthanide mentionnée précédemment. Par exemple, Ils perdent tous leurs électrons pour former des ions Ln^{3+} trivalents.

Bien qu'il existe quelques exceptions, telles que pour : le cérium [35], l'europium [36], le terbium [37] ou le samarium [38], qui sont stables aux états d'oxydations (II) et (IV), cet état d'oxydation est le plus courant et le plus stable. A mesure que nous progressons dans la série des lanthanides, cette restriction des orbitales $4f$ devient plus significative. La contraction des lanthanides est un processus appelé contraction. En conséquence, les électrons de la couche $4f$ sont protégés des champs cristallins et des effets électrostatiques externes. De plus, la réactivité

chimique peu différenciée des lanthanides et les problèmes persistants de séparation et de purification sont dus à ce blindage électrostatique.

Les orbitales f ne sont en grande partie pas affectées par l'environnement car elles sont des orbitales profondes. Les champs cristallins ne sont pas aussi importants que le couplage spin-orbite. Ainsi, les états qui ont des valeurs de J ($L-S \leq J \leq L+S$) sont bien séparés les uns des autres. Il produit différentes énergies dans le spectre électronique. En conséquence, la quantité de transitions peut être assez significative. Aussi, la bande d'absorption dans les complexes de terres rares ne s'élargit pas en raison de la vibration du ligand et est donc très étroite et bien résolue.

II.1.2. Séparation de l'orbitale $4f$ en différents niveaux

Il est nécessaire d'introduire des interactions électroniques que l'on croyait auparavant inexistantes afin d'identifier les positions des niveaux d'énergie dans la couche orbitale $4f$. Passer d'une description brève des électrons à une description plus approfondie.

Le développement de l'opérateur hamiltonien, qui satisfait le mieux l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (I.4)$$

est la base de l'interprétation des spectres électroniques des terres rares. Ce hamiltonien peut être composé de trois termes :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{S}_i \quad (I.5)$$

Le premier terme $H_{\text{conf}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}$ rend compte de l'énergie cinétique des N électrons de valence et de leur énergie potentielle résultant de l'interaction électrostatique avec le noyau dont la charge est écrantée par celles des électrons des couches internes complètes ($5s^2 5p^6$). La sommation sur l'indice i s'effectue sur les N électrons de valence de l'ion Ln^{3+} , m est la masse de l'électron, $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$ (q est la charge de l'électron et ϵ_0 la permittivité

diélectrique du vide, et Z_q est la charge effective ressentie par l'électron i à une distance r_i du noyau).

Ce premier terme conduit aux différentes configurations électroniques de la forme $[Xe]4f^N(5s^25p^6)5d^m$.

Le deuxième terme $H_{ES} = \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$ est associé à la répulsion coulombienne entre les N électrons de la couche f , où $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ est la distance entre le $i^{\text{ème}}$ et le $j^{\text{ème}}$ électron et la somme sur $i > j$ porte sur toutes les paires d'électrons. Les moments cinétiques orbitaux des électrons s'ajoutent pour donner le moment orbital total $\vec{L}$. De même les moments cinétiques de spin possèdent une résultante $\vec{S}$. L'interaction des spins s_i avec les moments orbitaux l_i est négligée devant l'interaction des spins entre eux et des moments orbitaux entre eux. Ce terme de l'Hamiltonien conduit aux différents termes spectroscopiques ^{2S+1}L , L étant un nombre entier positif valant à 0, 1, 2, auquel on fait correspondre les lettres $S, P, D, F, \dots$ dans ^{2S+1}L , est un nombre entier ou demi-entier, $2S+1$ donne la multiplicité du terme.

Chaque état caractérisé par L et S est $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénéré.

Le troisième terme de l'Hamiltonien $H_{SO} = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ correspond à l'interaction spin-orbite. Pour les ions Ln^{3+} , on applique le couplage de Russell-Saunders ou couplage $\vec{L} - \vec{S}$. Le moment orbital total $\vec{L}$ se compose avec le spin total $\vec{S}$ pour donner le moment angulaire total $\vec{J}$.

Donc on a :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \text{ où } J \text{ prend les valeurs comprises entre } |L - S| \text{ et } |L + S|.$$

Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence de chaque terme ^{2S+1}L . Dans le cas où $S \leq L$, le terme a $2S+1$ composantes $^{2S+1}L_j$. Le nombre de composantes est égal à la multiplicité du spin. Si $S < L$, l'éclatement maximal de chaque terme ^{2S+1}L génère $2L+1$ niveaux $^{2S+1}L_j$. La constante

ζ_i appelée « constante spin-orbite » est une fonction du potentiel électrostatique dû au champ des électrons et de la charge du noyau. ζ_i est toujours positive.

Dans le tableau I.5, nous avons regroupé les propriétés des structures électroniques des ions Ln^{3+} .

Ln^{3+}	Configuration fondamentale $4f^n$	Nombre de termes ^{2S+1}L dans $4f^n$	Nombre de multiplets $^{2S+1}L_J$ dans $4f^n$	Nombre de niveaux dans $4f^n$	Domaine d'étendue (en cm^{-1}) des états $4f^n$
Eu^{3+}	$[\text{Xe}]4f^6$	119	295	3003	178000
Tb^{3+}	$[\text{Xe}]4f^8$	119	295	3003	193000
Tm^{3+}	$[\text{Xe}]4f^{12}$	7	13	91	74000
Lu^{3+}	$[\text{Xe}]4f^{14}$	1	1	1	0

Tab.I.5. Termes spectroscopiques des ions lanthanides.

Lorsque l'ion Ln^{3+} est inséré dans une matrice cristalline, il est soumis à un champ électrostatique dû aux ions anioniques (appelés ligands) qui l'entourent : c'est le champ cristallin. Plus l'interaction de l'ion Ln^{3+} avec son environnement est grande, c'est-à-dire plus le recouvrement entre les orbitales de l'ion considéré et les orbitales des autres ions de la matrice est important, plus l'influence du champ cristallin est forte. Alors, pour la configuration fondamentale de Ln^{3+} , le terme du champ cristallin agit comme un terme d'une perturbation supplémentaire à l'Hamiltonien de l'ion libre. Comme nous allons le décrire, le champ cristallin fait éclater chaque niveau de structure fine $^{2S+1}L_J$ en sous-niveaux Stark (effet Stark interne) qui sont séparés d'environ quelques centaines de cm^{-1} .

Le Hamiltonien du champ cristallin H_{CC} possède les mêmes éléments de symétrie que le site cristallographique occupé par l'ion Ln^{3+} . Donc, la symétrie sphérique de la fonction d'onde de l'ion libre sera détruite et la dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ sera levée. Si le nombre N d'électrons de la couche $4f$ est pair, le nombre de composantes Stark est $(2J+1)$, et si N est

impair alors le nombre est $(J+1/2)$. La figure 15 montre un schéma représentatif d'un diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Ln^{3+} , sous l'influence des différentes interactions.

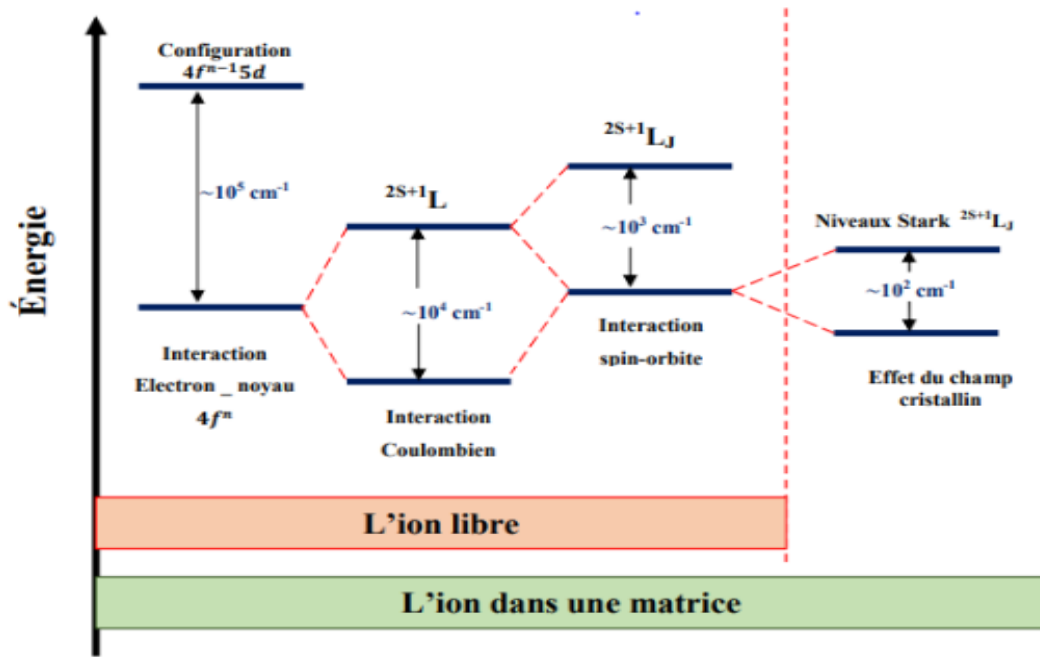


Fig.I.15. Eclatement de la configuration $4f^N$ sous l'effet de différents termes de l'Hamiltonien.

L'interaction entre les N électrons de la couche $4f$ et le champ cristallin s'écrit :

$$H_{CC} = -e \sum_i V(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (\text{I.6})$$

$V(r, \theta, \varphi)$ Potentiel électrique statique, il obéit à l'équation de Laplace ($\Delta V = 0$) de telle sorte qu'il est possible de le décomposer en une somme d'harmoniques sphériques $Y_{(k)}^q$. L'expression la plus couramment rencontrée est alors :

$$V = \sum_{k,q,i} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} B_q^k Y_q^k(\theta_i, \varphi_i) \quad (\text{I.7})$$

Dans cette équation, i fait référence aux électrons optiques de l'ion (N électrons $4f$) et $k \leq 6$ pour les électrons de la couche $4f$. B_q^k coefficient numérique appelé paramètre de champ cristallin. Ces paramètres de champ cristallin déterminent l'intensité du champ cristallin au niveau des terres rares. En principe, cela peut être déterminé à partir des données structurales du matériau.

Cependant, ceux-ci sont généralement obtenus en tant que paramètres phénoménologiques lorsqu'ils sont ajustés expérimentalement.

Nous avons déjà mentionné que l'orbitale $4f$ est une orbitale qui se comporte un peu comme l'orbitale de cœur dans le sens où elle est emballée sur le noyau et les électrons de la couche $4f$ sont écrantés par les électrons des couches $5s$ et $5p$. Ces électrons, qui ne sont que faiblement impliqués dans les liaisons chimiques, sont donc moins affectés par le champ cristallin. Il est donc possible de traiter ce nouveau terme comme une perturbation (approximation de champ faible).

Les mesures spectrales systématiques de tous les lanthanides trivalents dans LaCl_3 ont été réalisées par Dieke et Crosswhite en 1963 [39]. Cette représentation graphique illustre la structure des niveaux $^{2S+1}L_J$ dans la matrice LaCl_3 . On peut souvent interpréter les spectres d'émission des Ln^{3+} en comparant les spectres avec le diagramme de Dieke présenté ci-dessous (figure I.16).



II.1.3. Règles de sélection des transitions optiques

Les règles de sélection peuvent réguler les transitions entre les niveaux d'énergie $^{2S+1}L_J$ en raison des interactions entre les ions de terres rares et le rayonnement électromagnétique. Deux types de transitions sont principalement introduit par l'interaction des électrons des terres rares avec les champs cristallins [41] : les transitions dipolaires électriques (DE) et les transitions dipolaires magnétiques (DM). Ces transitions et leurs intensités sont régies par des règles de sélection.

Selon les règles de Laporte :

- Les transitions dipolaires électriques ne sont autorisées qu'entre des états de parité opposés, par exemple $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$.
- Les transitions magnétiques dipolaires entre configurations de même parité sont autorisées dans les transitions intraconfigurationnelles, $4f^n \rightarrow 4f^n$ par exemple.

Le champ cristallin de la matrice hôte affecte les ions de terres rares lorsqu'ils sont introduits dans le réseau. Les états constitutifs sont ensuite mélangés aux états constitutifs qui ont été au départ. Les transitions dipolaires forcées sont alors autorisées.

- Voici les règles de sélection pour de telles transitions dipolaires électriques :

$$\Delta l = \pm 1 ; \quad \Delta L \leq 6 ; \quad \Delta S = 0 ; \quad |\Delta J| \leq 6$$

A noter que dans le cas d'un site avec un centre d'inversion, ces transitions dipolaires électriques sont encore strictement interdites.

- Pour les transitions dipolaires magnétiques, les règles de sélections sont :

$$\Delta S = 0 ; \quad |\Delta J| = 0 ; \pm 1 \text{ (les transitions } 0 \leftrightarrow 0 \text{ sont toutefois interdites).}$$

II.1.4. Les transitions intra-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$

Les transitions électroniques dans la couche $4f$ sont représentées par le spectre optique des ions TR présents dans les solides. Cela crée des lignes fines qui se trouvent dans les régions IR, Vis et UV, et les positions de ces lignes d'absorption ou d'émission changent très peu d'une matrice

à l'autre. Les règles de sélection des dipôles électriques, connues sous le nom de règle de Laporte et de spin, interdisent théoriquement la transition $f-f$. En pratique, cette interdiction est affaiblie par le couplage d'états électroniques et vibrationnels ainsi que par le mélange de fonctions d'onde de différents nombres quantiques J ou de différentes parités [42]. Les règles de sélection décrites précédemment sont liées à la probabilité d'observer ces transitions (de type dipôle électrique ou dipôle magnétique) entre les états fondamental et excité en raison du rayonnement électromagnétique.

Entre des niveaux de parité égaux, les transitions dipolaires électriques (TDE) sont interdites. Par contre, leur mélange avec une parité opposée est partiellement autorisé. Les règles de sélection doivent également être respectées. Les transitions dipolaires magnétiques (TDM), en revanche, sont beaucoup plus faibles que les TDE et sont autorisées au sein d'une même configuration ou entre des configurations de même parité [43].

II.1.5. Les transitions inter-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$

Les transitions d'interposition $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ sont fréquemment trouvées dans les régions UV et VUV et ont la capacité d'aligner les dipôles électriques au niveau des ions libres. Les orbitales $5d$ sont fortement influencées par l'environnement lorsque les ions Ln sont intégrés dans une matrice, et le champ cristallin induit une division des niveaux $5d$ en sous niveaux d'énergie. La matrice est fortement liée aux états de configuration $4f^{n-1}5d$. D'un cristal à l'autre, leurs positions énergétiques diffèrent considérablement. De plus, il semble que les spectres d'absorption et d'émission liés à la transition $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ soient larges.

II.2. Les interactions optiques entre les ions lanthanides

Des interactions ioniques se produisent soit entre des ions de même type, soit entre des ions de types différents, lorsque la concentration en ions TR augmente dans la matrice hôte. Ce

phénomène se produit généralement lorsque la distance moyenne entre deux ions devient inférieure à environ 2 nm.

II.2.1. Le transfert d'énergie (TE)

Il y a une quasi-résonance entre un certain niveau d'ions dits sensibilisateurs ou donneurs (symbole S) et un certain niveau d'ions voisins, activateurs ou accepteurs (symbole A) pour que le transfert d'énergie se produise.

- i. **Radiatif résonnant**, se fait lorsque l'ion S est désexcité par l'émission de photons qui laissent derrière eux un "trou spectral" qui sera absorbé par l'ion A. En effet, les niveaux d'énergie des deux ions proches voisins sont considérés comme identiques. Dans un état excité, l'ion S va se détendre vers le niveau fondamental ou vers un niveau inférieur. Ainsi, l'ion A va absorber l'énergie libérée et passer du niveau fondamental ou excité inférieur à l'un de ses niveaux excités ou excités supérieurs, respectivement.
- ii. **Non radiatif résonnant**, se fait lorsque La désexcitation du sensibilisateur S est effectuée sans émission de photons
- iii. **Non radiatif assisté par phonon**, lorsque les niveaux de transfert ne sont pas exactement identiques, le sensibilisateur cède une quantité d'énergie différente de celle nécessaire à l'excitation pendant la désexcitation, ce qui garantit la conservation de l'énergie grâce à l'émission de photons dans la matrice. Dans cette situation, la disparité d'énergie entre les deux niveaux est convertie en un ou plusieurs phonons qui peuvent être absorbés ou émis par la matrice.

II.2.3. Quenching de la luminescence

Le mot anglais "quenching" fait référence au processus d'extinction de l'intensité de la fluorescence ou de réduction de l'intensité de la fluorescence émise par un matériau. Une trempe peut être le résultat de divers processus, tels que la concentration de dopants.

Les ions S et A subissent des transitions résonantes et ont les mêmes niveaux d'énergie s'ils sont de même espèce. Par conséquent, il est très simple de transférer de l'énergie. Cependant, la probabilité que l'ion S et l'ion A transfèrent de l'énergie dépend de leur distance. En conséquence, un transfert d'énergie peut se produire à mesure que la concentration d'ions dopants augmente et que la distance entre ces dopants diminue. Il est observé que l'énergie est transférée d'un ion à un autre au sein du cristal. C'est le phénomène connu sous le nom de quenching de concentration. Le nombre de photons émis lors du franchissement du seuil est inversement corrélé à la concentration en ions dopants.

Le transfert d'énergie et relaxation croisée (co-dopage) de différents types d'ions peuvent entraîner le même phénomène. Une augmentation de la concentration des ions S et A au-dessus d'un seuil provoque le quenching [44].

II.3.2. Durée de vie d'un niveau d'énergie

La durée de vie d'épuisement du niveau d'énergie est appelée temps ' τ ' après lequel la désexcitation du niveau excité vers le niveau fondamental se produit. Un avantage des terres rares est leur longue durée de vie. Selon le mécanisme de désexcitation, la durée de vie peut être divisée en radiative et non radiative. Les niveaux excités ont des probabilités de transition inversement proportionnelles à leur durée de vie :

$$W_t = \frac{1}{\tau} = W_R + W_{NR} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (I.8)$$

Où « W_t », « W_R » et « W_{NR} » sont les probabilités de transition totale, radiatives et nonradiatives, respectivement. « τ », « τ_R » et « τ_{NR} » sont les temps de vie totale, radiatives et nonradiative, respectivement.

Leur relation est décrite par le fait que le temps de vie est inversement proportionnel à la population du niveau excité :

$$N_t = N_0 \cdot e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (I.9)$$

Où N_t et N_0 sont le nombre d'ions dans l'état excité à l'instant « t » et à l'instant « t_0 », respectivement. τ durée de vie.

La décroissance mono-exponentielle est la forme couramment utilisée pour exprimer cette relation. Cependant, en raison du transfert d'énergie, de la diversité des sites occupés par les ions de terres rares, cette décroissance peut également être non exponentielle. La diminution de la luminescence est définie comme la somme de toutes les diminutions des sites de luminescence.

II.3.3. Rendement quantique

Le rendement quantique de luminescence, quand à lui, est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés à une température spécifique. Il décrit l'efficacité de la luminescence. Il peut également être exprimé en fonction de la durée de vie et de la constante de vitesse [45] :

$$\phi = \frac{W_R}{W_t} = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} \quad (I.10)$$

La capacité d'absorption d'un ion et sa capacité de transférer son énergie d'excitation à un autre ion déterminent le rendement quantique. En présence d'une transition non radiative, il diminue considérablement.

II.4. Principales propriétés spectroscopiques des ions Eu^{3+} , Tb^{3+} et Tm^{3+}

II.4.1. Cas des ions Tm^{3+}

La configuration électronique du thulium trivalent (III) est $[\text{Xe}] 4f^{12}6s^2$ et la couche $4f$ contient 12 électrons. Il est considéré comme l'ion terre rare qui émet une émission intense dans le bleu. Cette émission représente la troisième couleur primaire du triangle RGB (Red, Blue and Green) nécessaire pour obtenir la lumière blanche.

Son diagramme des niveaux d'énergie est très simple (figure I.17) car il possède peu de niveaux $4f$.

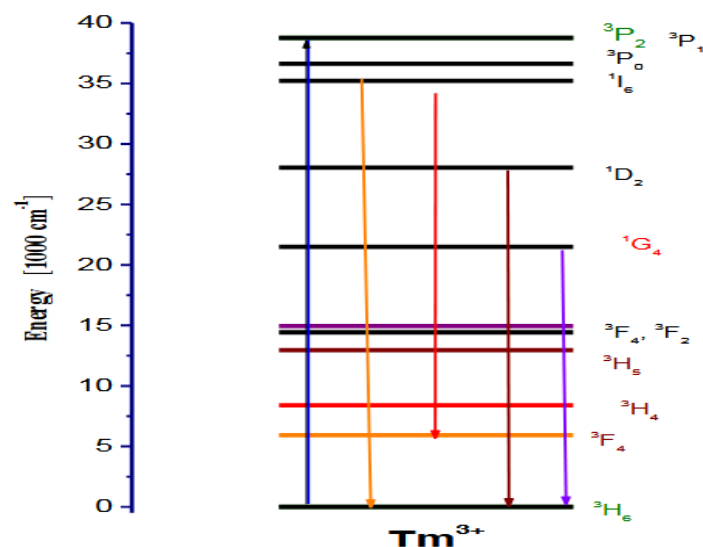


Fig.I.17. Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Tm^{3+} .

II.4.2. Cas des ions Eu^{3+}

La configuration électronique de l'ion Eu^{3+} est décrite comme suit $[\text{Xe}]6s^24f^6$. L'ion Eu^{3+} a un niveau fondamental ${}^7\text{F}_0$ et reste non dégénéré en raison de l'action d'un autre champ cristallin, ce qui le distingue des autres ions de terres rares. Son schéma énergétique est simple et comprend de nombreux niveaux qui sont assimilés à plusieurs termes tels que ${}^{2s+1}\text{L}$ (${}^7\text{F}$, ${}^5\text{D}$, ${}^5\text{G}$, ${}^5\text{L}$, ${}^5\text{H}$, ${}^5\text{P}$, ${}^5\text{F}$,...).

Il possède un niveau excité à $J = 0$ (5D) pour lequel la transition avec le niveau fondamental ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) donne une seule raie par type d'ions Eu^{3+} .

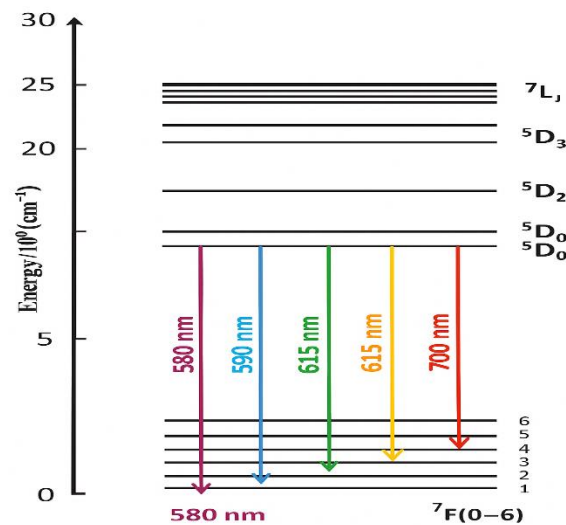


Fig.I.18. Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} [46].

L'euprium est l'ion luminescent le plus intéressant dans les émissions rouges à cause de la transition intense $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ située vers 620 nm, la bande d'absorption est située vers 390 nm et correspond à la transition $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$.

Cependant, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est très courte et se manifeste sur le spectre à 580 nm avec une seule raie qui permet de calculer le nombre de sites occupés par l'ion Eu^{3+} . De plus, la symétrie locale du site où se trouve l'ion europium peut être déterminée en comptant les raies correspondant aux différentes transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 6$) propres à un même site.

Un processus dipolaire magnétique (DM) permet la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, qui respecte les règles de sélection. Elle ne ressent aucun changement dans l'environnement de l'euprium. En conséquence, les transitions supplémentaires sont des transitions dipolaires électriques (DE). En accord avec les règles de sélections de Judd-Offelt [47,48] pour les transitions dipolaires électriques, les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ sont intense, tandis que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ est faible.

Le principal niveau émetteur 5D_0 est métastable et ayant une durée de vie d'environ 2 ms et quelques dizaines de microsecondes pour le niveau 5D_1 . Le niveau 5D_1 se désexcite nonradiativement sur le niveau 5D_0 en raison d'un écart très large avec le plus haut sous niveau du multiplet 7F_6 ($\approx 10000 \text{ cm}^{-1}$).

II.4.3. Cas des ions Tb^{3+}

La configuration électronique de l'ion terbium (III) auquel nous nous sommes intéressés dans notre travail est $[\text{Xe}] 6s^2 4f^8$. Il possède 8 électrons dans la couche active $4f$. Les bandes d'émission caractéristiques des ions de Tb^{3+} proviennent exclusivement du niveau 5D_4 et sont associées aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($J = 0 - 6$).

La transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ conduit invariablement à la bande de luminescence la plus intense et les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ présentent toujours de faibles intensités. Les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ possèdent un fort caractère de dipôle magnétique.

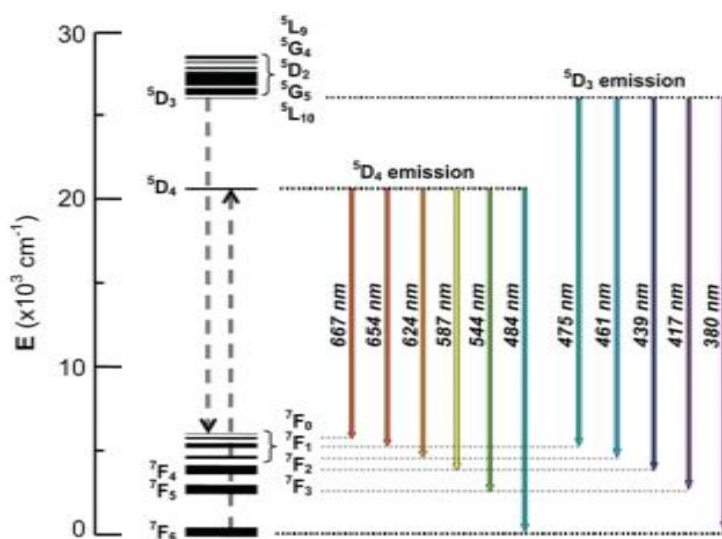


Fig.I.19. Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Tb^{3+} [49].

Les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ est forte en intensité, elle apparait sur le spectre à la longueur d'onde entre 535 – 555 nm et elle a une forte activité optique.

Par contre, les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ sont moyenne-forte en intensité, elles apparaissent à la longueur entre 480 -505 nm et 580 – 600 nm ; respectivement.

Ces transitions sont sensibles à l'environnement avec la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ qui est faible en intensité et elle apparait à la longueur d'onde entre 640 – 655 nm.

CHAPITRE II

METHODES ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

1. Introduction

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse et trivalents des terres rares tels que Tm^{3+} , Eu^{3+} et Tb^{3+} . La préparation des poudres polycristallines repose sur des réactions à l'état solide, suivant des profils thermiques rigoureusement définis. Par la suite, les matériaux obtenus, appartenant à la famille des doubles tungstates, sont caractérisés à l'aide de différentes techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX) associée à des études de raffinement structural, ainsi que des analyses de spectroscopie optique telles que la réflectance diffuse et la photoluminescence.

2. Méthode d'élaboration

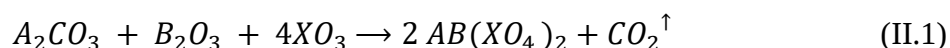
❖ Synthèse par réaction à l'état solide

La synthèse par réaction en phase solide est une technique de fabrication classique largement utilisée dans l'industrie. Elle consiste à mélanger plusieurs précurseurs solides (tels que des oxydes) à des températures inférieures à leurs points de fusion, la réaction se produisant d'abord aux interfaces entre les particules du solide puis les réactifs diffusant vers l'interface réactionnelle. Les processus de diffusion dans le solide sont accélérés par l'augmentation de la température. Malgré son large éventail d'applications, cette méthode présente les inconvénients suivants :

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé.
- Introduisant des températures élevées qui nécessitent l'utilisation d'une énergie élevée.
- Inhomogénéité de la composition du produit final obtenu.
- Pour certains matériaux réfractaires ayant une haute température de fusion, le processus de diffusion ionique à l'état solide est peu activé.
-

❖ Réactifs de base

Des oxydes métalliques en poudre de haute pureté sont utilisés comme réactifs de base. Ils sont soigneusement mélangés selon des proportions stœchiométriques, conformément à la formule chimique du composé cible :



A_2CO_3 et B_2O_3 sont des oxydes métalliques où A (Li) est un atome alcalin et B (Lu, Eu et Tm) est un atome trivalent. XO_3 est un oxyde de tungstate ou molybdate (X= W où Mo).

Les réactifs de base sont représentés dans le tableau suivant :

Réactif	Formule	Marque	Pureté (%)
Oxyde de Tungstène	WO ₃	Ventron	99.5
Carbonates de Lithium	Li ₂ CO ₃	Alfa Aeser	99.998
Oxyde de lutécium	Lu ₂ O ₃	Rhodia	99.99
Oxyde d'Europium	Eu ₂ O ₃	Fluka	99.99
Oxyde de Thulium	Tm ₂ O ₃	Aldrich	99.99
Oxyde de Terbium	Tb ₂ O ₃	Aldrich	99.99

Tab.II.1. Réactifs de base utilisés.

Les synthèses sont effectuées en faisant attention aux pesées systématiques avant et après chaque opération. La quantité de CO₂ dégagée au cours de la réaction doit correspondre aux calculs préalablement faits sur la base de la réaction. La différence de masse entre la quantité de poudre initiale et la quantité de poudre synthétisée est utilisée pour déterminer la quantité de CO₂ dégagée.

❖ Préparation des composés

Divers matériaux ont été broyés, pesés et traités thermiquement en laboratoire pour synthétiser les échantillons.

- ✓ Le four tubulaire ; de marque CARBOLITE avec régulation Eurotherm 3216 (figure 1) ; est constitué de deux parties : le système d'alimentation et le système de régulation numérique. Le contrôleur de température est basé sur un algorithme PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé) qui assure une excellente régulation de la température. Ce programme enregistre et exécute un programme composé de 8 segments rampe/arrêt.
- ✓ Une nacelle en aluminium qui utilisée comme creuset pour les produits de synthèse lors de la calcination.
- ✓ Une balance de précision numérique Sartorius pèse les matériaux à trois décimales près.
- ✓ Un mortier et un pilon en agate sont utilisés pour moudre les composés de nos produits.

❖ Profil de température

Un profil thermique ou de température est essentiel pour toute synthèse et varie d'un matériau à l'autre. Dans notre cas, le profil thermique commence par un chauffage lent à 120°C/h (2°C/min) pour éviter la calcination de la poudre jusqu'à ce qu'une température inférieure au point de fusion de ce composé soit atteinte, puis maintenue. Cette température dure plusieurs heures et se refroidit lentement par inertie en fin de plateau.

Après plusieurs essais, nous avons arrêté le mode opératoire de synthèse comme suit :

- Consigne du four : 750 °C.
- Rampe : 120 °C/h.
- Palier : 750 °C.

- Temps de maintien : 15 h.
- Refroidissement lent (arrêt de l'alimentation).

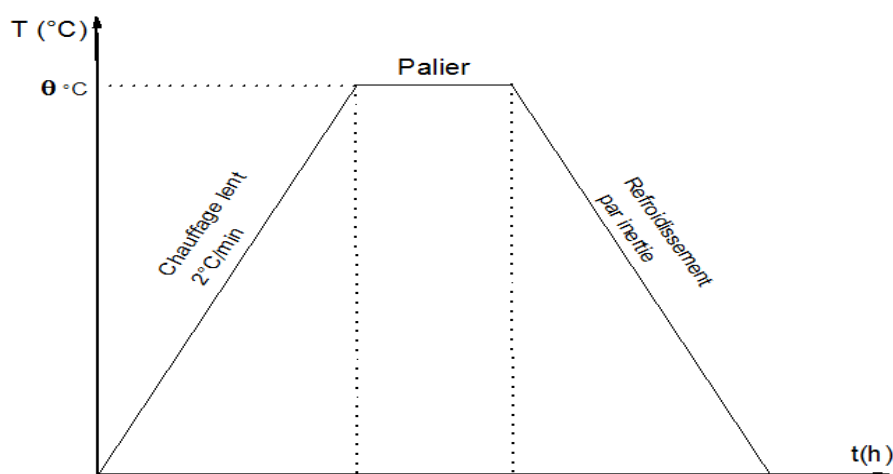


Fig.II.1. Profil de température du composé $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$.

3. Techniques de caractérisations

3.1. Caractérisations structurales

3.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

3.1.1.a. Identification de phases

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation couramment utilisée pour identifier les phases cristallines dans les poudres, les films minces et les granulés. Il s'agit d'une méthode d'analyse physico-chimique non destructive qui peut également fournir des informations sur la pureté de phase, la taille des cristallites, les positions atomiques et les constantes de réseau des matériaux. Tous les matériaux ont un diagramme de diffraction caractéristique. Ceci peut être identifié par comparaison avec les fiches de référence de la base de données internationale (JCPDS Joint Commission on Powder Diffraction Standards, ICSD Inorganic Crystal Structure Database and COD Crystallography Open Database).

Le diffractomètre utilisé pour identifier les différents tungstates traités était un diffractomètre Bruker Phaser D2 (Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire LCPMM, Université de Blida1) avec une cible en cuivre bombardée par des électrons accélérés (figure 2).

Ce faisceau d'électrons en interaction avec la matière produit un rayonnement de longueurs d'onde $\lambda(K_{\alpha 1})=1,5440 \text{ \AA}$ et $\lambda(K_{\alpha 2})=1,5444 \text{ \AA}$.

L'échantillon préparé se présente sous la forme d'une poudre compactée dans une cavité au centre du porte-échantillon. L'analyse de diffraction a été effectuée en mode $\Theta - 2\Theta$, de sorte que la diffraction de l'échantillon est obtenue en réglant la vitesse de rotation de l'échantillon et du détecteur. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode continu sur une plage angulaire de 2Θ variant de 10° à 70° à un angle d'inclinaison de $0,04^\circ$ et une vitesse angulaire de $0,01076^\circ.s^{-1}$. L'ensemble de l'appareil était contrôlé par un ordinateur et l'identification des phases était effectuée à l'aide d'un logiciel HighScore plus.

La formule de Scherrer est utilisée pour calculer la taille moyenne des cristallites (D) des deux pic les plus intenses (111) et (11-3) [50] :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.2})$$

Où D est la taille moyenne des cristallites en nm, $\lambda = 0.154$ est longueur d'onde du rayonnement, $k \approx 0.9$ est une constante de forme, β est la largeur à mi-hauteur en radian (FWHM) et θ est l'angle de Bragg.

La taille moyenne des cristallites obtenue à partir de la formule Debye-Scherrer a été bien soutenue par l'équation Williamson-Hall [51] telle que donnée :

$$\beta \cdot \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \cdot \sin\theta \quad (\text{II.3})$$

Où ε est la déformation microstructurale.

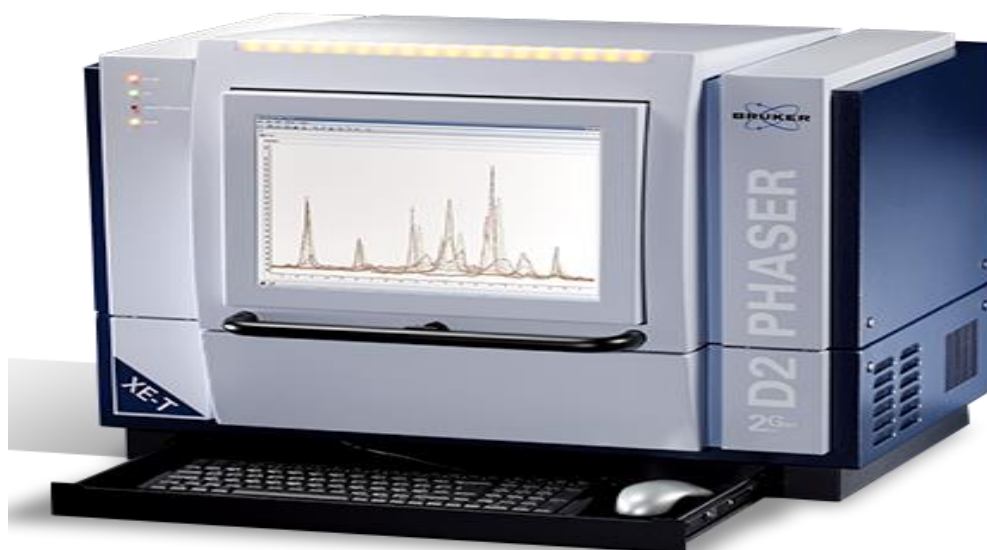


Fig.II.2. Le diffractomètre BRUKER PHASER D2.

3.1.1.b. Affinement structural et méthode de Rietveld

La structure cristalline du matériau peut être affinée en ajustant le profil du diagramme de diffraction expérimental au profil calculé par la méthode de Rietveld [52,53].

Le programme HighScore plus a été utilisé pour affiner les paramètres structuraux de divers matériaux [54]. Ce programme utilise l'algorithme de Newton-Raphson pour affiner les intensités et les profils des pics de diffraction. L'intensité du pic donne accès aux positions atomiques. Cela nécessite une connaissance préalable de la symétrie cristalline et donc du groupe de symétrie spatiale pour déterminer le facteur de structure R_F . La formule générale de l'intensité de diffraction pour la diffraction des poudres est :

$$I_{hkl} = A(\theta) \cdot m_{hkl} \cdot (R_F)^2 \cdot DW \quad (\text{II.4})$$

$A(\theta)$: est un terme dépendant de la technique utilisée.

m_{hkl} : le facteur de multiplicité pour la diffraction sur poudre.

R_F : le facteur de structure.

$DW = \exp(-2B(\sin\theta/\lambda)^2)$ est le terme d'atténuation de Debye-Waller, fonction de l'angle θ caractéristique des vibrations thermiques et/ou des distorsions statiques moyennes, B étant le facteur Debye-Waller dit « d'agitation thermique isotrope » (ou de « distorsion isotrope »).

La méthode de Rietveld consiste à recalculer I_{hkl} à partir du programme de raffinement en comparant les intensités calculées et observées.

Les principaux paramètres qui peuvent être affinés au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld sont :

- Paramètres structuraux, relatifs au contenu de l'unité asymétrique :
 - ✓ Paramètres de maille.
 - ✓ Positions atomiques.
 - ✓ Taux d'occupation des atomes.
 - ✓ Facteurs de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.
- Paramètres de profil des raies, relatif au diagramme :
 - ✓ L'origine de diagramme (zéro).
 - ✓ U , V et W paramètres de variation de la largeur à mi-hauteur sont donnés par la relation de *caglioti et al* [55]:

$$H_{hkl} = (FWHM)^2 = U \cdot \tan^2 2\theta_i + V \cdot \tan^2 2\theta_i + W \quad (II.5)$$
 - ✓ Paramètres d'asymétrie des raies.
 - ✓ Paramètres de fond continu : Le fond continu peut être décrit par un polynôme de degré 5 en 2θ .

Modélisation d'une raie de diffraction

Les fonctions gaussiennes (ou Gauss) et Cauchy-Lorentzienne (ou Lorentzienne) ont été utilisées à l'origine pour la description analytique des profils de raies de diffraction.

Pour se rapprocher au mieux des profils calculés et observés, il a été nécessaire d'utiliser d'autres fonctions plus personnalisées et plus flexibles. Il s'agit d'une combinaison de deux formes limites gaussiennes et lorentziennes :

- Expression de fonction de Gauss

$$G(2\theta_i) = I_{max} e^{-\frac{\ln 2}{H_{hkl}^2} (2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2} \quad (II.6)$$

- Expression de fonction de Cauchy-Lorentz

$$L(2\theta_i) = \frac{I_{max}}{1 + \frac{4}{H_{hkl}^2} (2\theta_i - 2\theta_{hkl})^2} \quad (II.7)$$

- Expression de fonction de Pseudo-Voigt

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (II.8)$$

Wertheim a introduit la fonction Pseudo-Voigt [56–58]. Son représentation est une combinaison des composantes lorentzienne et gaussienne, avec un facteur de mélange η . Les valeurs limites de ce paramètre de forme sont situées entre 0 et 1.

L'objectif principal consiste à obtenir les valeurs les plus optimales des paramètres cristallins, conformément aux données, en réduisant au minimum la disparité entre les profils observés et calculés à l'aide de la méthode des moindres carrés :

$$M = \sum_{i=0}^n H_i (Y_{i\text{ obs}} - Y_{i\text{ calc}}) \quad (II.9)$$

Où $H_i = 1/\sigma_i^2$ est la pondération affecté à l'observable $Y_{i\text{ obs}}$ (nombre de coups observés au pas i) dont σ_i est l'écart type, $Y_{i\text{ calc}}$ est le nombre de coups calculés au pas i .

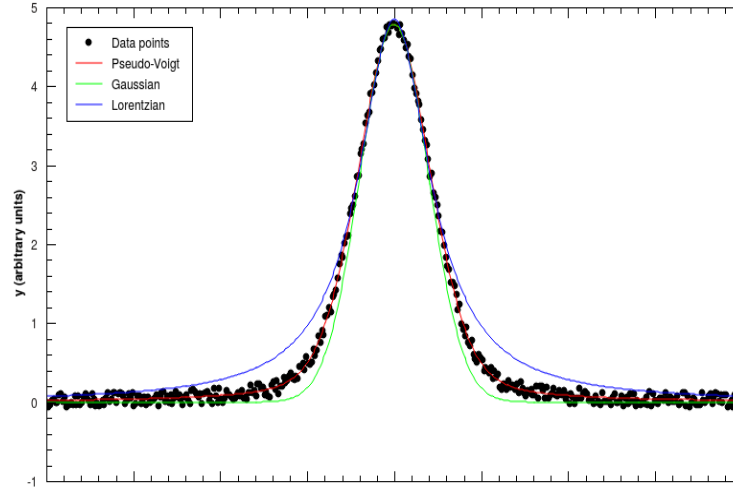


Fig.II.3. Représentation des fonctions de Gauss, Cauchy-Lorentz et Pseudo-Voigt.

La qualité de l'ajustement entre les profils de diffraction calculées et expérimentales est estimée à l'aide de plusieurs "facteurs d'accord" [59].

Les principaux facteurs de fiabilité sont définis comme suit :

- **Facteur de Bragg**
$$R_B = \frac{\sum_k (I_{kobs} - I_{kcalc})}{\sum_k I_{kobs}}$$

Où R_B est le facteur le plus sensible aux paramètres structuraux, en particulier aux paramètres atomiques. I_{kobs} est l'intensité intégrée de la raie k .

- **Facteur de structure**
$$R_F = \frac{\sum_k (\sqrt{I_{kobs}} - \sqrt{I_{kalc}})}{\sum_k \sqrt{I_{kobs}}}$$

- **Facteur de profil**
$$R_p = \frac{\sum_i |Y_{iobs} - Y_{icalc}|}{\sum_i Y_{iobs}}$$

- **Résidu pondéré de profil**
$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i |Y_{iobs} - Y_{icalc}|^2}{\sum_i \omega_i (Y_{iobs}^2)}}$$

- **Facteur attendu**
$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N-P+C)}{\sum_i \omega_i Y_{iobs}^2}} = \frac{R_{wp}}{\sqrt{\chi^2}} \quad \text{avec} \quad \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$$

Où N est le nombre de points expérimentaux, P est le nombre de paramètres affinés et C est le nombre de contraintes.

Toutefois, la somme des paramètres $N-P+C$ exprime le nombre de degrés de liberté utilisé au cours de l'affinement.

Les facteurs R_p , R_{wp} et R_{exp} sont essentiels pour évaluer la qualité d'un affinement Rietveld. Parmi eux, R_{wp} est le plus représentatif mathématiquement, car il est directement lié à la quantité minimisée (χ^2) et est sensible aux variations du fond. R_{exp} représente la valeur théorique attendue en l'absence d'erreurs systématiques. Les facteurs R_F et R_B jugent la qualité du modèle structural, mais leurs valeurs peuvent être influencées par ce même modèle.

3.1.2. Spectroscopie Raman

Cette étude utilise un spectromètre InVia Reflex Renishaw pour enregistrer les spectres Raman (Figure II.4). On peut le résoudre spatialement à une distance de quelques microns grâce à un microscope avec une focale élevée de 800 nm.

La source laser : Le laser produit une lumière monochromatique à une fréquence stable et bien établie. Selon la nature de l'échantillon à analyser et l'objectif de l'analyse, il y a différentes sources laser dans les domaines de l'ultraviolet (UV), du visible et du proche infrarouge (NIR). Les lasers utilisés dans notre système Raman produisent les radiations suivantes : 457 nm (Ar^+ , bleu violet), 488 nm (Ar^+ , bleu), 514 nm (Ar^+ , vert), 633 nm (HeNe, rouge) et 785 nm (diode laser). Le faisceau passe ensuite par une lame $\frac{1}{2}$ onde placée à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente.



Fig.II.4. Système InVia Reflex Renishaw Raman.

3.2. Spectroscopie optique

3.2.1. Spectroscopie d'absorption

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués en fonction de la gamme de longueurs d'onde sur laquelle les mesures sont effectuées. Vous pouvez distinguer les gammes suivantes : ultraviolet (UV), visible (Vis), infrarouge (IR) et micro-ondes (MO).

Les spectres de réflectance diffuse UV-Vis des échantillons ont été effectués et enregistrés dans la plage de 300 à 2500 nm à l'aide d'un spectromètre Varian CARY 500 (au niveau du centre de recherche CRTSE à Alger).



Fig.II.5. Spectromètre CARY 500 (CRTSE Alger).

L'intensité lumineuse I réfléchi par l'échantillon est comparée à l'intensité lumineuse incidente I_0 pour donner un rapport I/I_0 appelé coefficient de réflexion, généralement mesuré en pourcentage. Cela donne une courbe de réflectance en fonction de la longueur d'onde (figure II.6).

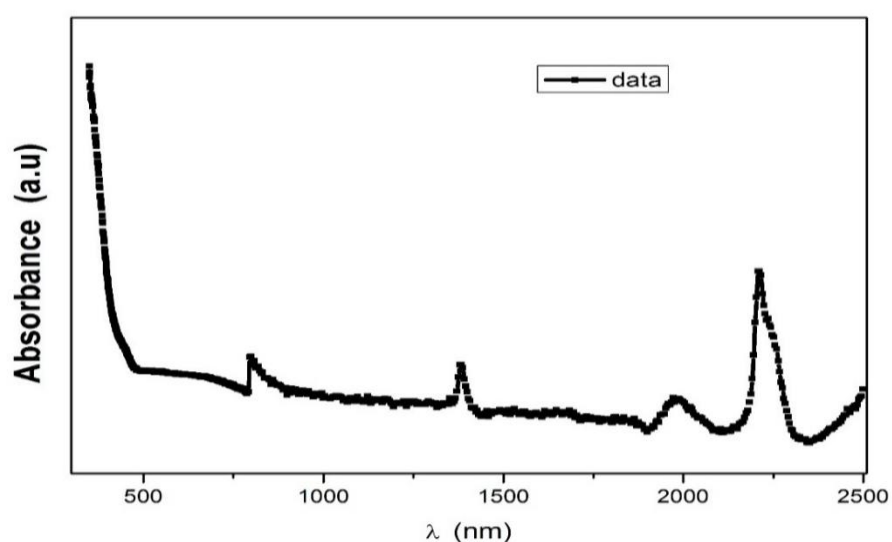


Fig.II.6. Spectre d'absorbance du composé LiLuW_2O_8 .

3.2.2. Photoluminescence

Les spectres d'excitation et d'émission ont été enregistrés sur un fluorimètre à spectres Horiba JobinYvon FL3-320 DFX/IHR-2020C-4119-FL à température ambiante ou à température d'azote liquide avec une lampe au xénon de 450 W comme source d'excitation (figure 7). Les données ont été collectées dans la gamme de spectres 200 - 700 nm.

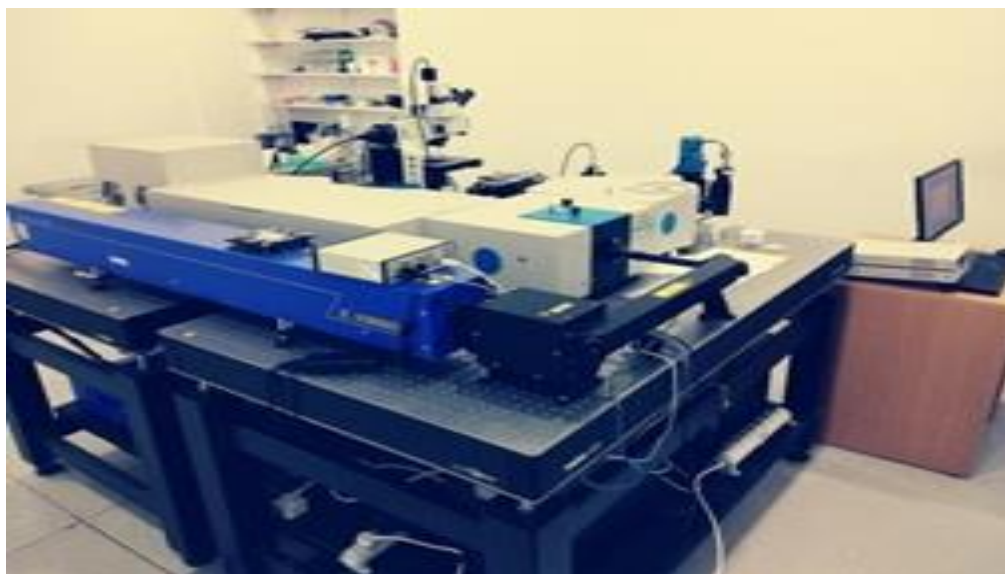


Fig.II.7. Banc de Photoluminescence FL3-DFX-iHR320 (CRTSE Alger).

3.4. Chromaticité

La Figure II.8 présente le diagramme de coordonnées de chromaticité qui est construit en utilisant les termes x et y . La Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E) propose un diagramme de chromaticité qui permet de représenter les diverses nuances. On peut comparer les différentes nuances en utilisant un comparateur de couleurs. On peut déduire non seulement la couleur elle-même, mais également la saturation des couleurs en se basant sur les coordonnées de couleur dans un triangle de couleur. Il est crucial pour les applications d'affichage, car afin d'afficher toutes les couleurs du spectre visible en les synthétisant à partir de trois couleurs primaires, il est essentiel de saturer autant que possible leurs coordonnées de couleur, ce qui signifie que leurs coordonnées de couleur doivent être situées près des limites

du triangle de couleur. Pour cela, on a utilisé un programme conçu pour déduire les coordonnées (X, Y).

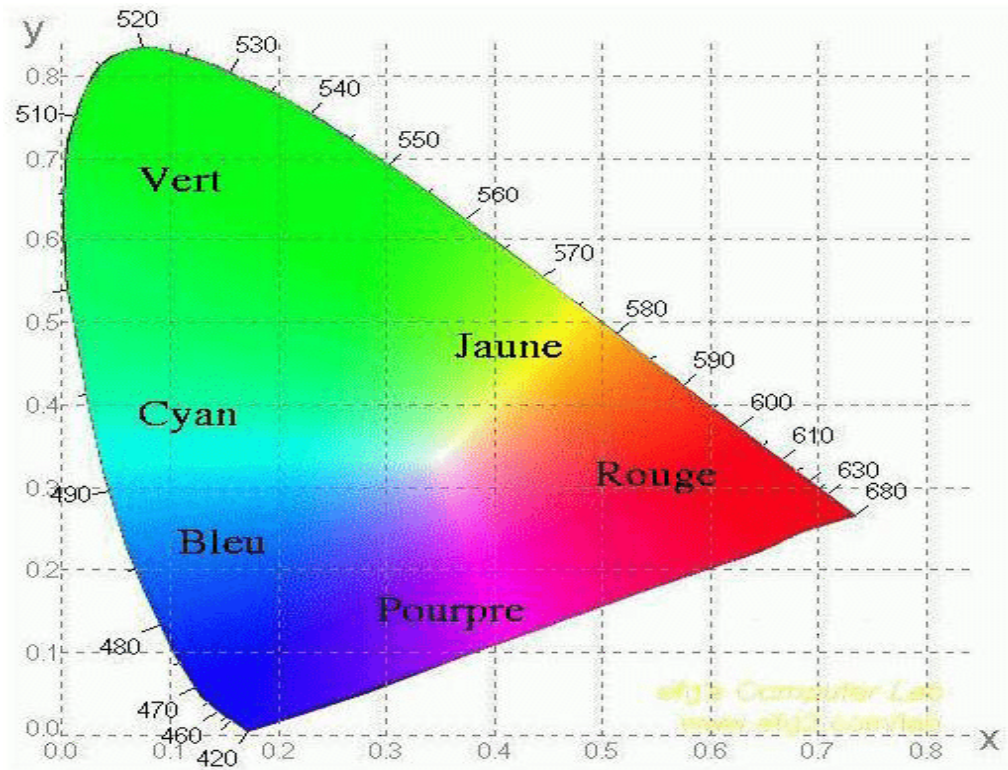


Fig.II.8. Diagramme de chromaticité CIE.

CHAPITRE III

Résultats et Discussions

PARTIE I

LiLu(WO₄)₂ dopé Eu³⁺

Introduction

L'objectif dans cette partie du chapitre est de synthétiser par réaction à l'état solide le composé inorganique $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ non dopé et dopé par l'ion Eu^{3+} ($\text{LLuW} : x\%\text{Eu}^{3+}$) pour différentes concentrations, puis discuter les différentes propriétés structurales (DRX et spectroscopie Raman) et optiques (réflexion diffuse et photoluminescence).

1. Propriétés structurales

1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons représenté les spectres DRX des poudres synthétisées de $\text{LLuW} : x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0; 0,5; 1,5; 3; 5; 7$ et 10 at.%) sur la figure III.1. Tous les diffractogrammes X des matériaux synthétisés sont en bon accord avec les données standards de la fiche ICSD (N° 26-1839) de $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ ou à la carte ICSD de la phase monoclinique $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$ dont le groupe d'espace est $P2_1/n$ (N°13) [60,61]. L'ajout d'ions Eu^{3+} ne crée pas de phase secondaire.

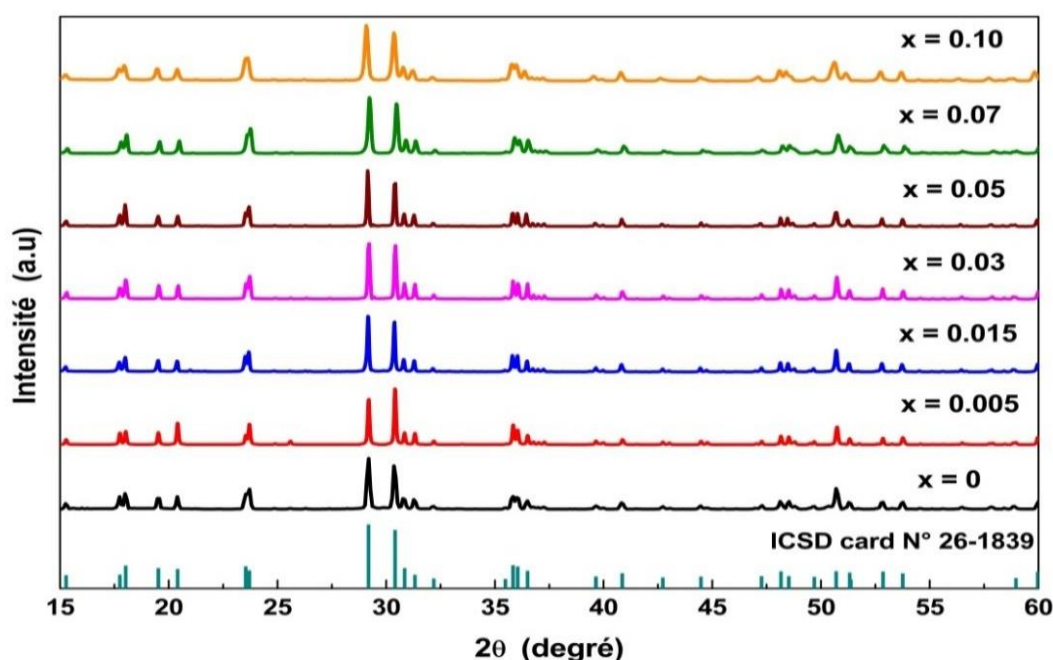


Fig.III.1. Spectres de diffraction des rayons X des poudres $\text{LLuW} : x\%\text{Eu}^{3+}$.

On peut confirmer que l'ajout d'une faible proportion d'ion Eu^{3+} ne déforme pas la structure cristalline de la phase hôte. Dans le composé inorganique LLuW, les cations qui le forment ont les rayons ioniques et les coordinences suivantes : Lu^{3+} : $r = 0,861 \text{ \AA}$, coordinence 6 ; Li^+ : $r = 0,72 \text{ \AA}$, coordinence 6 ; W^{6+} : $r = 0,60 \text{ \AA}$, coordinence 6. L'ion Eu^{3+} a pour rayon ionique $r = 0,974 \text{ \AA}$ et présente une taille qui lui permet d'occuper par substitution l'ion Lu^{3+} . On peut conclure, au vu des diffractogrammes des rayons X que le dopage par les ions Eu^{3+} laisse les pics de diffraction X aux mêmes positions 2θ [62,63].

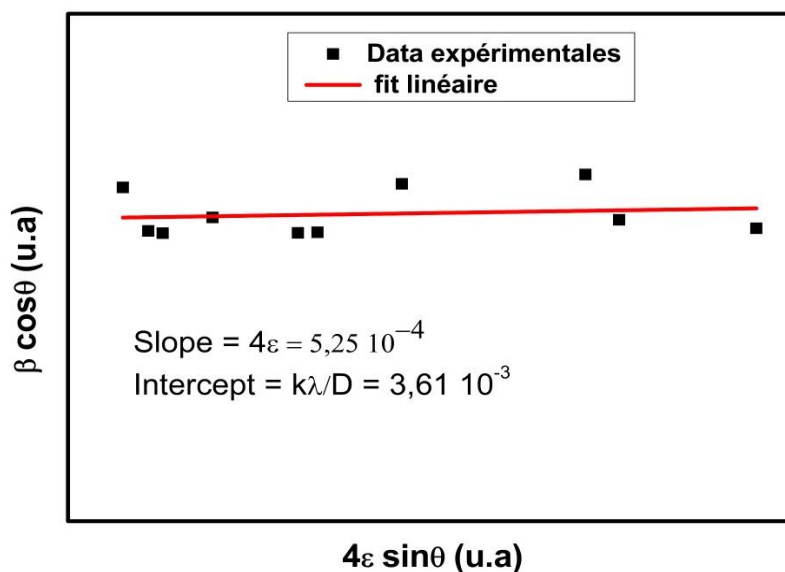
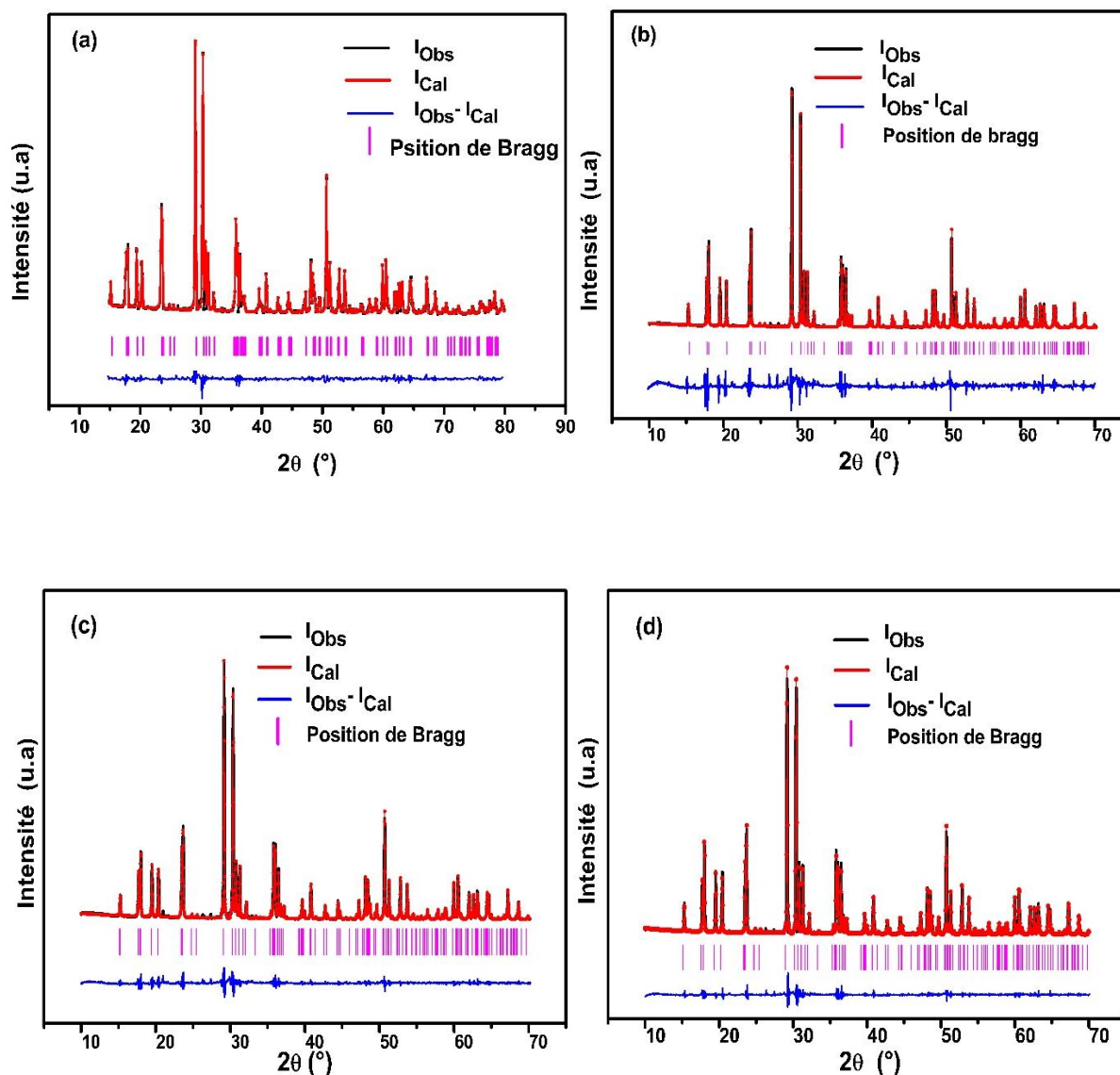


Fig.III.2. Le tracé du Williamson-Hall pour le composé LLuW : 10% Eu^{3+} .

Les tailles des grains ont été calculées au moyen des méthodes de Scherrer et de Williamson-Hall et ont donné respectivement des valeurs de 50 à 96 nm et 27 à 86 nm. Nous avons ainsi pu évaluer les micros contraintes des cristallites entre $0,25 \cdot 10^{-3}$ et $1,5 \cdot 10^{-3}$.

Les paramètres cristallins de LLuW : x% Eu^{3+} ont été affinés par la méthode Rietveld, afin d'analyser leur évolution avec diverses concentrations d'ions Eu^{3+} . On a obtenu la convergence complète en utilisant des facteurs d'amortissement. La figure III.3 présente les résultats

d'affinement de ces structures. Le graphe d'affinement a été ajusté avec minutie pour les profils expérimentaux et calculés. L'affinement révèle une concordance satisfaisante entre les profils observés et calculés. Les paramètres d'affinement (R_{wp} , R_p , R_{exp} et χ^2) ainsi que les paramètres structuraux sont résumés dans le tableau III.1. Les valeurs de facteur d'accord indiquent une haute qualité d'affinement satisfaisante ($<10\%$) [64].



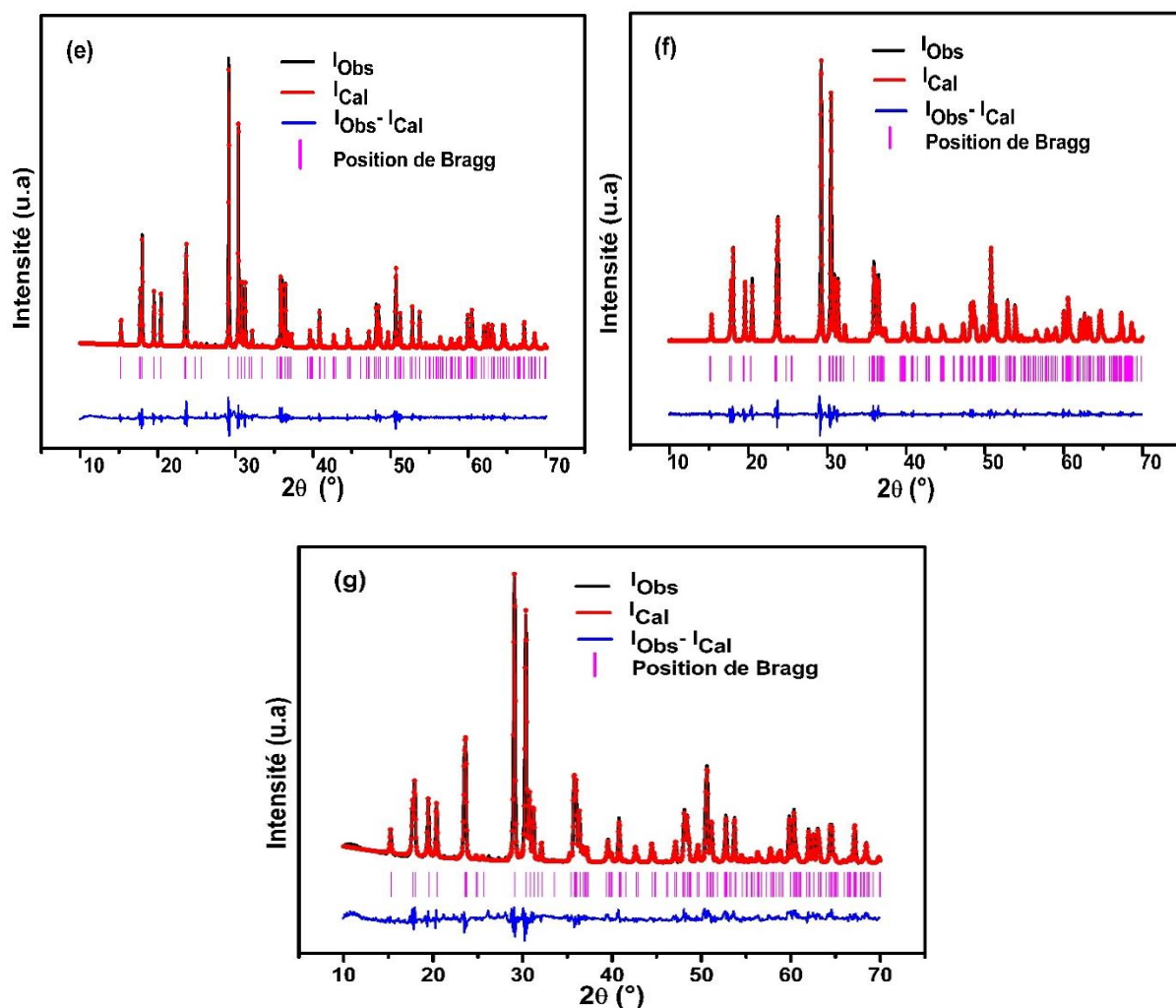


Fig.III.3. Profil expérimental et calculé de diffraction de LLaW : $x\%Eu^{3+}$
 (a) $x = 0$, (b) $x = 0.5$, (c) $x = 1.5$, (d) $x = 3$, (e) $x = 5$, (f) $x = 7$, (g) $x = 10$

Eu^{3+} (at.%)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
0	5,89	7,95	3,74	4,51
0.5	5,60	7,19	2,87	6,26
1.5	6,61	8,44	3,41	6,12
3	5,55	7,05	3,05	5,34
5	5,96	7,49	2,87	6,81
7	7,73	10,08	6,09	2,74
10	5,06	6,27	4,32	2,11

Tab.III.1. Les différents paramètres d'affinement de LLaW : $x\%Eu^{3+}$.

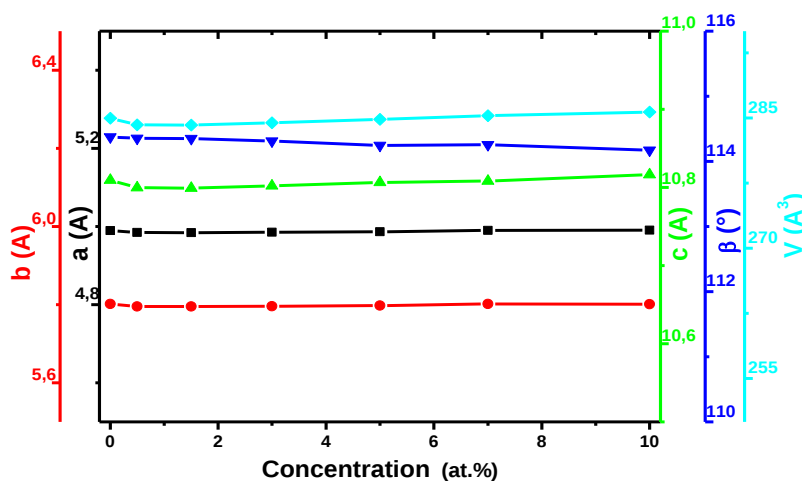


Fig.III.4. L'affinement des paramètres de maille des poudres LLuW : $x\%\text{Eu}^{3+}$.

Les valeurs calculées des paramètres du réseau (a , b , c , V et β) varient faiblement en fonction de la concentration des dopants. Ceci indique que l'ajout des ions de l'euporium n'influe pas sur la matrice hôte LLuW, comme le montrent les courbes de la figure III.4.

1.2. Spectroscopie Raman

En utilisant une source de rayonnement de 633 nm, les spectres Raman à température ambiante des composés LLuW : $x\%\text{Eu}^{3+}$ ont été enregistrés à la pression atmosphérique dans une plage de 55 à 1000 cm^{-1} . Il n'existe pas de caractéristiques vibratoires au-delà de 1000 cm^{-1} . Le composé inorganique LLuW contenant des unités WO_6 distordues présente des bandes spectrales assez étroites, comme le montre la figure III.5, avec une largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de 10.6 et 10,4 cm^{-1} pour les deux pics intenses situés respectivement à 77 et 915 cm^{-1} . La bande autour de 915 cm^{-1} correspondant au mode d'étirement symétrique (ν_1) des ions WO_4^{2-} .

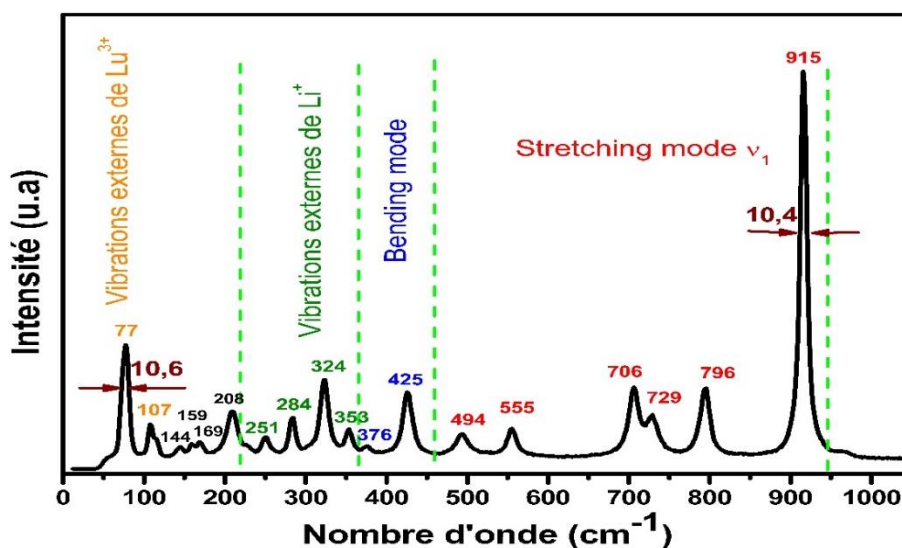


Fig.III.5. Spectre Raman du composé LLuW : 1.5%Eu³⁺.

Le tableau III.2 illustre les énergies de vibration du composé LLuW : 1.5%Eu³⁺ et celles des composés LiBi(WO₄)₂ et LiYb(WO₄)₂ rapportés dans la littérature par Hanuza et Trunov, respectivement.

Nos résultats ont été comparés aux valeurs rapportées dans la littérature, telles que présentées dans le tableau III.2. On peut observer que la majorité des modes de vibrations apparaissent sur le spectre Raman expérimental. On peut conclure que nos composés s'apparentent au type de structure cristalline monoclinique iso type de β-LiYb(WO₄)₂. L'ajout du dopant ne modifie pas la structure cristalline de la matrice, à une concentration limitée.

Les oscillations internes de tungstène sont comprises entre 494 – 915 cm⁻¹ qui sont attribuées au Stretching mode. Tandis que les vibrations Bending mode sont situées entre 376 - 427 cm⁻¹.

LLW : 1.5%Eu ³⁺	LiBiW [65]	LiYbW [1,66]	Modes de vibrations [67,68]
915 / 796 / / 729 706 555 / / 494	/ 882 / 765 746 735 702 638 554 545 478	915 840 795 764 / 724 708 556 / 526 494	Stretching mode
425 376	404 /	427 376	Bending mode
353 324 / 284 251 227 208	349 332 302 261 242 / 204	352 321 303 285 253 228 213	Vibrations externes de Li ⁺
/ / / 115 107 77 /	/ 142 125 / 101 77 59	172 145 127 116 108 79 /	Vibrations externes de Lu ³⁺

Tab.III.2. Les énergies de vibration Raman de LLuW dopé Eu³⁺.

2. Propriétés optiques

2.1. Spectroscopie d'absorption

Les courbes de la figure III.6 représentent les spectres de réflexion diffuse des composés LLuW dopés Eu³⁺ enregistrés à température ambiante. Deux pics d'absorption majeurs peuvent être identifiés, situés à 466 nm et 535 nm, en raison de la présence d'ions Eu³⁺. Les transitions intra configurationnelles de l'état fondamental ⁷F₀ aux niveaux excités ⁵D₂ et ⁵D₁ sont influencées par ces deux pics (466 nm et 535 nm) [69]. En dehors de l'intensité, la localisation et la forme des pics

d'absorption n'ont pas évolué avec l'augmentation de la teneur en ion Eu^{3+} . On remarque que l'intensité des pics d'absorption augmente avec la concentration d'ions Eu^{3+} (figure 6 en insertion).

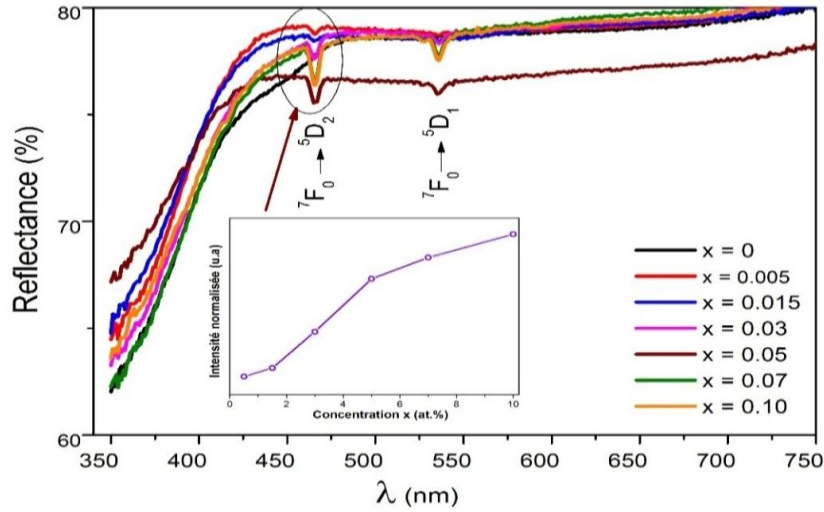


Fig.III.6. Spectres de réflexion diffuse des poudres LLaW : $x\%\text{Eu}^{3+}$.

Les spectres de réflexion diffuse ont été utilisés pour calculer l'énergie de gap (E_g) des phosphores. Cette dernière a été calculée à l'aide de l'équation Kubelka-Munk [70] qui repose sur la transformation des mesures de réflexion diffuse, afin d'estimer les valeurs de E_g avec une bonne précision [71]. En particulier, elle est utilisée dans des cas rares des échantillons indéfiniment épais. La méthode de Kubelka-Munk est décrite par l'équation suivante :

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K(\lambda)}{S} \quad (\text{III.1})$$

Où $F(R_\infty)$ est la fonction Kubelka-Munk ou la réflexion absolue de l'échantillon. R_∞ est la réflexion, K étant le coefficient d'extinction molaire et S étant le coefficient de diffusion.

En utilisant la fonction de réflexion diffuse décrite dans l'équation (3) avec $K = 2\alpha$, nous obtenons l'équation modifiée Kubelka-Munk comme indiqué :

$$[F(R_\infty) * h\nu]^2 = (\alpha * h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (\text{III.2})$$

Où $h\nu$ est l'énergie de photon, C une constante et E_g est l'énergie de gap.

Donc, en trouvant la valeur $F(R_\infty)$ et en traçant un graphe de $[F(R_\infty)*h\nu]^2$ en fonction de l'énergie de photon $h\nu$, on obtient les valeurs E_g pour les composés LLaW: x%Eu³⁺ en extrapolant la partie linéaire des courbes.

La figure 7 illustre la méthode de déduction de l'énergie de gap, cette dernière varie de 2.95 à 3.04 eV, alors que la valeur du gap 3.8 eV est rapportée dans la littérature [72]. Nous avons constaté que l'augmentation de la concentration du dopant provoque une diminution des valeurs de la bande interdite.

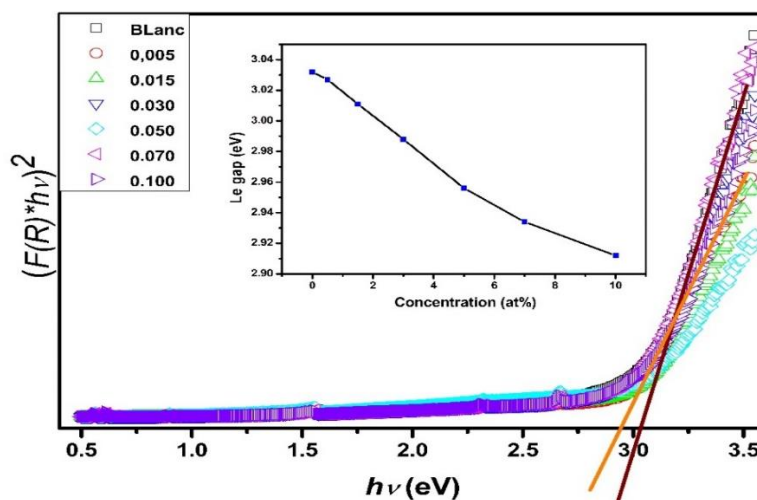


Fig.III.7. Tracé Kubelka-Munk des spectres de réflectance pour calculer l'énergie de gap de LLaW : x%Eu³⁺ (en insertion la variation du gap en fonction de la concentration).

L'indice de réfraction du matériau est également un paramètre très intéressant et utile pour des applications d'éclairage. Les valeurs de l'indice de réfraction et du gap des matériaux inorganiques sont liées et exprimées comme suit [73] :

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 1} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \quad (\text{III.3})$$

Où n_0 est l'indice de réfraction.

Les valeurs de l'indice de réfraction des composés LLuW dopés Eu^{3+} ont été calculé à l'aide de l'équation (III.3). On a observé que cet indice varie de 2.03 à 2.05 avec l'augmentant la concentration en dopant.

2.2. Spectroscopie de photoluminescence

2.2.1. Spectres d'excitation

On a obtenu les spectres d'excitation des phosphores Eu^{3+} dopés LLuW à température ambiante avec $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$, correspondant à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, comme illustré dans la figure III.8.

Spectre PLE se compose de deux parties : une bande intense, large et plate dans la région UV de [200 - 350] nm. L'autre partie contienne une série de pics allant de 350 à 550 nm, attribuée aux transitions émissives caractéristiques intra configurationnel $4f \rightarrow 4f$ d' Eu^{3+} [74]. En règle générale, les larges bandes n'ont pas connu de changements notables.

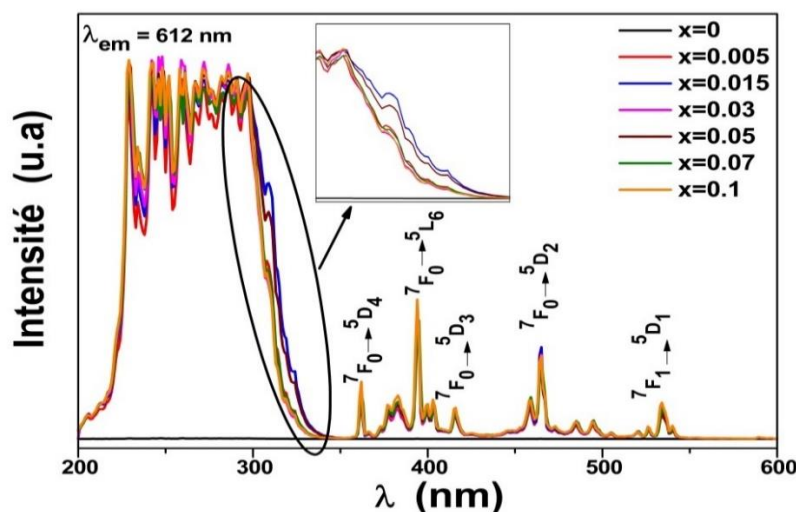


Fig.III.8. Spectre d'excitation des poudres LLuW : x%Eu $^{3+}$.

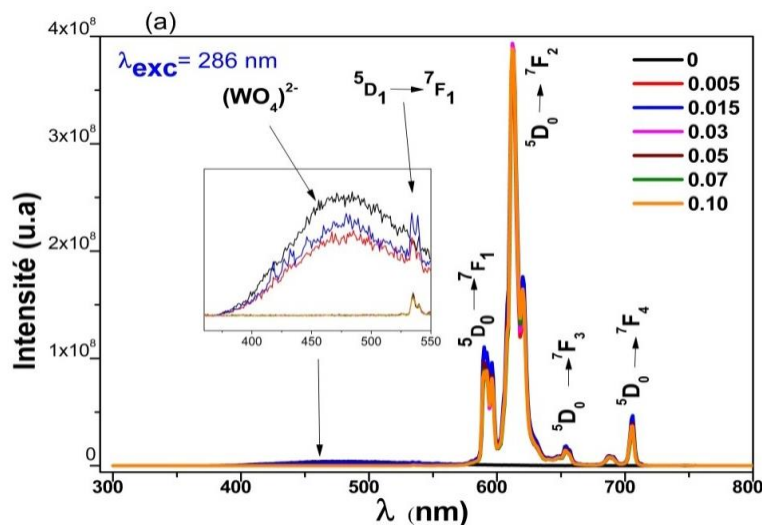
On constate que, pour les matériaux LLuW dopés Eu^{3+} , il est possible d'obtenir deux bandes de transfert de charge (CTB). La première qui correspond à $\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}$ et la seconde à $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ [75]. En raison de la proximité spectrale, l'influence de ces deux composants CTB est difficile à

déterminer dans la plupart des cas. On peut également constater qu'il n'y a pas de CTB pour le composé non dopé (0 at. % Eu^{3+}), ce qui suggère que cette large bande suit la présence d' Eu^{3+} et est donc attribuée à $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ CTB. De plus, on voit que la partie droite de cette large bande (figure 8 en insertion) évolue avec la concentration des ions Eu^{3+} ainsi que l'intensité de l'émission (figure III.9), ce qui suggère que la position de l'énergie de $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ CTB est située en dessous de celle de $\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}$.

Les bandes d'excitation à 394 nm et 465 nm sont les pics les plus intenses observées dans les spectres d'excitation de tous les échantillons, principalement attribuées aux transitions de transfert d'énergie de WO_4^{2-} vers Eu^{3+} [76]. Ces bandes d'excitation sont de bien plus grande intensité que les autres, ce qui démontre que $\text{LLuW} : x\text{Eu}^{3+}$ constitue un excellent candidat phosphorescent pour les applications liées aux panneaux d'affichage et aux dispositifs d'éclairage.

2.2.2. Spectres d'émission

Les spectres d'émission optiques des composés $\text{LLuW} : x\% \text{Eu}^{3+}$ ont été enregistrés à température ambiante avec la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$, tels que représentés sur la figure III.9a. Les émissions proviennent des transitions $f-f$ selon la configuration électronique de $4f^6$ de l'ion Eu^{3+} et associés aux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 1, 2, 3$, et 4).



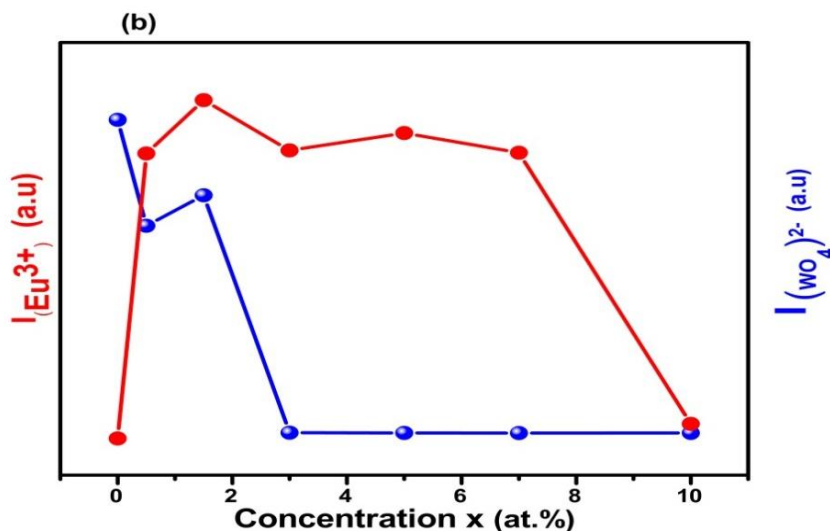


Fig.III.9. (a) Spectres d'émission de LLuW : x%Eu³⁺. (En insertion présente la bande d'émission de (WO₄)²⁻), **(b)** Variation des intensités d'émission de (WO₄)²⁻ et d' Eu³⁺ en fonction de la concentration x.

Les faibles bandes larges entre 400 et 560 nm centrées à environ 487 nm sont attribuées à la combinaison de transitions de transfert de charge au sein du groupe WO₄²⁻ [77,78], dont l'intensité diminue avec l'augmentation de la teneur en Eu³⁺. Les deux émissions caractéristiques à 590 nm et 612 nm sont générées, respectivement, par les transitions dipolaires magnétiques et électriques ⁵D₀ → ⁷F₁ et ⁵D₀ → ⁷F₂. De plus, les deux pics à 654 nm et 706 nm proviennent respectivement des transitions ⁵D₀ → ⁷F₃ et ⁵D₀ → ⁷F₄. Dans ce cas, l'absence de la transition ⁵D₀ → ⁷F₀ (généralement localisée autour de 580 nm) peut être expliquée par les règles de sélection de la symétrie [79].

Les caractéristiques luminescentes des ions Eu³⁺ dépendent principalement des ligands du matériau hôte environnant. En effet, les transitions électroniques Eu³⁺ impliquent uniquement des redistributions électroniques au sein de la sous-couche interne 4f [80,81].

On sait également que le dipôle magnétique est indépendant du type de site cristallographique occupé par les ions Eu³⁺. En d'autres termes, le pic d'émission (⁵D₀ → ⁷F₂) est plus intense que le

pic correspondant à la transition magnétique ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), suggérant que les dipôles électriques restreints en parité dominent les transitions dipolaires magnétiques [82].

Ainsi, les ions Eu^{3+} occupent les sites non Centro symétriques, ce qui correspondrait aux études de structure cristalline [83,84].

Comme illustré dans la figure III.9b, l'intensité de l'émission de bande de la matrice hôte diminue lorsque le taux des ions Eu^{3+} augmente. Cependant, l'intensité de l'émission des ions Eu^{3+} augmente jusqu'à $x = 0.015$, puis diminue en raison du phénomène de « quenching ». Par conséquent, cette procédure confirme un transfert d'énergie entre la matrice hôte et les ions Eu^{3+} . D'une manière générale, une concentration optimale est d'une grande utilité dans la création des dispositifs émetteurs d'une lumière intense.

On peut calculer le facteur d'asymétrie R en étudiant le rapport d'intensité d'émission des deux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. En utilisant les spectres d'émission, nous avons calculé et ajusté le facteur R des phosphores LLaW : Eu^{3+} pour toutes les concentrations des ions Eu^{3+} (voir figure III.10).

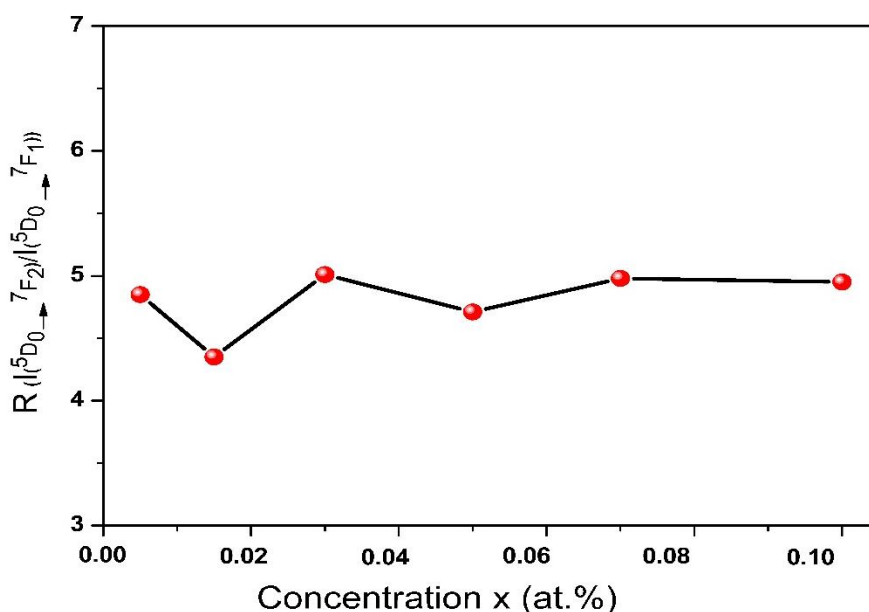


Fig.III.10. Rapport d'asymétrie R entre les intensités des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

On peut constater que les valeurs de R sont supérieures à l'unité et n'ont pas subi des variations notables par les ions Eu^{3+} . Ces valeurs sont comparable à celles trouvées dans la littérature : $R = 3$ pour Eu^{3+} : KLuW [85], $R = 4$ pour Eu^{3+} : KYbW [86], et elles sont inférieures à celle trouvées par Rekik et al. pour Eu^{3+} : LiGdW, $R = 9$ [87]. Par conséquent, les ions Eu^{3+} peuvent pleinement occuper les sites des ions Lu^{3+} des cristaux de LLuW. Pour la teneur en Eu^{3+} de 0.015, nous avons obtenu la valeur la plus faible de R . Il est probable que cette faible valeur de R soit liée à l'emplacement de symétrie élevée occupé par les ions Eu^{3+} , ce qui entraîne une intensité d'émission plus élevée. Nous avons utilisé le modèle de Blasse [88] pour déterminer la distance critique R_c entre les ions activateurs pour justifier le transfert d'énergie entre ces ions [89] :

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4\pi x_c N} \right]^{1/3} \quad (\text{III.4})$$

Où x_c est la concentration critique, V le volume de la maille, et N représente le nombre de cations pour les ions terres rares dans une maille unitaire.

Dans cette étude, la concentration critique x_c du composé LLuW ($Z = 2$, $V = 284.1823 \text{ Å}^3$) est d'environ 0.015, ce qui donne une valeur de la distance critique estimée à $R_c = 26,28 \text{ Å}$.

On peut réaliser le transfert d'énergie (ET) en utilisant le rayonnement de réabsorption, l'interaction d'échange ou les processus d'interaction électrique multipolaire [90]. Le rayonnement de réabsorption nécessite un large écart entre les spectres d'excitation et d'émission du donneur et de l'accepteur, ce qui est rarement observé [91]. Toutefois, l'interaction d'échange est prédominante uniquement à de courtes distances (environ 5 Å) dans une transition interdite [92], bien inférieure à $26,28 \text{ Å}$ [93]. Cela signifie également qu'un transfert d'énergie non radiatif s'est produit entre les ions Eu^{3+} en raison d'une interaction multipolaire.

Par conséquent, pour identifier le type d'interaction multipolaire entre les ions Eu^{3+} , la théorie de Dexter a été appliquée aux données spectrales d'émission et un graphe a été tracé à partir de l'équation donnée ci-dessous [94]:

$$\frac{I}{x} = K \left[1 + \beta(x^{\frac{\theta}{3}}) \right]^{-1} \quad (\text{III.5})$$

Où x et I représentent respectivement la concentration des ions activateurs et l'intensité d'émission correspondante, K et β sont des constantes. Le paramètre θ indique le type d'interaction entre les ions Eu^{3+} et prend les valeurs 6, 8 et 10, correspondant respectivement aux interactions multipolaires dipôle-dipôle, dipôle-quadripôle et quadripôle-quadripôle et si $\theta \ll 6$ ($\theta \approx 3$), on dit que l'interaction est due à l'interaction d'échange.

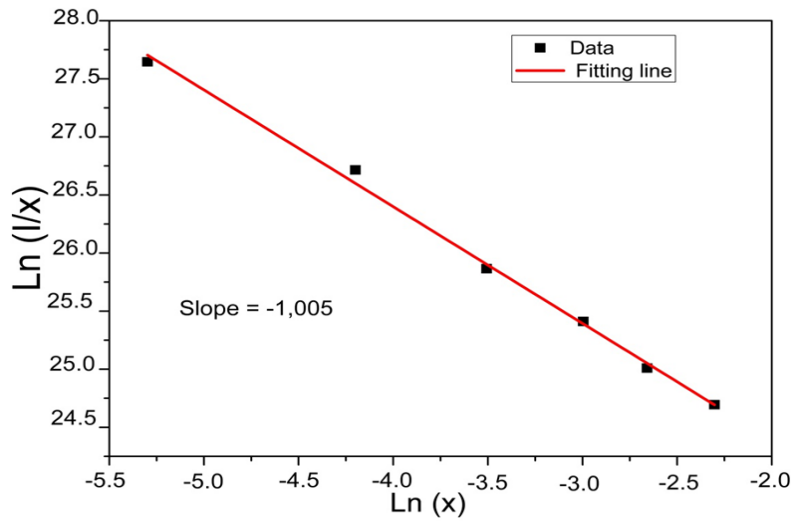


Fig.III.11. La variation de $\log(I/x)$ en fonction de $\log x$ des ions Eu^{3+} .

En traçant le graphe $\log(I/x) = f[\log(x)]$ illustrée dans la figure 11, on obtient une droite de pente -1,01 représentant la valeur de $-\theta/3$. La valeur de θ obtenue est de 3, ce qui correspond aux transitions d'énergie non radiatives entre les ions Eu^{3+} les plus proches. Cette interaction les ions proches voisins (interaction d'échange) est le principal facteur de la concentration de quenching,

le même transfert d'échange trouvé dans les travaux de Ting et al. sur les matériaux $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Eu^{3+} [95].

2.2.3. Temps de déclin

Nous avons représenté le temps de déclin de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ des composés LLuW : $x\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0, 0.5, 1.5, 3, 5, 7$ et 10%) sous une excitation 286 nm . Le temps de montée est très rapide pour les faibles concentrations ($0,5$ et 1.5%) mais devient observable au-delà de 0.015 .

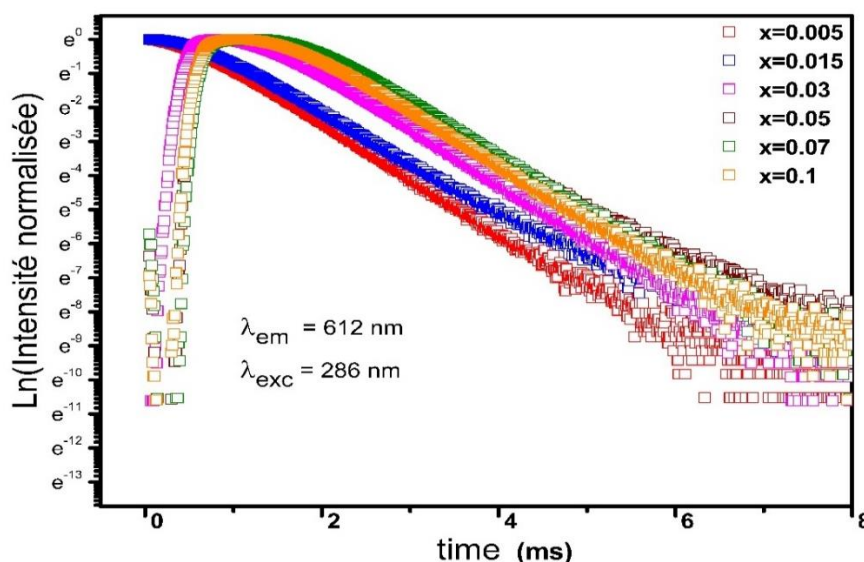


Fig.III.12. Courbes du déclin des composés LLuW : $x\%\text{Eu}^{3+}$.

Les courbes du temps de déclin ont été ajusté en utilisant la relation suivante [96] :

$$I(t) = A e^{\frac{-t}{\tau_r}} + B e^{\frac{-t}{\tau_d}} \quad (\text{III.6})$$

Où $I(t)$ est l'intensité lumineuse, A et B des constantes, τ_r et τ_d les temps de montée et de déclin respectivement. Le tableau 3 présente les différentes valeurs du temps de déclin du niveau spectroscopique $^5\text{D}_0$.

Eu (%)	τ_r (ms)	τ_d (ms)
0.5	-	0.613
1.5	-	0.661
3	0.442	0.605
5	0.545	0.598
7	0.565	0.586
10	0.558	0.588

Tab.III.3. Temps de déclin du niveau 5D_0 .

Les valeurs du temps de déclin τ_d obtenues sont comparables à celles trouvées par Liu et al. [49] et Loiko et al. [97]. En fait, Liu et Loiko ont trouvé un temps $\tau_d = 0.536$ ms pour $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2 : 5\%\text{Eu}^{3+}$ et $\tau_d = 0.68$ ms pour $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2 : 1.5\%\text{Eu}^{3+}$, respectivement.

A partir de la figure III.12, on constate que les courbes de désintégration peuvent être ajustées par une seule fonction exponentielle pour de faibles concentrations (0,5 et 1.5%) et jusqu'à un temps de retard de 1 ms. On remarque qu'en dessous d'un délai de 1 ms, les durées de vie ne varient pas significativement. Au-delà de $x = 1.5\%$ de concentration, dans la gamme de 1 et 2 ms, les courbes d'intensité présentent une forme plate où elle reste pratiquement constante, et au-delà de 2 ms, les courbes de décroissance varient de façon exponentielle. Cette forme exponentielle pourrait être due au fait que le niveau d'énergie 5D_0 se comporte comme un niveau de réservoir d'électrons [98]. On peut supposer que dans cet intervalle de temps, le nombre d'électrons alimentant 5D_0 est pratiquement le même, avec transition radiative. On peut dire que pour une teneur élevée en ions Eu^{3+} , un transfert résonnant non radiatif entre les ions Eu^{3+} peut se produire. Un tel transfert non radiatif résonant permettra une diffusion d'énergie à longue portée entre des ions identiques [99].

Dans la plupart des cas, les intensités mesurées de déclin sont proportionnelles à la quantité d'ions activateurs. Selon le temps de montée obtenu, le nombre d'ions Eu^{3+} excités augmente, et cela, probablement en raison du transfert d'énergie d'un sensibilisateur excité [100].

2.2.4. Effet thermique

En pratique, la stabilité thermique d'un matériau est l'une des caractéristiques les plus importantes pour un phosphore car elle joue un rôle important dans l'utilisation des WLEDs. La figure 12 représente le spectre de photo luminescence pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda = 286 \text{ nm}$ et en fonction de la température du composé LLuW : 7% Eu^{3+} . On peut constater que l'intensité d'émission diminue avec l'augmentation de la température.

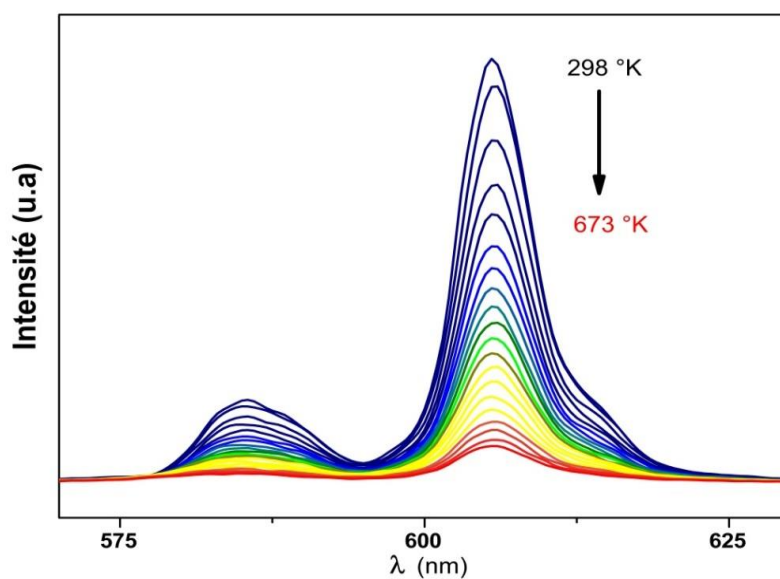


Fig.III.13. Les spectres d'émission du phosphore LLuW : 7% Eu^{3+} en fonction de la température, sous une excitation 286 nm.

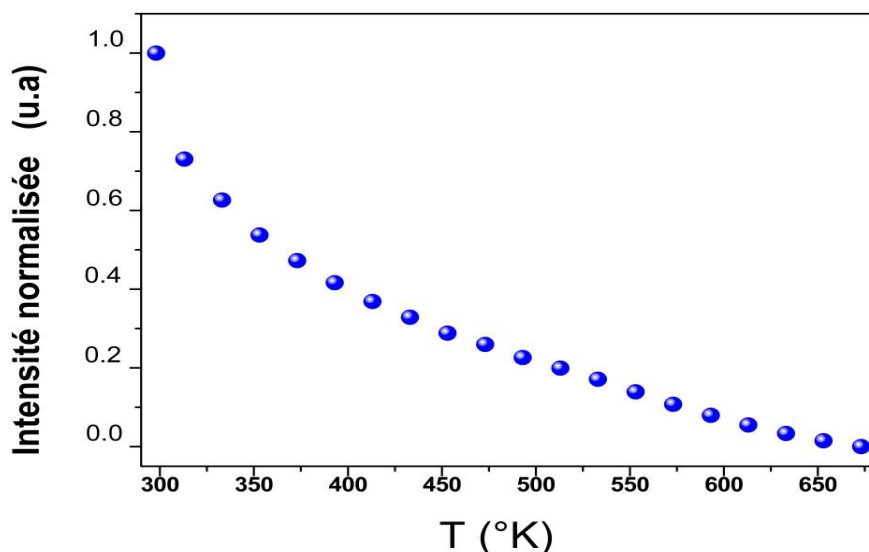


Fig.III.14. La variation de l'intensité d'émission normalisée en fonction de la température.

Sur la figure III.14, on peut distinguer deux parties de l'évolution de l'intensité d'émission en fonction de la température. La première partie s'étend de 298 à 473 K (Fig.III.15-a), tandis que la seconde varie de 473 à 673K (Fig.III.15-b). On peut supposer que le « quenching » de la bande de transfert de charge (CT) entre la matrice hôte et les ions activateurs peut représenter un mécanisme de dépopulation significatif ou prédominant.

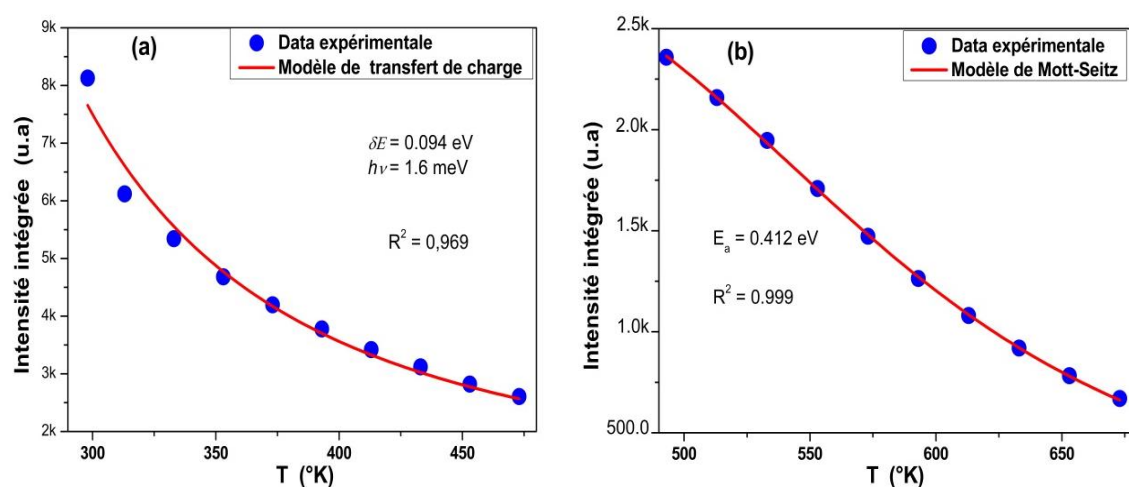


Fig.III.15. L'intensité intégrée en fonction de la température des données expérimentales (points) **(a)** modèle de transfert de charges ; **(b)** modèle de Mott Seitz (ligne solide).

On a constaté sur la figure III.15-a, que de 298 à 473 °K, la courbe peut être correctement ajusté par la fonction suivante [101] :

$$I_{CT}(T) = \frac{I_0}{1 + \sqrt{\frac{A}{\left(\frac{hv}{2k} \coth\left(\frac{hv}{2k_B T}\right)\right)}} \exp\left(-\frac{2\delta E}{hv} \tanh\left(\frac{hv}{2k_B T}\right)\right)} \quad (\text{III.7})$$

Où I et I_0 sont les intensités d'émission à des températures T et 0 K, respectivement, A est une constante et k_B est une constante de Boltzmann. δE correspond à l'énergie de l'intersection entre les paraboles qui représentent l'état de transfert de charge et l'état 5D_0 dans le diagramme de coordonnées de configuration, et hv correspond à l'énergie moyenne de tous les modes vibrationnels.

Dans la deuxième partie, de 493 K à 673 °K, les électrons situés en bas de l'état excité se stabilisent thermiquement avec des températures croissantes jusqu'au croisement des états excités et fondamentales, puis se détendent de manière non radiative jusqu'à l'état fondamental. La trempe thermique est connue sous le nom de "trempe énergétique" [102]. La deuxième plage (figure III.15-b) a été fittée en utilisant l'équation suivante pour calculer l'énergie d'activation E_a lors du processus de trempe thermique :

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + B * e^{-\frac{E_a}{kT}}} \quad (\text{III.8})$$

Où B est une constante.

Pour les modèles de transfert de charge et Mott-Seitz, les résultats obtenus indiquent respectivement les valeurs des énergies de 0,094 eV et 0,412 eV. En comparaison, nous avons comparé ces valeurs d'énergie avec d'autres matériaux tels que : $\text{Sr}_3\text{LaTa}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (0.42 eV) [36],

$\text{KEu}(\text{WO}_4)_2$ (0.218 eV) [37] $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (0.22 eV) [105] et $\text{K}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4:\text{Eu}^{3+}$ (0.43 eV) [106].

En générale, le processus de croisement est responsable de la trempe thermique de luminescence des phosphores activés par Eu^{3+} à haute température [107–109].

Nous avons représenté le schéma de coordonnées de configuration du processus de croisement de l'état excité $^5\text{D}_0$ à l'état CTB (voir figure III.16).

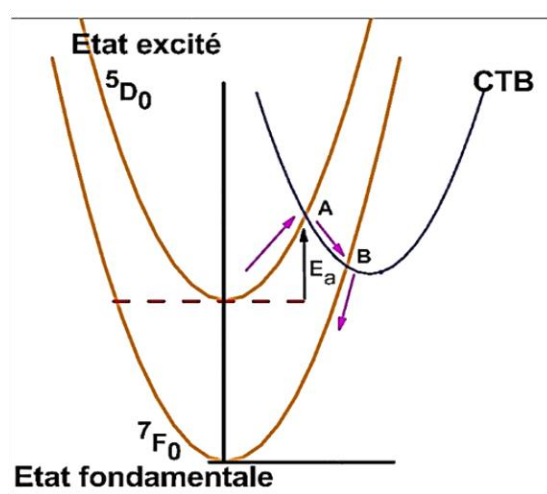


Fig.III.16. Le schéma de coordonnées de configuration illustrant le parcours thermique de quenching à haute température pour Eu^{3+} .

On décrit le chemin de l'électron du niveau $^5\text{D}_0$ vers l'état fondamentale $^7\text{F}_0$ comme suit : l'électron dans l'état $^5\text{D}_0$ peut être activé thermiquement et se déplacer vers la CTB au point de l'intersection A, puis se détendre vers un autre point d'intersection B (l'état CTB et l'état $^7\text{F}_0$), pour finalement descendre vers l'état fondamentale de l'ion Eu^{3+} . La localisation du CTB joue un rôle crucial dans la valeur de E_a , et une localisation plus élevée du CTB peut entraîner une augmentation de l'énergie d'activation E_a [109].

2.2.5. Paramètres de Judd-Ofelt

Nous avons calculé les différents paramètres de J-O tels que les constantes $\Omega_2 = 5.26 \times 10^{-20}$ et $\Omega_4 = 1.04 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, la probabilité de transition radiative $A_r = 472.57 \text{ s}^{-1}$, la durée de vie $\tau_{rad} = 0.661 \text{ ms}$, le rapport de branchement $\beta_r = 0.73$, la probabilité de transition totale $A_T = 1512.86 \text{ s}^{-1}$, la probabilité de transition non radiative $A_{nr} = 1040.29 \text{ s}^{-1}$, le rapport d'asymétrie $R = 4.35$ et l'efficacité quantique $\eta = 31.24\%$.

Les paramètres Ω_2 et Ω_4 , le rapport asymétrique R et le rapport de branchement β_r ont été comparés à d'autres paramètres de la matrice hôte (tableau 4).

Composés	paramètres J-O				
	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	R	β_r	Références
LiLu(WO ₄) ₂ : 0.015 Eu ³⁺	5.26	1.04	4.35	0.730	Nos résultats
NaLu(WO ₄) ₂ : 0.30 Eu ³⁺	6.93	2.05	/	0.736	[110]
KLa(WO ₄) ₂ : 0.40 Eu ³⁺	6.84	0.96	7.87	0.764	[111]

Tab.III.4. tableau comparatif de quelques paramètres (Ω_2 , Ω_4 , R et β_r).

2.2.6. Chromaticité

Dans le but d'évaluer la phosphorescence de nos composés, nous avons déterminé leurs coordonnées (X, Y) sur le diagramme de chromaticité tel que arrêté par la commission internationale de l'éclairage (CIE). Pour calculer ces coordonnées, nous avons utilisé le spectre d'émission des échantillons LLaW : x%Eu³⁺ sous excitation de 286 nm. Les coordonnées (X, Y)

ont été calculées pour toutes les fractions molaires de Eu^{3+} ($x = 0.5\%$ à $x = 10\%$), et ont permis de les situer dans la zone rouge du diagramme de chromaticité (figure III.17). On a constaté que ces coordonnées se trouvent dans la zone standard de la couleur rouge telle que définie par la CIE ($X = 0,640$, $Y = 0,330$) [112].

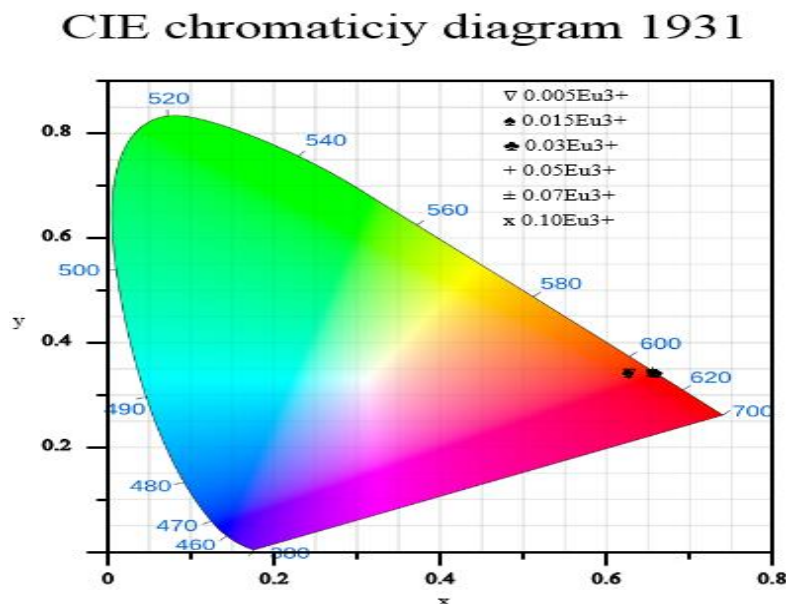


Fig.III.17. Diagramme de chromaticité CIE des phosphores LLaW : $x\%\text{Eu}^{3+}$.

On peut estimer la pureté de la lumière rouge provenant des LLaW : $x\%\text{Eu}^{3+}$, on utilise la formule suivante [113]:

$$\text{Pureté de couleur} = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}} \times 100\% \quad (\text{III.9})$$

Où (x, y) , (x_d, y_d) et (x_i, y_i) désignent les coordonnées de chromaticité pour la lumière globale produite par le phosphore, de la longueur d'onde dominante 612 nm (0.672, 0.328) et de la lumière standard blanche (0.333, 0.333), respectivement [114].

Eu ³⁺ (at%)	x	y	PC (%)	Réf. (x, y)	PC (%)
0.5	0.628	0.340	87,02	(0.624, 0.370) (0.656, 0.334) (0.656, 0.343)	85.29 [115] 95.28 [116] 95.83 [117]
1.5	0.627	0.342	86,74		
3.0	0.657	0.342	95,59		
5.0	0.656	0.343	95,31		
7.0	0.657	0.342	95,59		
10.0	0.657	0.343	95,60		

Tab.III.5. Les coordonnées de couleur pour LLuW : x%Eu³⁺.

Du tableau III.5, on ne constate que les coordonnées CIE 1931 ; pour une concentration optimale de 1.5%Eu³⁺ ; sont proches de celle trouvées dans la littérature pour des concentrations optimales aussi. Tandis que la pureté de couleur est de degré moins par rapport aux valeurs de la littérature.

En résumé, tous les composés synthétisés LLuW dopés Eu³⁺ démontrent des propriétés de luminescence intéressante et peuvent être des phosphores rouges prometteurs.

PARTIE II

LiLu(WO₄)₂ dopé Tb³⁺

1. Propriétés structurale

1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons LLaW : $x\%Tb^{3+}$ ($x = 0, 0.5, 1.5, 3, 5, 7$ et 10) sont représentés sur la figure 17 et les pics obtenus correspondent à la carte JCPDS n° : 26-1839, ce qui indique que les poudres synthétisées sont monophasées identique à la structure cristalline indiquée sur la fiche JCPDS de référence. La structure cristalline du matériau LLaW est monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$ [60,61]. Les échantillons synthétisés LLaW : $x\%Tb^{3+}$ (pour $0 \leq x \leq 0,10$) ne montrent pas la présence de phases secondaires sur le spectre de rayons X. En raison de la taille des rayons ioniques des ions Tb^{3+} (0,923 Å, CN = 6) et Lu^{3+} (0,861 Å, CN = 6) on constate que l'ion Tb^{3+} peut se substituer à l'ion Lu^{3+} et former une solution solide homogène.

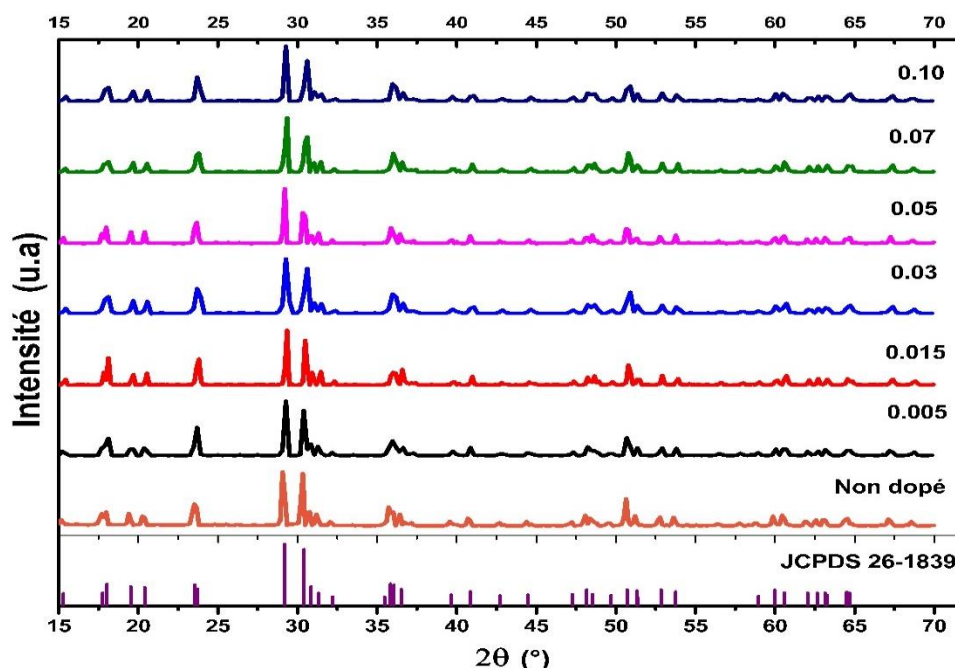
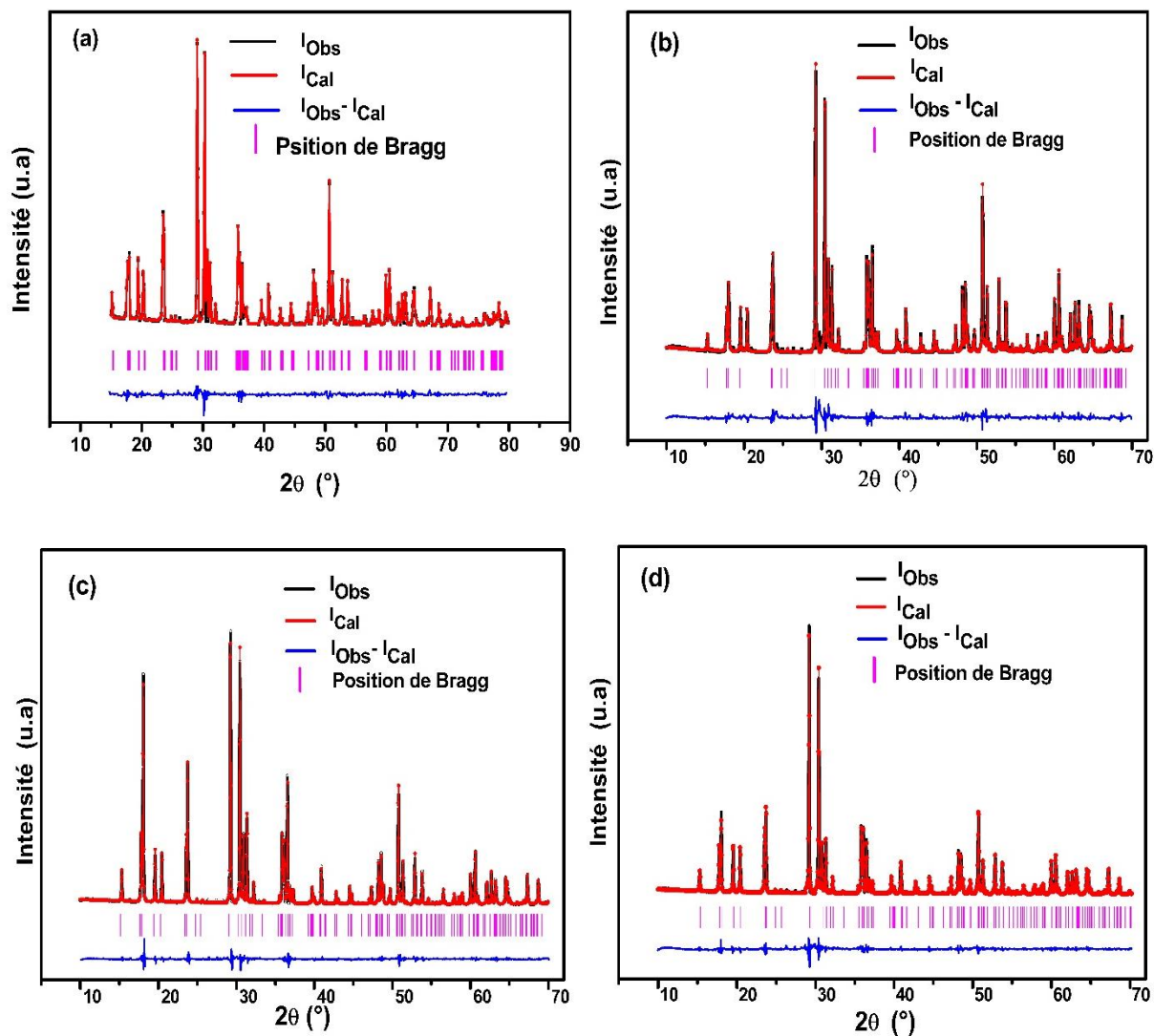


Fig.III.18. Spectres de diffraction des rayons X des poudres LLaW : $x\%Tb^{3+}$.

Les tailles des grains ont été calculées au moyen des méthodes de Scherrer et de Williamson-Hall et ont donné respectivement des valeurs de 50 – 96 nm et 27 – 86 nm, Nous avons ainsi pu évaluer les micros contraintes entre 0.3×10^{-3} – 1.5×10^{-3} .



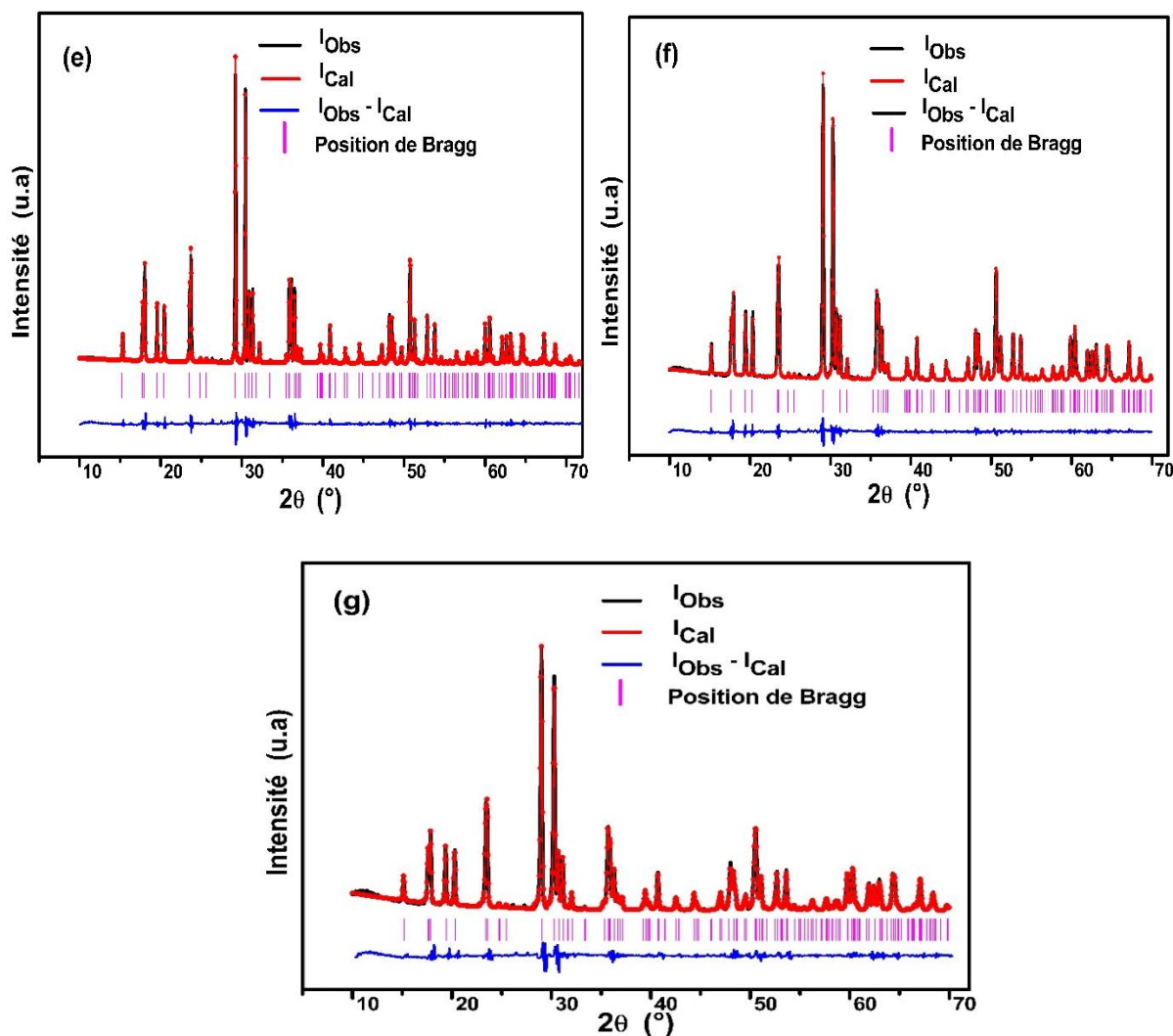


Fig.III.19. Affinement Rietveld du composé LLuW : $x\%Tb^{3+}$.

(a) $x = 0$, (b) $x = 0.5$, (c) $x = 1.5$, (d) $x = 3$, (e) $x = 5$, (f) $x = 7$, (g) $x = 10$.

On a effectué l'affinement Rietveld du composé LLuW dopé Tb^{3+} (figure 19 a-g) en utilisant le logiciel HighScore Plus. Les valeurs d'intensité observées et calculées sont très proches, ce qui démontre que les poudres synthétisées sont très pures et monophasées. Il est possible d'utiliser les facteurs de fiabilité pour évaluer la qualité de l'affinement présenté dans le tableau 6, qui sont tous adéquats.

Tb ³⁺ (at. %)	R _{exp} (%)	R _p (%)	R _{wp} (%)	χ ²
0	3.74	5.89	7.95	4.51
0.5	3.59	7.99	11.04	9.46
1.5	2.67	6.13	7.65	8.21
3	3.08	6.28	8.07	6.88
5	3.06	5.71	7.20	5.52
7	3.70	5.32	6.61	3.19
10	4.18	6.44	8.16	3.81

Tab.III.6. Les différents paramètres d'affinement des composés LLuW : x%Tb³⁺.

Les paramètres de maille des composés ont été affinés à partir de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. Ces paramètres de maille sont représentés sur la figure III.20.

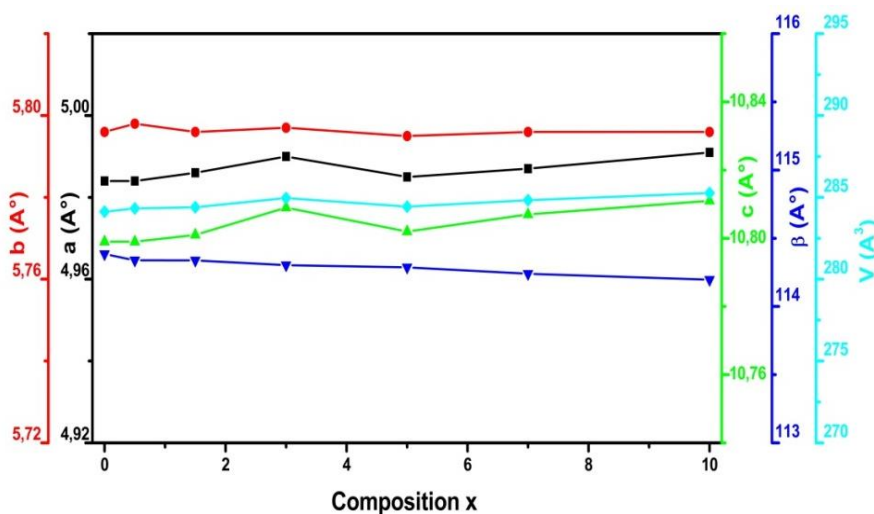


Fig.III.20. L'affinement des paramètres de maille des poudres LLuW : x%Tb³⁺.

On remarque que l'ajout des ions Tb³⁺ n'influe plus sur la matrice hôte LLuW, ce qui est confirmé par les résultats des rayons X précédemment.

1.2. Spectroscopie Raman

Nous avons enregistré, à température ambiante et à une pression atmosphérique, les spectres raman du composé LLaW : $x\%Tb^{3+}$ sous une longueur d'onde d'excitation 633 nm (figure III.21). Le composé inorganique LLaW, qui contient des unités WO_6 distordues, présente des bandes spectrales relativement étroites, comme le montre la figure III.21. La largeur à mi-hauteur (FWHM) des deux pics les plus intenses, situés respectivement à 78 et 915 cm^{-1} , est de 11,11 et 11,14 cm^{-1} . Il est également à noter que tous les modes observés dans les composés synthétisés sont confirmés par des travaux précédents [6,7]. La bande autour de 915 cm^{-1} correspond au mode d'étirement symétrique (ν_1) des ions WO_4^{2-} .

Les pics situés entre 78 - 209 cm^{-1} sont attribués au mouvement de translation du Li^+ et Lu^{3+} ainsi qu'aux vibrations de l'octaèdre WO_6 . Les modes de vibration de déformation asymétrique ν_s (WO_4^{2-}) sont comprises entre 782 et 809 cm^{-1} [65,118]. De plus, les bandes identifiées à 374 cm^{-1} et 425 cm^{-1} correspondent respectivement à des vibrations de flexion (bending) symétriques (WO_6) et asymétriques ($WOOW$) [119].

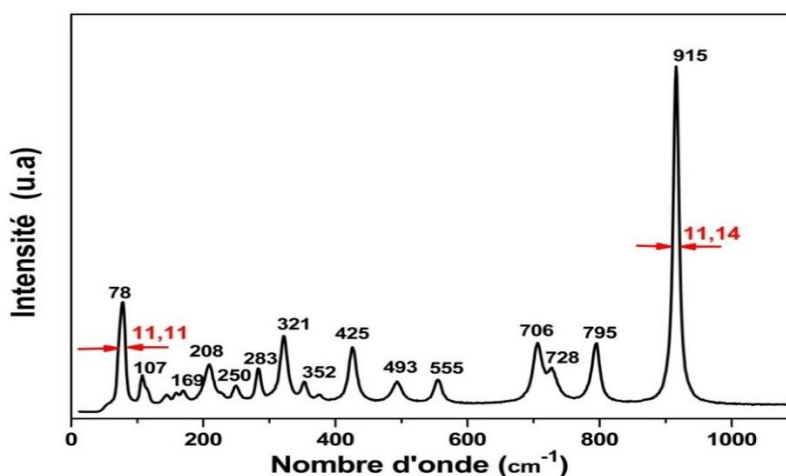


Fig.III.21. Spectre Raman du composé LLaW : 7% Tb^{3+} .

LLuW : 7%Tb ³⁺	LiYbW [1,66]	Modes de vibrations [67,68]
/	/	Stretching mode ν_1
915	915	
/	840	
795	795	
/	764	
/	/	
728	724	
706	708	
555	556	
/	526	
493	494	
425	427	Bending mode
374	376	
352	352	Vibrations externes de Li ⁺
321	321	
/	301	
283	285	
250	253	
/	/	
144	/	Vibrations externes de Lu ³⁺
/	127	
/	115	
107	108	
78	79	

Tab.III.7. Les énergies de vibration Raman.

Du tableau 7, on peut dire que les mêmes modes de vibrations enregistrés sont apparus précédemment dans les composés LLuW : x%Eu³⁺. Ceci confirme que l'ajout des ions terres rares n'a pas influé sur la matrice mère LLuW.

2. Propriétés optiques

2.1 Spectroscopie d'absorption

La figure III.22 illustre les spectres de la réflexion diffuse des composés LLuW non dopé et dopés par les ions terbium. On remarque deux pics d'absorption très faibles à 377 et 486 nm, ce qui est

caractéristique des transitions $4f - 4f$ de l'ion Tb^{3+} . De plus, le rayon d'absorption est déplacé vers les grandes énergies avec une augmentation de la concentration des ions Tb^{3+} .

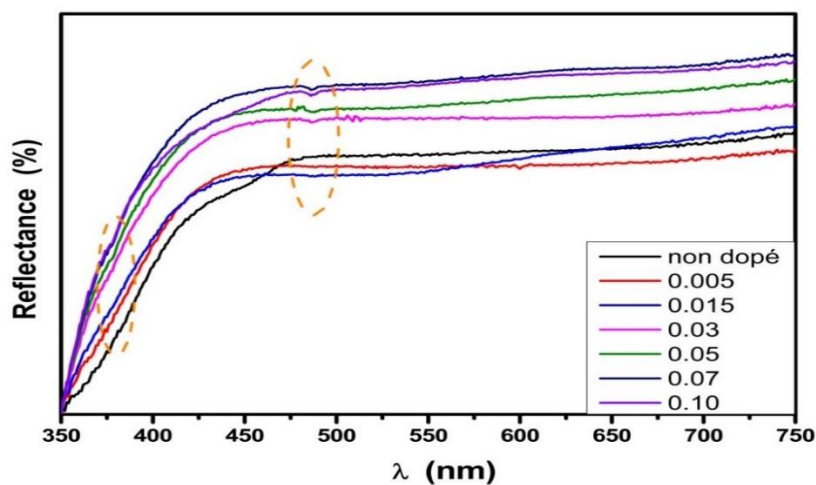


Fig.III.22. Spectres de réflexion diffuse des poudres LLaW : xTb^{3+} .

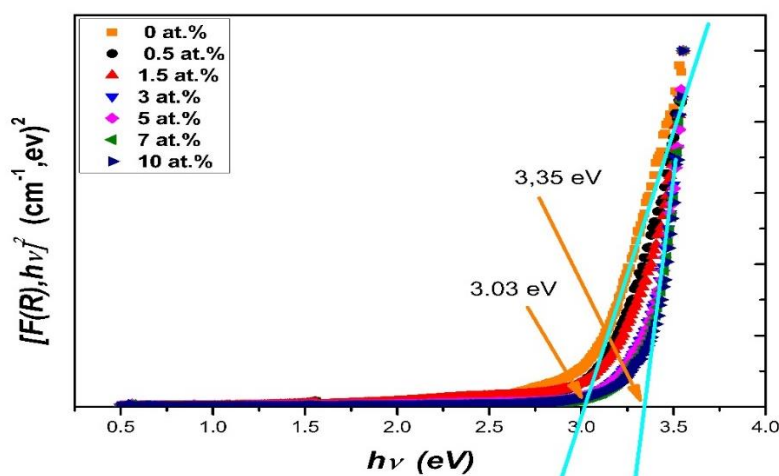


Fig.III.23. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photon.

Sur la figure III.23, nous avons représenté les courbes de $(F(R) * h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. Ces courbes permettent d'évaluer la bande interdite de nos matériaux dont les valeurs varient de 3 à 3.35 eV en fonction de la fraction molaire de Tb^{3+} . Nous avons constaté que l'augmentation des concentrations du dopant provoque l'élargissement de la bande interdite

En utilisant l'équation (III.3), on a pu calculer l'indice de réfraction pour les composés LLuW : $x\%Tb^{3+}$. Ces valeurs sont entre 1.97 et 2.03.

2.2. Spectroscopie de photoluminescence

2.2.1. Spectres d'excitation

Nous avons enregistré les spectres d'excitation des composés LLuW : xTb^{3+} pour une longueur d'onde d'émission de 550 nm comme indiqué sur la figure III.24. Le spectre présente des pics d'excitation dans un intervalle de longueur d'onde allant de 200 à 500 et indexés comme le montre la figure III.23. Nous pouvons lier le transfert de charge (CT) de W-O à la présence de la bande d'excitation entre 200 – 350 nm. En augmentant la concentration en ions Tb^{3+} , les intensités de la bande CT W-O et des pics de transitions $f-f$ de Tb^{3+} s'accroissent. L'apparition de forte intensité de la bande CT confirme le transfert d'énergie des groupes WO_4^{2-} vers les ions Tb^{3+} dans tous les composés [120]. Lorsque les ions Tb^{3+} se substituent aux ions Lu^{3+} dans la matrice hôte à hauteur de $x = 0.07$, l'intensité de l'excitation atteint sa valeur maximum [121]. Nous avons indexé les pics situés respectivement aux longueurs d'ondes 377 nm, 459 nm et 489 nm aux transitions $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$, $^7F_3 \rightarrow ^5D_3$ et $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ [122–124]. La bande d'excitation la plus intense se situe autour de la longueur d'onde de 489 nm.

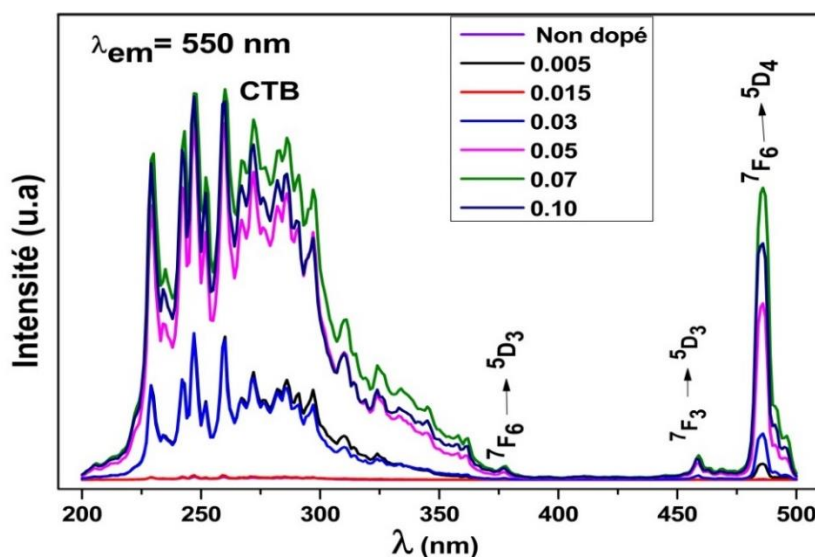
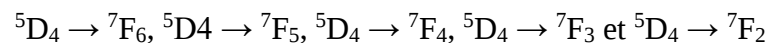


Fig.III.24. Spectre d'excitation des poudres LLaW : x%Tb³⁺.

2.2.2. Spectres d'émission

Nous avons enregistré sur la figure III.25, à température ambiante, les spectres d'émission de 300 à 750 nm de nos composés sous une excitation de longueur d'onde 260 nm. On peut observer cinq transitions d'émission indexées comme suit :



Ces transitions sont situées autour des longueurs d'ondes respectives : 486, 550, 583, 618 et 656 nm [125,126]. Les intensités des spectres d'émission croissent avec l'augmentation de la concentration d'ions Tb³⁺ jusqu'à 7 at.%, et décroît pour x = %10 (figure III.25 en insertion). On peut affirmer que pour la concentration de 7% en ion Tb³⁺ l'intensité émise atteint sa valeur maximale. Cette valeur de la fraction molaire prévoit l'effet du quenching pour des valeurs de fractions molaires supérieures [127].

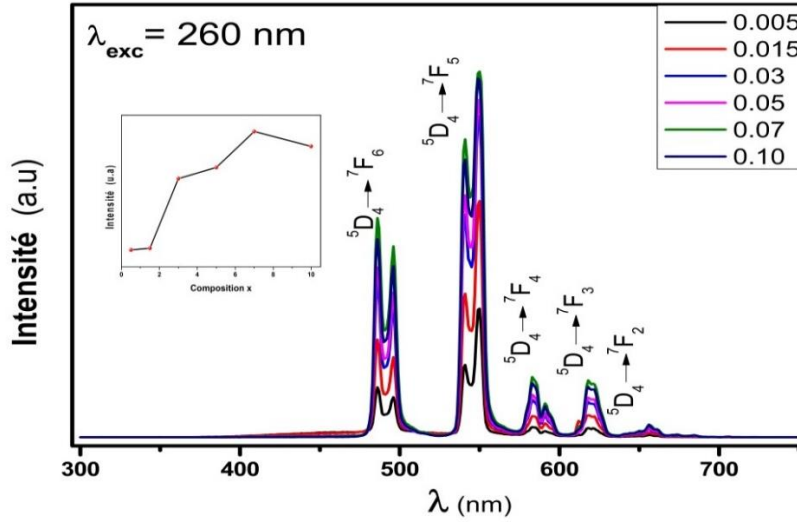


Fig.III.25. Spectre d'émission des poudres LLaW : $x\text{Tb}^{3+}$ (en insertion : l'intensité intégrée en fonction de la concentration x).

Parmi toutes les bandes d'émission, la transition d'émission verte de 550 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) est reconnue pour son intensité, provenant de la transition par dipôle électrique forcé. Cela permet que les ions Tb^{3+} occupent un site exempt de centre d'inversion [128].

En calculant le rapport d'asymétrie R qui est défini par le rapport entre l'aire sous le pic d'intensité I_2 de la transition dipôle électrique $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ située autour de 550 nm et l'aire sous le pic d'intensité I_1 de la transition dipôle magnétique $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ située autour de 486 nm (figure III.26), et il est donné comme suit [129] :

$$R = \frac{I_2}{I_1} \quad (\text{III.10})$$

Où R est le rapport d'asymétrie, I_2 est l'intensité de la transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ et I_1 est l'intensité de la transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$.

On peut évaluer la symétrie de l'ion Tb^{3+} en utilisant ce rapport, et il est évident à partir des spectres d'émission que ce rapport est supérieur à l'unité, ce qui indique clairement que l'ion Tb^{3+} se trouve dans un environnement sans centre d'inversion ou dans les sites non Centro symétriques de la

matrice tungstate. Il s'agit de la transition dipôle magnétique $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ qui n'est pas sensible à l'environnement externe des sites luminescents, tandis que la transition dipôle électrique $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ est sensible à l'environnement externe selon la théorie de Judd-Ofelt [130]. L'utilisation de notre composé hôte de symétrie de non-centro symétrique est permet d'obtenir une émission verte à bande étroite avec une intensité élevée autour de 550 nm.

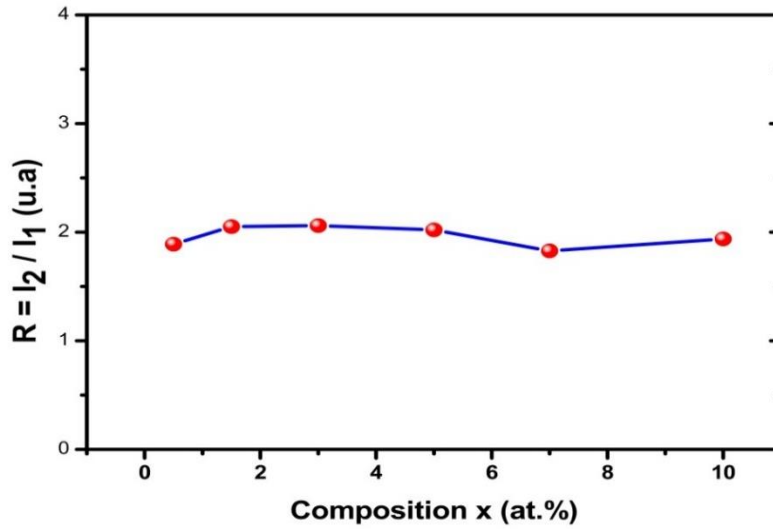


Fig.III.26. Variation du facteur R.

Les valeurs de R calculées dépassent l'unité quel que soit la concentration en ion Tb^{3+} .

Nous avons évalué la distance critique R_c entre les ions de dopants dans le but d'optimiser le transfert d'énergie en utilisant l'équation III.4 du modèle de Blasse [88]. La valeur de R_c obtenue ici est égale à 15.72 Å. Puisque la distance critique est supérieure à 5 Å (distance minimale entre deux ions Tb^{3+}) [131], on peut supposer que le transfert d'énergie entre les ions Tb^{3+} est due à une interaction multipolaire plutôt qu'à une interaction d'échange.

En général, une augmentation de la concentration de dopage des ions Tb^{3+} conduit à une diminution de la distance entre les ions Tb^{3+} et vice versa. La probabilité de transfert d'énergie est inversement liée à la distance entre les ions activateurs (Tb^{3+}). Selon le modèle de Dexter [132,133], on calcule

le type d'interaction entre les ions activateurs dans la matrice hôte LLaW en utilisant l'équation (III.5) citée précédemment.

En traçant le graphe $\ln(I/x)$ en fonction de $\ln(x)$ (figure III.27), on trouve une droite de pente -0.49 représentant la valeur de $-\theta/3$. La valeur de θ obtenue est de 1.47, donc proche de la valeur 3, ce qui correspond aux transitions d'énergie non radiatives entre les ions Tb^{3+} les plus proches.

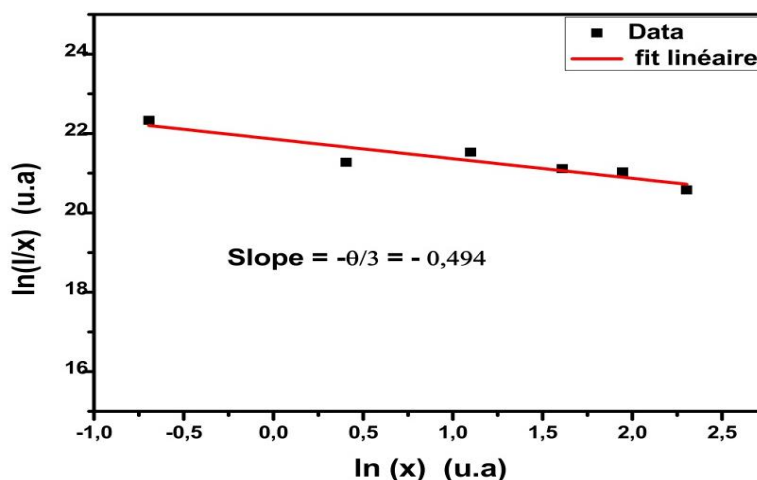


Fig.III.27. Le fit linéaire de $\log(I/x)$ en fonction de $\log x$ des ions Tb^{3+} .

2.2.3. Temps de déclin

Nous avons illustré sur La figure III.28 le temps de déclin de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ des composés LLaW : $x\%Tb^{3+}$ ($x = 0.5, 1.5, 3, 5, 7$ et 10 at. %) sous une excitation de 260 nm. La courbe de décroissance est parfaitement ajustée par l'exponentielle suivante :

$$I(t) = A_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} \quad (III.11)$$

Où $I(t)$ est l'intensité lumineuse, A_1 le paramètre d'ajustement et τ est la durée de vie.

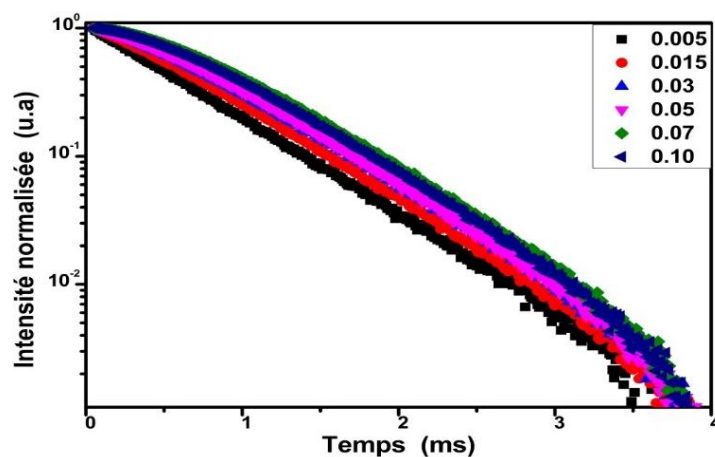


Fig.III.28. Courbes du déclin des composés LLaW : $x\text{Tb}^{3+}$.

Nous avons enregistré les valeurs du temps de déclin en fonction de la concentration comme indiqué sur la figure III.29. Nous avons remarqué une augmentation de sa valeur de 0.597 ms à 0.969 ms pour une variation de la concentration de 0.5 at% à 7 at%, puis une diminution de sa valeur à 0.908 ms pour la concentration 10 at%

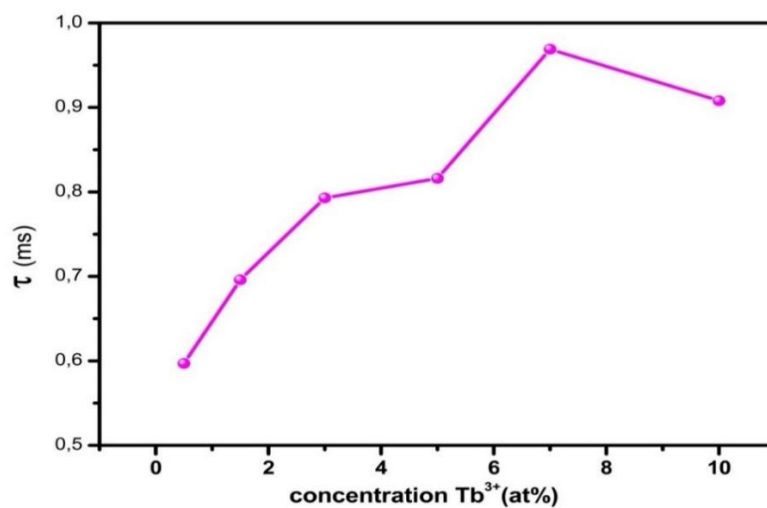


Fig.III.29. variation du temps de déclin.

Ces valeurs du temps de déclin sont proches de celles rapportées dans la littérature, Wang et al ont trouvé 0.583 ms pour $\text{NaTb}(\text{WO}_4)_2$ [121], 0.976 ms pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : 17\% \text{Tb}^{3+}$ [120], 0.59 ms pour $\text{La}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81} : 4\% \text{Tb}^{3+}$ [134].

Les valeurs obtenues suggèrent que le composé $\text{LLuW} : 7\% \text{Tb}^{3+}$ peut être candidat potentiel pour des applications d'écrans d'affichage [81].

2.2.4. Chromaticité

Dans le but d'évaluer la phosphorescence de nos composés, nous avons déterminé leurs coordonnées (X, Y) sur le diagramme de chromaticité tel que arrêté par la commission internationale de l'éclairage (CIE). Pour calculer ces coordonnées, nous avons utilisé le spectre d'émission des échantillons $\text{LLuW} : x\% \text{Tb}^{3+}$ sous excitation de 260 nm. Les coordonnées (X, Y) ont été calculées pour toutes les fractions molaires de Tb^{3+} ($x = 0.005$ à $x = 0.10$), et ont permis de les situer dans la zone verte du diagramme de chromaticité (figure III.30). On a constaté que ces coordonnées se trouvent dans la zone standard de la couleur verte telle que définie par la CIE ($X = 0.30$, $Y = 0.60$) [112].

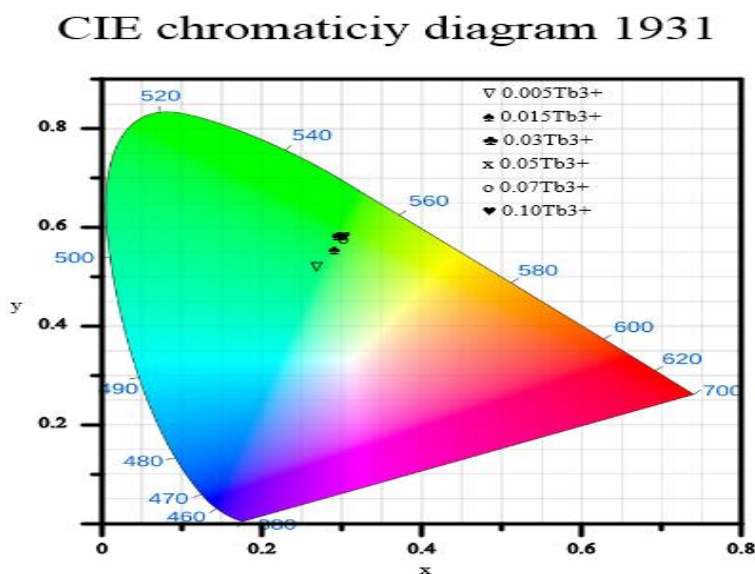


Fig.III.30. Diagramme de chromaticité CIE des composés $\text{LLuW} : x\% \text{Tb}^{3+}$.

Le tableau 8 présente les coordonnées CIE et la pureté de couleur pour chaque concentration en Tb^{3+} dans la matrice LLuW. On voit que, les coordonnées de couleur CIE des composés LLW : $x\%Tb^{3+}$ ($0.5 \leq x \leq 10$) ont été déterminées dans la zone verte (figure III.30), ne changeant pas en fonction de la variation de la concentration des dopants Tb^{3+} . Ces résultats obtenus sont proches de celles trouvées dans la littérature [135,136]. Du tableau III.8, on voit que la pureté de couleur est de 67.93% pour la concentration optimale $0.07Tb^{3+}$. Cette dernière est plus élevée par rapport à celle trouvée par Ghubish et al. [137].

Tb^{3+} (at%)	X	Y	(PC) (%)	(X, Y)	PC (%)
0.5	0.268	0.519	54.67	(0.262, 0.598)	56 [137]
1.5	0.291	0.554	62.41		
3	0.295	0.583	70.16		
5	0.297	0.583	70.08	(0.301, 0.538)	77.12 [138]
7	0.303	0.576	67.93		
10	0.302	0.582	69.61		

Tab.III.8. Les coordonnées de couleur pour LLuW : $x\%Tb^{3+}$.

On constate que les matériaux LLuW : xTb^{3+} peuvent servir comme source de lumière verte dans les applications potentielles.

PARTIE III

LiLu(WO₄)₂ dopé Tm³⁺

1. Propriétés structurales

1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres DRX des poudres $\text{LiLu}_{1-x}(\text{WO}_4)_2 : x\text{Tm}^{3+}$ (LLuW : $x\text{Tm}^{3+}$) synthétisées sont présentés dans la figure III.31 (avec $x = 0 ; 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 ; 7$ et 10). Tous les spectres DRX enregistrés révèlent formation de la phase pure du double tungstate LLuW, puisque tous les pics sont bien synchronisés avec les données de la carte ICSD (N°26-1839). Les doubles tungstates de lithium lutécium (LLuW) cristallisent dans une structure monoclinique avec un groupe d'espace $P2/n$ (N°13) dont les paramètres de maille sont : $a = 4,986 \text{ \AA}$, $b = 5,793 \text{ \AA}$, $c = 10,7968 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 114,337^\circ$ et un volume $V = 284,14 \text{ \AA}^3$ [60,61].

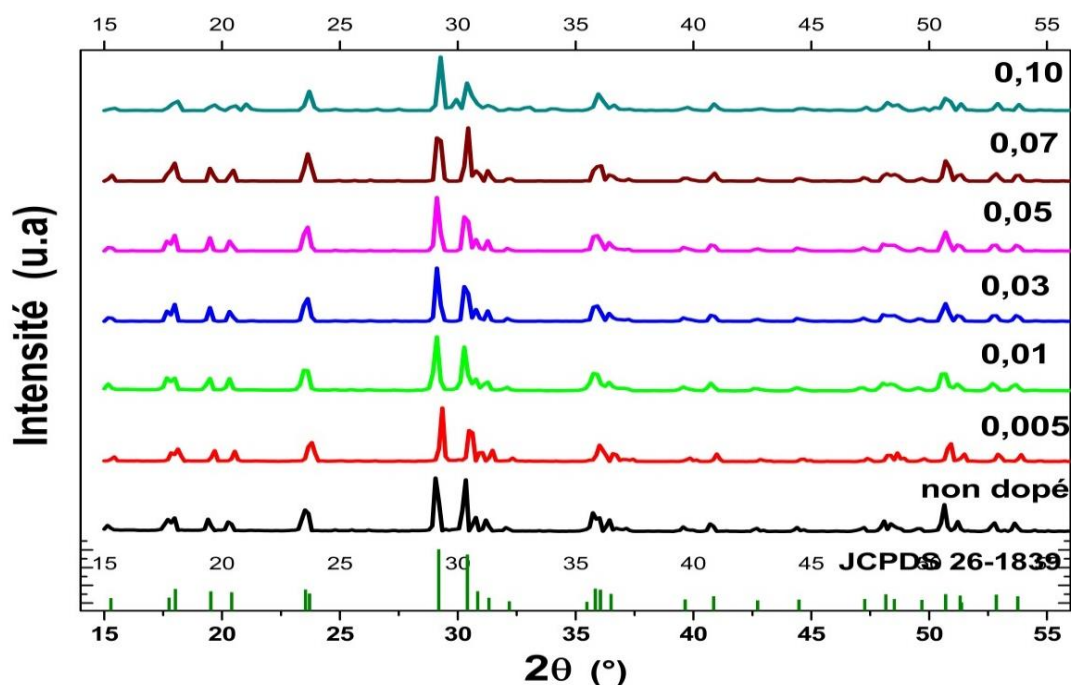


Fig.III.31. Diffratogrammes des poudres de LLuW : $x\%\text{Tm}^{3+}$.

Le dopage de la matrice LLuW par les ions Tm^{3+} est la formation d'une solution solide en l'absence totale de phases secondaires. En outre, les rayons ioniques et l'état de valence des cations Lu^{3+} ($r = 0,861 \text{ \AA}$, coordinence = 6) et Tm^{3+} ($r = 0,880 \text{ \AA}$, coordinence = 6) rendent plus facile la

substitution de l'ion Lu^{3+} par l'ion Tm^{3+} pour former un composé inorganique monophasé. Cette hypothèse est confirmée par la diffraction X en comparant les spectres expérimentaux de ce travail avec les fiches JCPDS de référence [61–63].

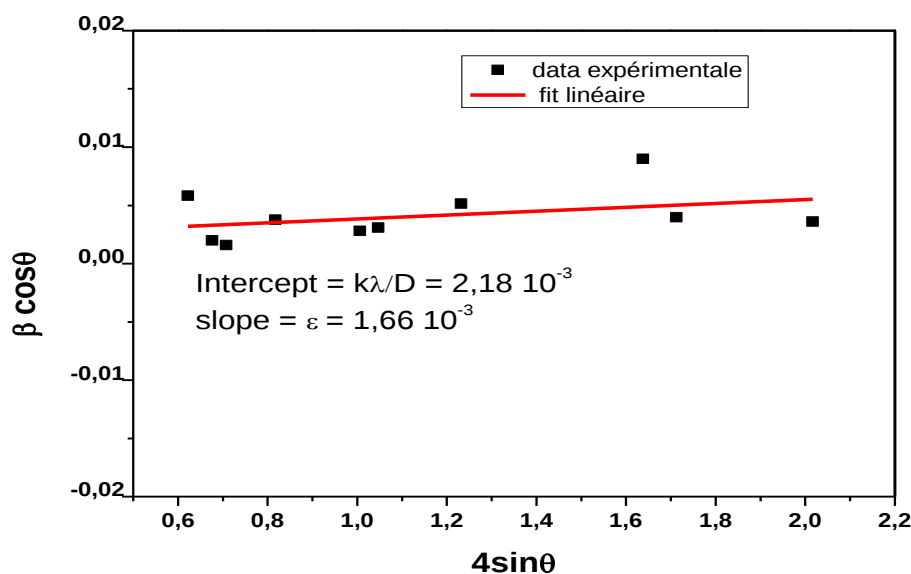


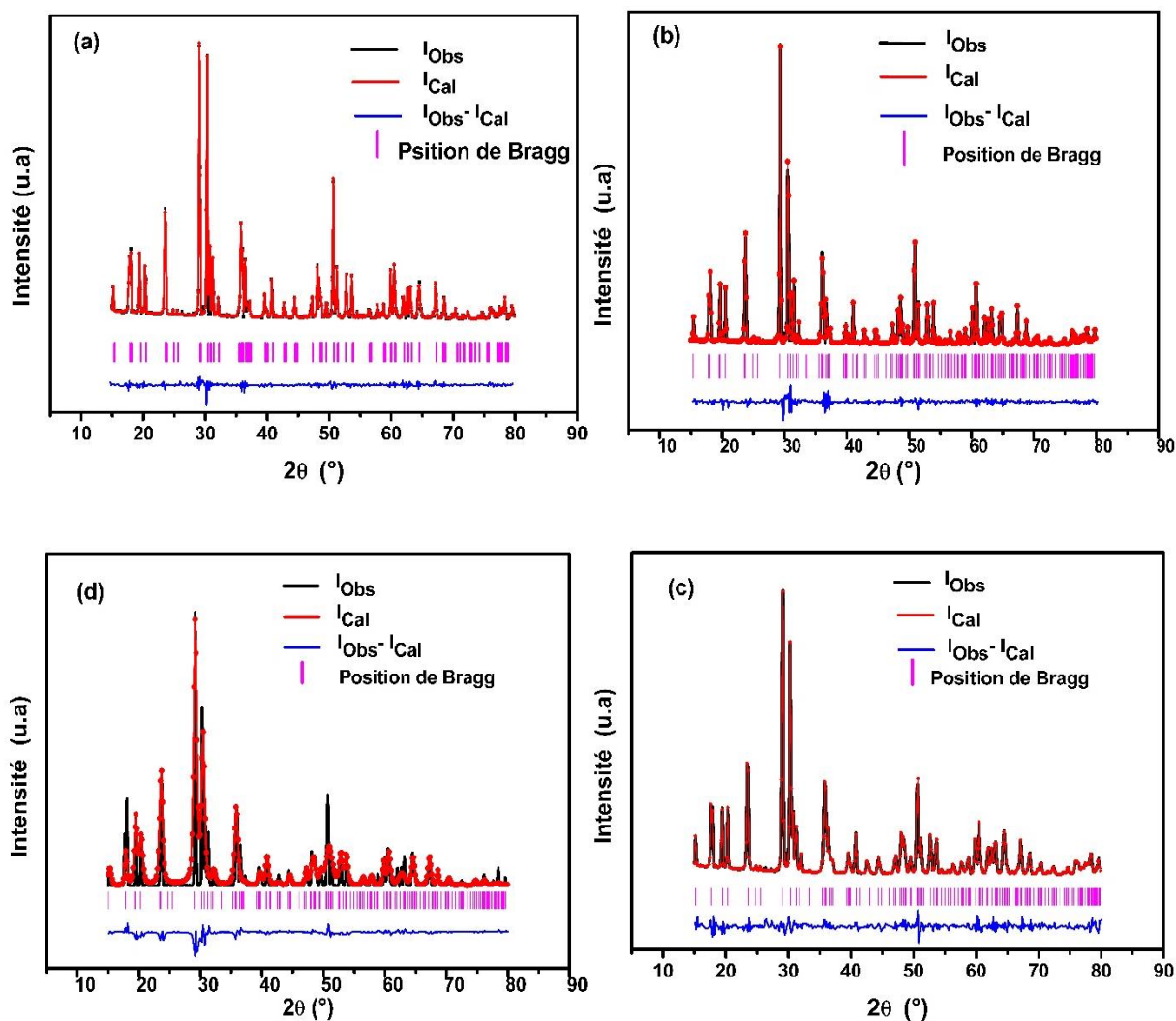
Fig.III.32. Le tracé du Williamson-Hall pour le composé LLuW : 3% Tm^{3+} .

Nous avons estimé les tailles moyennes des cristallites de nos composés par l'application des relations de Scherrer et Williamson-Hall. Ces calculs ont donné respectivement des tailles allant de 42 à 81 nm et de 27 à 359 nm. La deuxième relation a aussi permis d'évaluer les déformations structurales allant de $0,02 \cdot 10^{-3}$ à $1,66 \cdot 10^{-3}$.

Nous avons utilisé le code de calcul FullProf et le programme d'analyse structurale WinPLOT-2006 pour l'affinage des paramètres cristallins de nos échantillons LLuW : x% Tm^{3+} . Les calculs d'affinage sont basés sur le modèle de Rietveld pour optimiser les facteurs d'accord de structure (R_B et R_F) et les facteurs de profils (R_P , R_{WP} , R_{exp} et χ^2).

Les résultats de l'affinement de ces structures sont présentés sur les figures III.33 (a, b, c, d, e, f, g). Les profils observés (expérimentaux) et calculés (théoriques) ont été précisément ajustés dans

le graphe d'affinement. Les résultats montrent une bonne cohérence entre les profils observés et calculés. Les paramètres d'affinement (R_{wp} , R_p , R_{exp} et χ^2) sont résumés dans le tableau III.9. Les valeurs calculées des facteurs de profils indiquent la formation réussie de la phase du composé synthétisé et affichent aussi une bonne qualité d'affinement (R_{wp} , R_p , $R_{exp} < 10\%$ et $\chi^2 < 8$) [64,139].



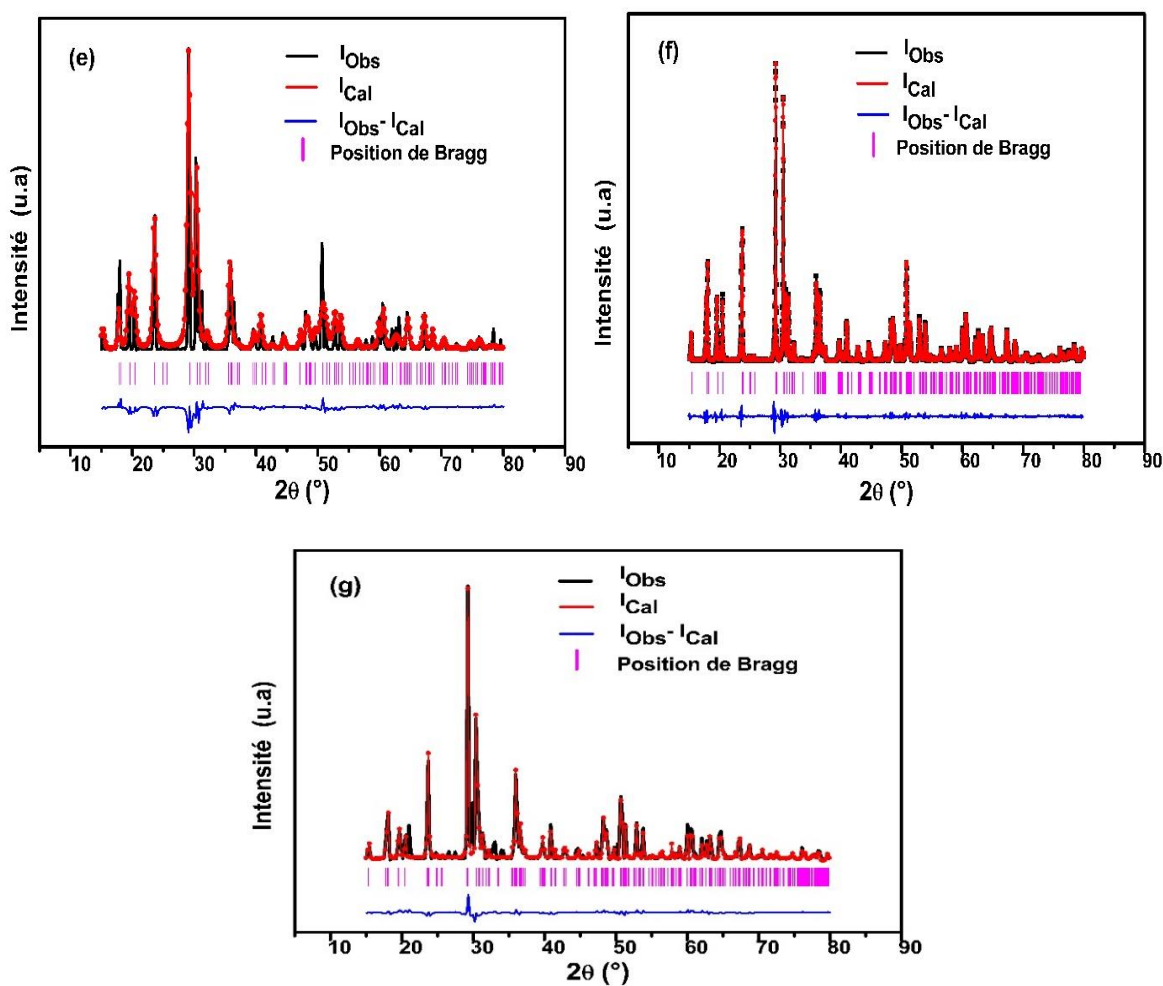


Fig.III.33. Affinement Rietveld du composé LLuW : $x\%Tm^{3+}$.

(a) $x = 0$, (b) $x = 0.0005$, (c) $x = 0.01$, (d) $x = 0.03$, (e) $x = 0.05$, (f) $x = 0.07$, (g) $x = 0.10$

Tm^{3+} (at. %)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
0	5.89	7,95	3,74	4,35
0.5	8.63	6.62	3.22	7.18
1	3.63	4.75	3,86	1.51
3	5.48	7.02	4.68	2.25
5	5.37	6.75	4.78	1.99
7	6.17	8.36	5.38	2.42
10	5,06	6,27	4,32	2,11

Tab.III.9. Les différents paramètres d'affinement des composés LLuW : $x\%Tm^{3+}$.

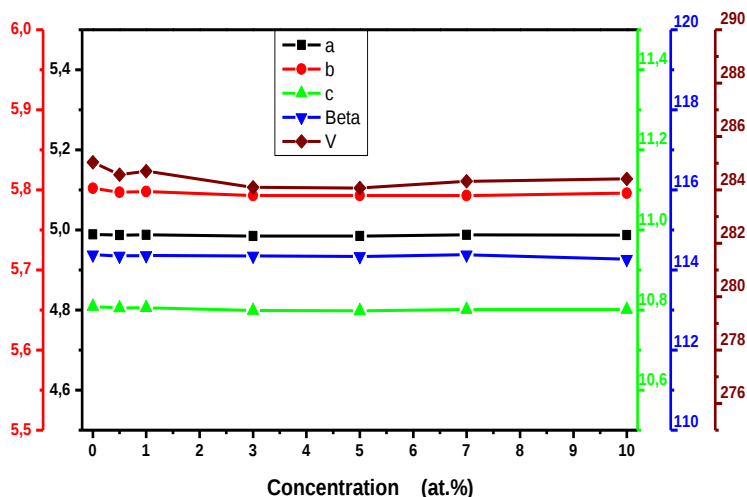


Fig.III.34. L'affinement des paramètres de maille des poudres LLuW : $x\%Tm^{3+}$.

Comme indiqué sur la figure III.34, nous avons remarqué que les paramètres structuraux varient très peu en fonction des quantités de dopants. Ces résultats expliquent et confirment la conservation de la structure monoclinique de groupe d'espace P2/n en fonction du dopage dans la matrice hôte.

1.2. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des composés LLuW : $x\%Tm^{3+}$ ont été enregistrés à température ambiante dans la plage d'énergie allant de 55 à 1000 cm^{-1} en utilisant une source d'excitation laser de longueur d'onde 633 nm. L'enregistrement des spectres présente des bandes spectrales relativement étroites contenant des groupements WO_6 distordus, comme illustré dans la figure III.35, avec une largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de 9.4 et 9,8 cm^{-1} pour les deux pics intenses situés à 79 et 916 cm^{-1} respectivement.

Un état cristallin élevé du matériau synthétisé est signalé par des sommets de pics bien résolus. Située à 916 cm^{-1} , la bande Raman la plus déplacée correspond à l'étirement symétrique des distances W-O du polyèdre à base de W [17]. Les modes internes et externes de l'octaèdre WO_6 déformé sont interprétés à travers le spectre Raman.

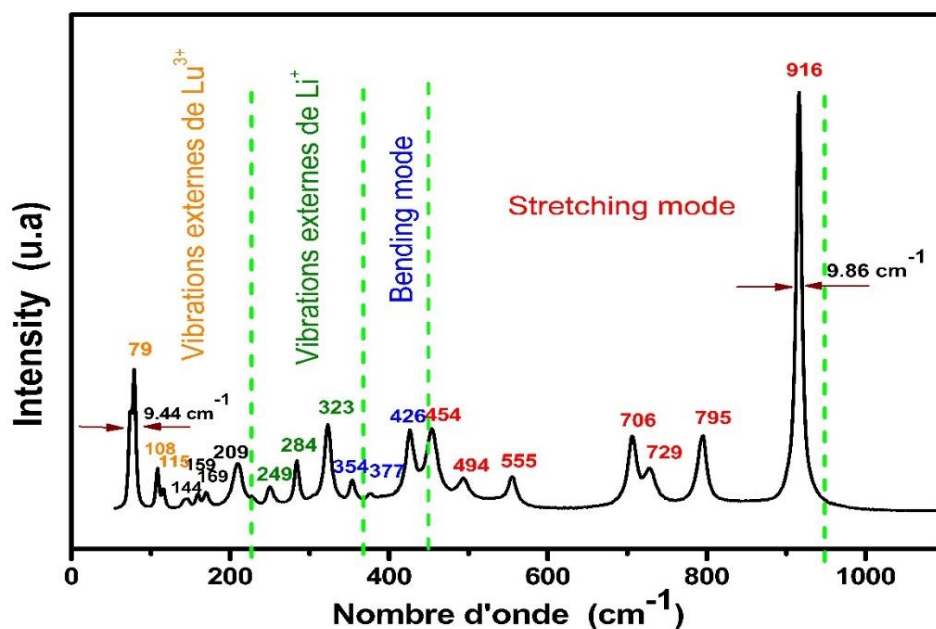


Fig.III.35. Spectre Raman du composé LLuW : 0.5%Tm³⁺.

Les modes internes désignent les mouvements des atomes O contre W, tandis que les modes externes impliquent le déplacement des octaèdres WO₆ en unités rigides. On peut identifier les différentes formes d'étirement asymétrique et symétrique des atomes d'oxygène qui constituent l'octaèdre WO₆ déformé dans la plage de fréquence 700-950 cm⁻¹. Les modes d'inclinaison interne des liaisons W-O se situent entre 250 et 450 cm⁻¹, tandis que les vibrations de flexion des ponts à double oxygène W-O-O-W sont attendues entre 150 et 250 cm⁻¹ [17,140,141]. La concentration des ions Tm³⁺ n'ont aucun effet sur les vibration des tétraèdres (WO₄)²⁻ [87].

LLW : 0,5%Tm ³⁺	LiYbW [1,66]	Modes de vibrations [67,68]
916 / 795 / 729 706 555 / 494 454	915 840 795 764 724 708 556 526 494 /	Stretching mode $\nu_1 + \nu_3$
426 377	427 376	Bending mode
354 323 284 249 209	352 321 301 285 253	Vibrations externes de Li ⁺
169 159 144 115 108 79	/ / 127 115 108 79	Vibrations externes de Lu ³⁺

Tab.III.10. Les énergies de vibration Raman.

2. Propriétés optiques

2.1. Spectroscopie d'absorption

Nous avons représenté, à température ambiante, les spectres de la réflexion diffuse (reflectance) des composés LLuW : x%Tm³⁺ sur la figure III.36. Les bandes de transitions situées à 476 nm (³H₆ → ¹G₄), 684 nm (³H₆ → ³F_{2,3}) et 792 nm (³H₆ → ³H₄) sont liés aux transitions d'absorption des ions Tm³⁺. Ainsi, on remarque que l'intensité des bandes s'accroît avec l'augmentation de la concentration des ions Tm³⁺.

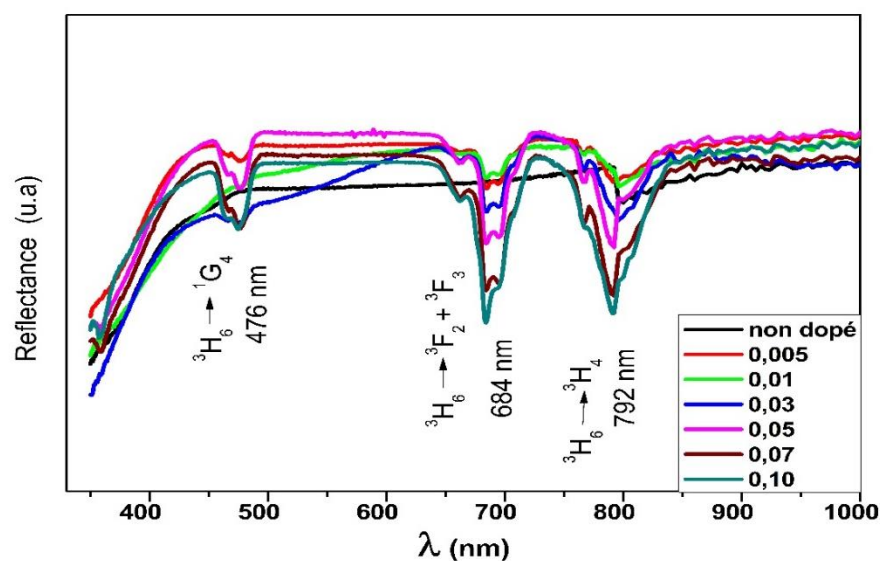


Fig.III.36. Spectre de réflectance des composés LLuW : $x\%Tm^{3+}$.

Les spectres de réflexion diffuse ont été utilisés pour calculer l'énergie de gap (E_g) des composés LLuW : $x\%Tm^{3+}$. Cette dernière a été calculée à l'aide de la méthode Kubelka-Munk [70] qui repose sur la transformation des mesures de réflexion diffuse, afin d'estimer les valeurs de E_g avec une bonne précision [71].

Nous avons déduit les valeurs de la bande interdite à partir de la figure III.37 ci-dessous :

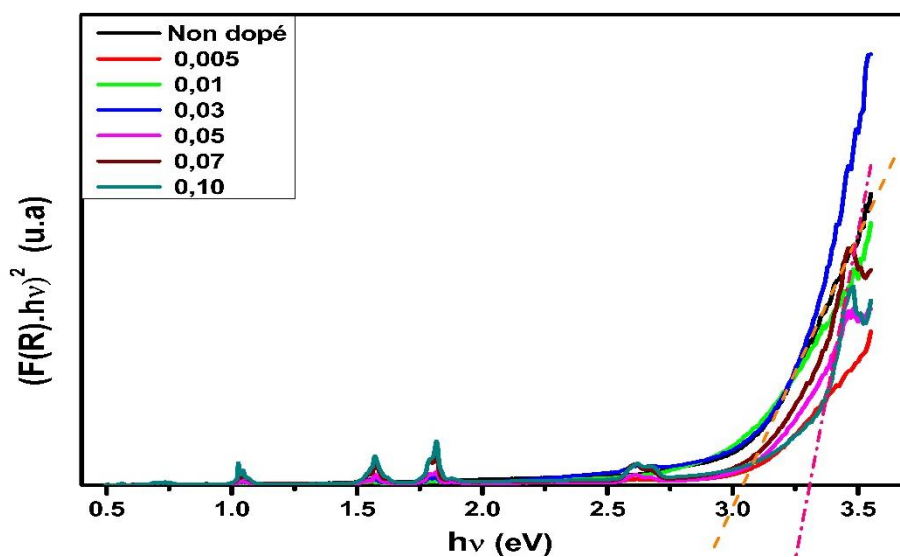


Fig.III.37. Tracé Kubelka-Munk des spectres de réflectance des composés LLuW : $x\%Tm^{3+}$

Les valeurs du gap obtenues sont représentées dans le tableau III.11.

Concentration x (at. %)	Le gap E_g (eV)	L'indice de réfraction n_r
0	3,03	2.032
0,5	3,06	2.028
1	2,97	2.047
3	3,17	2.006
5	3,09	2.022
7	3,07	2.026
10	3,3	1.981

Tab.III.11. L'énergie de gap et l'indice de réfraction des composés LLuW : xTm^{3+} .

On remarque que les valeurs de la bande interdite entre 2.97 et 3.3 eV.

Nous avons calculé aussi les valeurs de l'indice de réfraction de ces composés LLuW dopés Tm^{3+} à partir de l'équation (3) et on a constaté que ces valeurs varient de 1.981 à 2.047, en augmentant la concentration des ions Tm^{3+} .

2.2. Spectres de photoluminescence

2.2.1. Spectres d'excitation

Nous avons représenté sur la figure III.38 le spectre d'excitation (PLE), à température ambiante, pour une longueur d'onde d'émission $\lambda_{em} = 482$ nm des composés LLuW : xTm^{3+} .

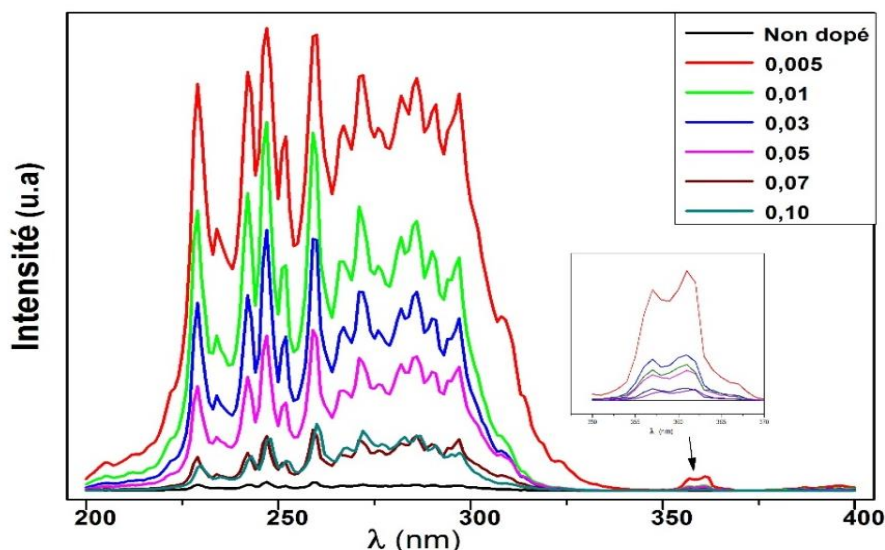


Fig.III.38. Spectre d'excitation des poudres LLaW : x%Tm³⁺ ($\lambda_{em}=482$ nm) et l'insertion représentation la transition $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$.

Nous constatons que tous les spectres PLE présentent une bande de transfert de charge (CTB) dans la région allant de 200 à 330 nm, incluant deux transitions électroniques, la première celle de l'orbite O²⁻ (2p) vers les états vides de la configuration 4f de Tm³⁺, et la deuxième des anions O²⁻ (2p) vers le cation W⁶⁺ des groupements anioniques WO₄⁻². En général, il est difficile d'observer séparément ces deux bandes CTB en raison du chevauchement des spectres. La deuxième partie du spectre présente un pic de faible intensité autour de 361 nm identifié comme une transition $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ de l'ion Tm³⁺.

2.2.2. Spectres d'émission

Nous avons représenté sur la figure III.39 les spectres d'émission (PL) de LLaW : x%Tm³⁺ pour une longueur d'onde d'excitation de 290 nm. Le spectre comprend une bande d'émission de forte intensité centrée autour de 482 nm identifiée comme étant la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ et qui correspond à une émission de couleur bleue, et une bande de faible intensité centrée autour de 651 nm et indexée comme étant la transition $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ [142].

Nous avons constaté que le pic d'émission le plus intense correspond à la fraction molaire $x = 0.005$, et une extinction de l'émission pour les fractions molaires supérieures (voir figure III.39 en insertion).

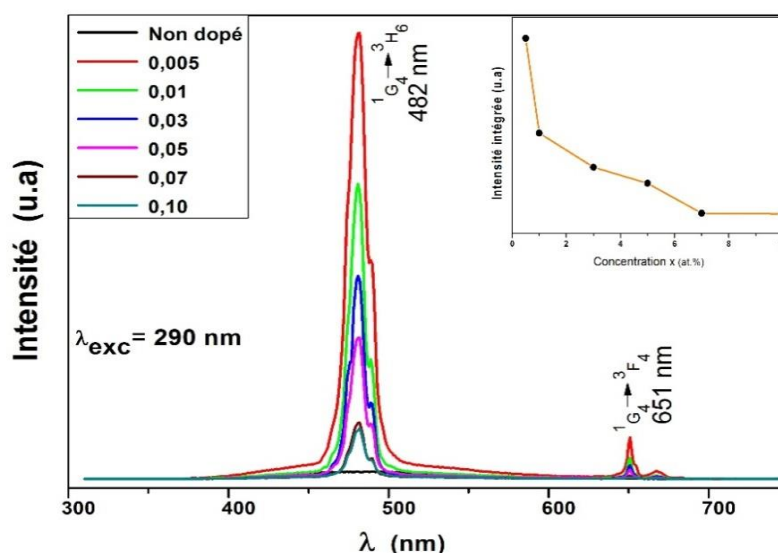


Fig.III.39. Spectres d'émission des composés LLaW : $x\%Tm^{3+}$.

En insertion : l'intensité intégrée en fonction de la concentration x .

L'extinction de la lumière due au dopage croissant laisse supposer que les ions Tm^{3+} se trouvent à des distances moyennes qui favorisent le transfert d'énergie entre les dopants provoquant une faible émission de lumière [139]. Dans le but d'estimer la distance critique R_C entre les ions dopants favorisant l'extinction de lumière, nous avons trouvé $R_C = 37,05 \text{ \AA}$ pour la fraction molaire $x = 0,005$, ce qui laisse supposer que pour ce dopage les ions dopants sont à une distance assez grande les uns des autres pour qu'il y a transfert d'énergie et d'échange entre les cations Tm^{3+} . On peut conclure que le transfert d'énergie non radiatif produit entre les ions Tm^{3+} en est dû à une interaction multipolaire.

A partir du graphe de $\log(I/x)$ en fonction de $\log(x)$ (figure III.37), nous avons trouvé, à partir de la pente de la droite ($-\theta/3$) égale à $-1,71$. Nous en déduisons que $\theta = 5.13$, ce qui est proche de 6.

Cette valeur moyenne laisse supposer que l'interaction entre les dopants Tm^{3+} est de type multipolaire dipôle-dipôle [143].

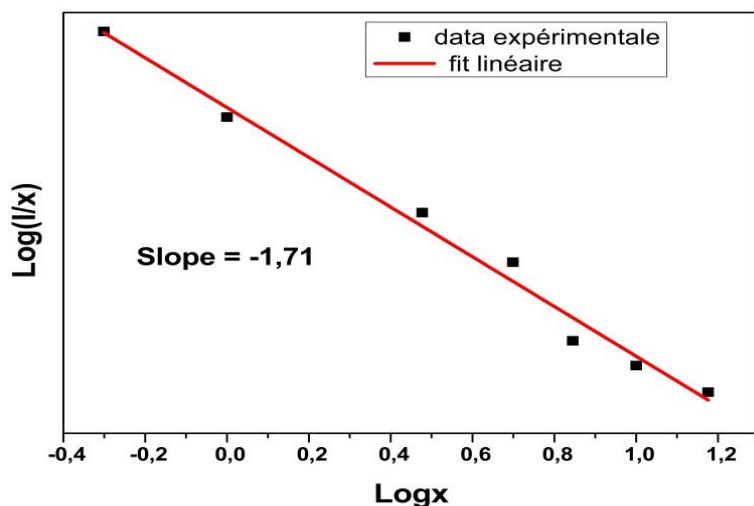


Fig.III.40. Graphe de $\log(I/x)$ en fonction de $\log(x)$.

2.2.3. Temps de déclin

Nous avons enregistré à température ambiante sur la figure III.41 la courbe de déclin des intensités émises en fonction du temps pour la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ à 482 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 290 nm.

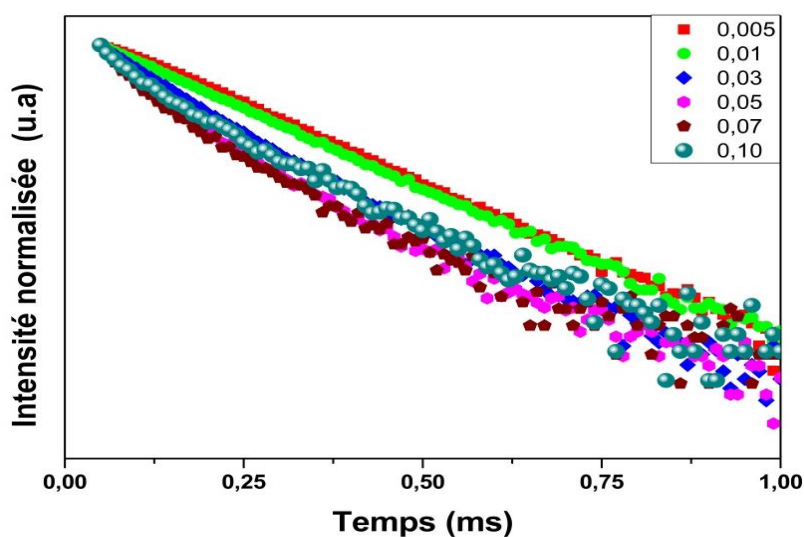


Fig.III.41. La courbe du temps de déclin des composés LLuW : $x\%\text{Tm}^{3+}$.

La courbe est ajustée par une exponentielle simple pour les petites concentrations ($x = 0.5$ et 1%) et au-delà de $x = 1\%$, la courbe est ajustée par une double exponentielle [144]:

$$I(t) = A e^{-t/\tau} \quad (\text{III.12})$$

$$\text{Et } I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (\text{III.13})$$

Où $I(t)$ est l'intensité lumineuse au temps t , t est le temps, A , A_1 et A_2 sont les paramètres d'ajustement. Les paramètres τ , τ_1 et τ_2 sont les durées de vie ajustées dans la partie exponentielle. Le calcul du temps de déclin moyen est donné par la relation suivante [145]:

$$\tau_{\text{moy}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (\text{III.14})$$

Les valeurs des paramètres sont regroupées dans le tableau III.12. On constate que le temps de déclin moyen diminue de 0.143 ms à 0.101 ms pour une croissance de la concentration des ions Tm^{3+} de 0.005 à 0.10 . Ces valeurs sont relativement faibles en les comparant aux valeurs calculées pour Tm^{3+} incorporé dans des matrices différentes : 1.97 ms pour $\text{MgMoO}_4:\text{Tm}^{3+}$ [146], 1.93 ms pour $\text{MgWO}_4:\text{Tm}^{3+}$ [147], 1.1 ms pour $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ [148], et 61.23 μs pour $\text{Ga}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$ [149].

Tm^{3+} (at.%)	A_1	τ_1	A_2	τ_2	τ_{moy}
0,5	0,516	0,143	0,516	0,143	0,143
1	0,502	0,132	0,502	0,132	0,132
3	0,37	0,127	0,621	0,076	0,101
5	0,478	0,036	0,535	0,101	0,085
7	0,49	0,103	0,565	0,031	0,084
10	0,414	0,032	0,602	0,114	0,101

Tab.III.12. Tableau récapitulatif des temps de déclin des phosphores LLaW : $x\%\text{Tm}^{3+}$.

2.2.4. Chromaticité

Les coordonnées de couleur ont été calculées à partir des spectres d'émission en utilisant les normes de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) 1931. Elles sont considérées comme des paramètres extrêmement précieux pour évaluer le fonctionnement des matériaux phosphorescent.

Pour obtenir les coordonnées CIE des matériaux synthétisés LLuW : $x\%Tm^{3+}$, on prend les coordonnées de la longueur d'onde dominante 482 nm (x_d, y_d) = (0.083, 0.157) et la longueur d'onde de la lumière standard blanche (x_i, y_i) = (0.333, 0.333).

Les coordonnées de couleur CIE 1931 des composés LLuW : $x\%Tm^{3+}$ sont résumées dans le tableau III.13. On peut dire que les valeurs des coordonnées CIE illustrent clairement l'émission de lumière bleue des matériaux phosphorescents synthétisés (figure III.42).

Tm^{3+} (at%)	X	Y	PC (%)	(X, Y)	PC (%)
0.5	0.132	0.190	80.71	(0.127, 0.131)	94.4 [150]
1.5	0.127	0.182	83.57		
3.0	0.120	0.167	88.34		
5.0	0.136	0.193	79.08		
7.0	0.137	0.199	77.69		
10.0	0.149	0.213	71.89		

Tab.III.13. Les coordonnées de couleur pour LLuW : $x\%Tm^{3+}$.

CIE chromaticiy diagram 1931

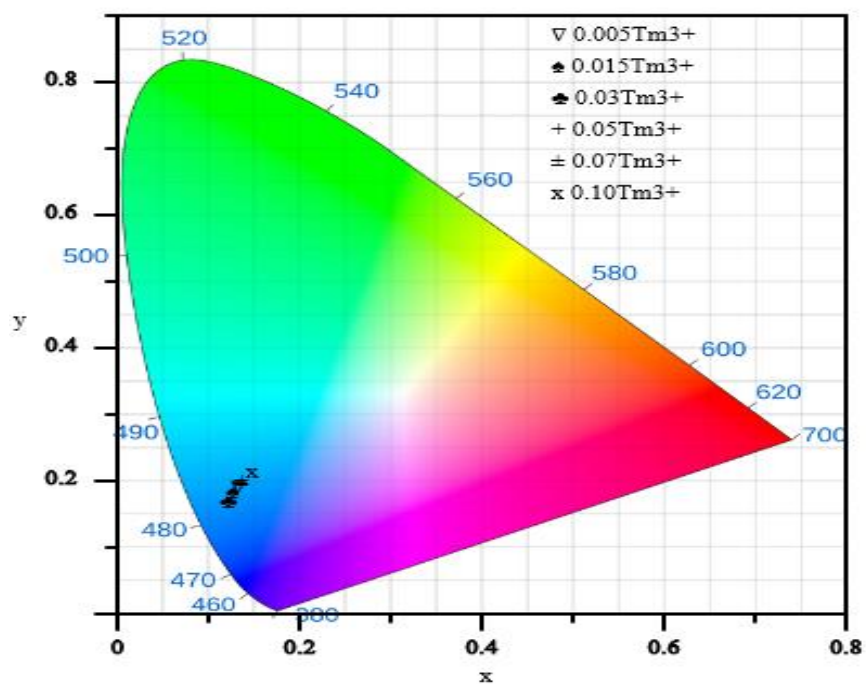


Fig.III.42. Diagramme de chromaticité CIE de LLuW : $x\%Tm^{3+}$.

Les résultats obtenus indiquent que les matériaux LLuW : $x\%Tm^{3+}$ présentent de nombreux atouts en tant qu'émetteurs de lumière verte.

Conclusion

Dans ce chapitre, on a synthétisé par réaction à l'état solide, avec succès, les composés inorganiques de formule $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ non dopés et dopés par les ions lanthanides trivalents Eu^{3+} , Tb^{3+} et Tm^{3+} . L'ensemble des échantillons élaborés présentent une phase monoclinique de groupe d'espace $P2/n$ (N°13) et appartiennent à la famille des wolframites iso type de la phase β - $\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$. Il ressort de la dépendance des paramètres de maille au taux de dopage que l'incorporation de ces cations dopants dans la matrice mène à la formation de solutions solides homogènes. Nous avons identifié la structure cristalline de nos échantillons par diffraction X et affiné les valeurs des paramètres cristallins par la méthode Rietveld pour prouver que leur structure cristalline est monoclinique de groupe d'espace $P2/n$. Nous avons aussi utilisé la spectroscopie Raman pour confirmer leur structure cristalline en identifiant les modes de vibrations conformément aux travaux de référence cités dans la littérature.

L'étude des propriétés optiques a permis d'enregistrer les spectres d'excitation et d'émission pour en tirer des paramètres optiques caractérisant le matériau hôte en traitant le mécanisme d'extinction de lumière par effet de la concentration du dopant. Nous avons identifié le type d'interaction d'échange pour l'ion Eu^{3+} et à l'interaction multipolaire pour Tb^{3+} et Tm^{3+} après avoir estimé les distances critiques R_C entre les ions dopants. Nous avons proposé une manière de décrire les processus de transfert d'énergie responsable de la stabilité thermique de la luminescence et nous en avons déduit la valeur de l'énergie d'activation au moyen d'un ajustement de la variation d'intensité en fonction de la température.

Par ailleurs, la pureté de la phase cristalline a été confirmée de nouveau grâce à l'invariabilité du rapport d'asymétrie par rapport à la concentration des ions terres rares.

*CONCLUSIONS ET
PERSPECTIVES*

Dans ce travail, nous avons présenté une des principales techniques de synthèses pour l'élaboration de composés ayant des applications dans le domaine de photoluminescence. La synthèse par réaction à l'état solide reste encore un art autant qu'une science pour réussir la formation de phases solides, ce qui a donné naissance à un nombre considérable de composés mono et/ou polycristallins présentant un intérêt potentiel en optique. Les applications de ces cristaux en optique sont très nombreuses et parmi elles on peut citer les émetteurs laser, les convertisseurs de fréquences, les scintillateurs et les phosphores.

Nous avons synthétisé avec succès les composés poly cristallins double tungstates de la famille des wolframites β -LiYb(WO₄)₂, de formule stœchiométrique LiLu(WO₄)₂ (noté LLuW) dopée par les ions lanthanides trivalents Eu³⁺, Tb³⁺ et Tm³⁺. La structure cristalline de chacun des produits a été identifiée par diffraction des rayons X, et l'affinement des paramètres structuraux a été obtenu par l'application du code de calcul FullProf permettant d'affiner les spectres X expérimentaux au moyen du programme WinPLOTR-2006 basé sur la méthode Rietveld. Les facteurs d'accord et de profil ont des valeurs acceptables (inférieurs à 10 %), ainsi que les valeurs de χ^2 sont inférieures à 10. Les composés LLW élaborés sont de structure cristalline monoclinique et de groupe d'espace $P2_1/n$.

Le composé LLuW a été dopé par les ions lanthanides (Ln³⁺ = Tm³⁺, Eu³⁺ et Tb³⁺) dans le but d'étudier l'effet de la matrice hôte sur leurs spectres d'absorption et d'émission optique. Le dopage a nécessité plusieurs valeurs de fractions molaires x des composés obtenus, de formulation chimique LiLu_(1-x)Ln_x(WO₄)₂, pour x allant de 0 à 0.10.

L'objectif de cette étude consiste à élaborer, analyser et caractériser les propriétés structurales, vibrationnelles, thermique et optiques aux moyens de fours résistifs haute température, d'un diffractomètre à rayons X, d'un spectrophotomètre, d'un spectroscopie Raman et UV-Visible et d'un spectro fluorimètre.

La spectroscopie raman a été réalisée pour les échantillons suivants : LLaW : 0.5%Tm³⁺, LLaW : 1.5%Eu³⁺ et LLaW : 7% Tb³⁺. Les résultats obtenus ont permis d'indexer les différents modes de vibration des groupements cationiques. Ces résultats sont cohérents avec les études antérieures.

Nous avons calculé la bande interdite E_g pour toutes les séries des composés synthétisés en utilisant un spectromètre UV-Visible. Les résultats obtenus montrent que le gap, pour chaque matériau dopé, prend les valeurs suivantes en fonction du dopant : de 3.03 à 3.0 eV pour Tm³⁺, de 2.95 à 3.04 eV pour Eu³⁺ et de 3.0 à 3.35 eV pour Tb³⁺. Nous avons aussi estimé la valeur de l'indice de réfraction de la matrice hôte LLaW pour une valeur de l'ordre de $n = 2.03$.

Nous avons enregistré à température ambiante les spectres de photoluminescence des échantillons dopés et non dopés en se basant sur le phénomène « down conversion ».

Le composé LLaW : x%Eu³⁺ a été excité par la longueur d'onde de 286 nm ce qui a permis d'enregistrer les spectres d'émission orange-rouge vers 590 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) et rouge vers 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), respectivement. L'étude thermique du composé LLaW : Eu³⁺ a montré une variation de l'intensité des spectres d'émission en fonction de la température. Les courbes retraçant $I = f(T)$ ont été attribuées aux modèles de transfert de charge (CT) et au modèle de Mott-Seitz (MS) avec des écarts d'énergie de 0.094 et 0.412 eV respectivement. Nous avons trouvé que le facteur d'asymétrie R entre les intensités des pics d'émission des deux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ a une valeur supérieure à l'unité et reste invariable avec le taux de dopage de la même manière pour le paramètre Ω_2 de Judd-Ofelt. Ce comportement suggère que la symétrie du site de l'ion Eu³⁺ et la covalence de la liaison Eu-O sont conservés même si on fait varier la fraction molaire de Eu³⁺.

Le calcul des coordonnées chromatiques a montré que les échantillons LLaW : x%Eu³⁺ possèdent des propriétés d'un matériau luminophore de couleur rouge et qui peut être un

candidat potentiel pour les écrans d'affichage. Les valeurs (X, Y) obtenues sont proches de celles des composés commercialisés tel que le sesquioxyde $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Concernant les composés LLuW : $x\%\text{Tb}^{3+}$, le spectre d'excitation illustre un large bande entre 200 – 350 nm qui peuvent provenir de la transition WO_4^{2-} et les transitions des ions Tb^{3+} . Les pics dans cette région peuvent être considérer comme des pics d'excitation. Les bandes aux positions 377 nm, 459 nm et 489 nm sont respectivement affectées aux différentes transitions $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$, $^7\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{D}_3$ et $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ des ions Tb^{3+} . Tandis que sous une excitation de 260 nm, l'intensité de l'émission augmente progressivement avec le taux de dopage des ions Tb^{3+} en émettant une couleur verte. Cette intensité atteint une valeur max à la concentration $x = 0.07$, appelée concentration de « quenching ». Le facteur d'asymétrie obtenue est supérieur à l'unité, ce qui signifie que l'ion Tb^{3+} occupe un site non Centro symétrique. Le transfert d'énergie est régi par un phénomène non radiatif entre les ions Tb^{3+} . La durée de vie moyenne de luminescence est de l'ordre de 0.487 à 0.672 ms. Ces valeurs du temps de déclin suggèrent que le composé LLuW : $7\%\text{Tb}^{3+}$ peut être utilisé comme matériau phosphorescent appliqué pour les écrans d'affichage.

Les spectres d'émission optique pour le composé LLuW : $x\%\text{Tm}^{3+}$; sous une excitation 290 nm ; tous les spectres d'émission présentent une émission dans le bleue autour de la longueur d'onde de 482 nm. On a attribué ce pic d'émission à la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$. La concentration de quenching pour une intensité d'émission maximale correspond à la fraction molaire $x = 0.5\%$ en ion Tm^{3+} . Au-delà de cette concentration, l'intensité lumineuse diminue à cause d'un transfert d'énergie. L'extinction de la luminescence est régie par une interaction multipolaire comme le confirme nos résultats expérimentaux. En se basant sur la théorie de Dexter, l'interaction est de type dipôle-dipôle. La durée de vie moyenne ou le temps de déclin de luminescence obtenue est de l'ordre de 0.1 à 0.14 ms.

Ces résultats encourageants nous invitent à poursuivre les travaux de recherche à long terme selon plusieurs axes, parmi lesquelles nous pouvons citer :

- En jouant sur la concentration des dopants, on peut rapprocher la couleur émise du blanc idéal. Par exemple, il serait envisageable de maintenir une concentration et de modifier les deux autres concentrations dans les échantillons tri dopés.
- La sélection d'un procédé de synthèse qui favorise une répartition homogène des ions dopants. Grâce à cette uniformité, il sera possible d'assurer un contrôle plus strict sur la concentration et donc sur l'intensité lumineuse, qui est couramment utilisée dans le domaine de la contrefaçon.

Bibliographie

- [1] V.K. Trunov, V.A. Efremov, Y.A. Velikodnyj, Crystal chemistry and properties of double molybdates and tungstates. *Kristalloghimiya svoystva dvoynykh molibdatov vol'framatov*, (1986).
- [2] L.G. Van Uitert, R.R. Soden, Effects of Rare-Earth Ion Substitution upon the Fluorescence of Terbium Hexa-Antipyrène Tri-Iodide and Sodium Europium Tungstate, *The Journal of Chemical Physics*. 36 (1962) 1797–1800. <https://doi.org/10.1063/1.1701268>.
- [3] P. V Klevtsov, L.P. Kozeeva, Synthesis and X-Ray and Thermal Studies of Potassium Rare-Earth Tungstates $KLn(WO_4)_2$, Ln = Rare-Earth Element, in: *Soviet Physics Doklady*, 1969: p. 185.
- [4] A.J. Kenyon, Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics, *Progress in Quantum Electronics*. 26 (2002) 225–284. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(02\)00014-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0079-6727(02)00014-9).
- [5] H. Eilers, Effect of particle/grain size on the optical properties of $Y_2O_3:Er,Yb$, *Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS*. 474 (2009) 569–572. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.001>.
- [6] S. Li, C. Li, C. Song, Theoretical and experimental research on Er-doped and Yb-Er co-doped Al_2O_3 waveguide amplifiers, *Frontiers of Optoelectronics in China*. 1 (2008) 329–335. <https://doi.org/10.1007/s12200-008-0081-6>.
- [7] N. V. Kuleshov, A.A. Lagatsky, V.G. Shcherbitsky, V.P. Mikhailov, E. Heumann, T. Jensen, A. Dening, G. Huber, CW laser performance of Yb and Er, Yb doped tungstates, *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 64 (1997) 409–413. <https://doi.org/10.1007/s003400050191>.
- [8] A. Chiasera, M. Montagna, R. Rolli, S. Ronchin, I. De Qu, Er^{3+}/Yb^{3+} co-activated silica-alumina monolithic xerogels A. Chiasera, M. Montagna, R. Rolli, S. Ronchin *, (2003) 1–9.
- [9] X. Yun, J. Zhou, Y. Zhu, X. Li, D. Xu, Up-conversion luminescence and optical temperature sensing properties of Ho^{3+} -doped double-tungstate $LiYb(WO_4)_2$ phosphors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32 (2021) 17990–18001.
- [10] K.V. Dabre, J.A. Wani, S.J. Dhoble, S.P. Lochab, A.S. Nakhate, Luminescence Properties of Rare Earth–Doped Cubic Double Perovskite Tungstate $Ba_{2(1-x)}(Na, RE)_xZnWO_6$ ($RE= Ce^{3+}, Eu^{3+}$ and Dy^{3+}) Phosphors, *Physica Status Solidi (B)*. 258 (2021) 2000442.
- [11] A. Douzi, S. Slimi, E. Madirov, A. Turshatov, B.S. Richards, R.M. Solé, M. Aguiló, F. Díaz, E. Ben Salem, X. Mateos, Structure and luminescence properties of Dy^{3+} doped quaternary tungstate $Li_3Ba_2Gd_3(WO_4)_8$ for application in wLEDs, *RSC Advances*. 13 (2023) 23772–23787.
- [12] M. V Mokhosoev, V.I. Krivobok, S.M. Aleikina, Sodium Rare Earth Tungstates and Molybdates, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 3 (1967) 1657–1660.
- [13] V.K. Trunov, A.A. Evdokimov, Double tungstates of lithium and rare earth elements,

MV Lomonosov Moscow State University, 1975.

- [14] V. Spitsyn, VI. and Trunov, No Title, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. (1969) 854–855.
- [15] A.A. Maier, M. V Provotorov, V.A. Balashov, Double molybdates and tungstates of the rare earth and alkali metals, Russian Chemical Reviews. 42 (1973) 822.
- [16] P. V Klevtsov, R.F. Klevtsova, Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono- and trivalent metals with the composition $M^+R^{3+}(EO_4)_2$, Journal of Structural Chemistry. 18 (1977) 339–355.
- [17] E. Gallucci, Tungstates pour la conversion de fréquences laser par décalage Raman: relation propriétés structurales-propriétés vibratoires, croissance cristalline et caractérisations, (2000).
- [18] P.V Klevtsov et L.P Kozeeva, Synthesis and polymorphism of crystals of double lithium tungstates of rare-earth elements and yttrium, 1970. 15 (n.d.) 57–61.
- [19] G.E. Peterson, P.M. Bridenbaugh, LASER OSCILLATION AT $1.06\ \mu$ IN THE SERIES $Na_{0.5}Gd_{(0.5-x)}Nd_x(WO_4)$, Applied Physics Letters. 4 (1964) 173–175.
- [20] L.G. Van Uitert, A Comparison of the Intensities of Emission of Eu^{3+} and Tb^{3+} in Tungstates and Molybdates, Journal of The Electrochemical Society. 110 (1963) 46.
- [21] P. V Klevtsov, L.Y. Kharchenko, SOLID SOLUTIONS IN THE SYSTEM $LiNd(WO_4)_2$ - $Nd_2(WO_4)_3$ AND POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS IN THE TRICLINIC MODIFICATION $LiNd(WO_4)_2$, Inst. of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, USSR, 1968.
- [22] P. V Klevtsov, C.P. Kozeeva, R.F. Klevtsova, N.A. Novgorodtseva, Preparation and Properties of Crystals of the $LiLn(WO_4)_2$ Double Tungstates for Ln = Rare Earth, Y, or Fe, in: ПОСТ КРИСТАЛЛОБ/Rost Kristallov/Growth of Crystals: Volume 9, Springer, 1969: pp. 107–109.
- [23] N.S. Belokrinskii, N.D. Belousov, V.I. Bonchkovskii, V.A. Kobzar-Zenklo, B.S. Skorobogatov, M.S. Soskin, Investigation of induced radiation of $LaNa(WO_4)_2$ single crystal activated with Nd, Ukrain. Fiz. Z. 14 (1969) 1400–1404.
- [24] G.M. Zverev, G.Y. Kolodnyi, Stimulated emission and spectroscopic investigations of double lanthanum-sodium molybdate single crystals with neodymium impurities, Sov. Phys.-JETP. 25 (1967) 217.
- [25] R. Heindl, F. Damay, R. Der Agobian, J. Lories, Preparation and study of monocrystals of double molybdates of sodium and rare earths, with a view to their use as laser materials, Compt. Rend. 261 (1965) 3335–3338.
- [26] A.A. Kaminskii, A.A. Mayer, N.S. Nikonova, M. V Provotorov, S.E. Sarkisov, Stimulated emission from the new $LiGd(MoO_4)_2: Nd^{3+}$ crystal laser, Physica Status Solidi (A). 12 (1972) K73–K75.
- [27] A.A. Kaminskii, P. V Klevtsov, A.A. Pavlyuk, Stimulated emission from $KY(MoO_4)_2-Nd^{3+}$ crystal laser, Physica Status Solidi (A). 1 (1970) K91–K94.
- [28] R. Salmon, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, France, 1972.

- [29] L.L.Y. Chang, $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{WO}_4)_3$, a wofframite-type compound, *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*. 36 (1967) 436–437.
- [30] O.I. Kondratov, V.A. Efremov, K.I. Petrov, V. V Fomichev, Study of vibrational spectra of $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 23 (1978) 369–375.
- [31] P. V Klevtsov, R.F. Klevtsova, Crystallographic studies of double tungstate $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$, *Kristallografiya*. 15 (1970) 294–298.
- [32] P. V Klevtsov, R.F. Klevtsova, Single-crystal synthesis and investigation of the double tungstates $\text{NaR}^{3+}(\text{WO}_4)_2$, where $\text{R}^{3+} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{Ga}$, and In , *Journal of Solid State Chemistry*. 2 (1970) 278–282.
- [33] P. Armand, D. Granier, C. Reibel, L. Daenens, M. Tillard, Structure, vibrational and magnetic characteristics of LiYbX_2O_8 ($\text{X} = \text{W}, \text{Mo}$) single-crystals, *Journal of Alloys and Compounds*. 884 (2021) 161074. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161074>.
- [34] P. V Klevtsov, A. V Demenev, R.F. Klevtsova, Crystal preparation, thermal stability and structure of double tungstates $\text{LiR}(\text{WO}_4)_2$ for $\text{R} = \text{Ga}$, *Kristallografiya*. 16 (1971) 520–526.
- [35] J.W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihn-Botulinski, H. Paulus, R. Weiss, Metal complexes with tetrapyrrole ligands. 40. Cerium (IV) bis (octaethylporphyrinate) and dicerium (III) tris (octaethylporphyrinate): Parents of a new family of lanthanoid double-decker and triple-decker molecules, *Journal of the American Chemical Society*. 108 (1986) 3652–3659.
- [36] J. Garcia, M.J. Allen, Developments in the Coordination Chemistry of Europium(II), *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2012 (2012) 4550–4563. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200159>.
- [37] M. Josse, M. Dubois, M. El-Ghozzi, D. Avignant, Synthesis and crystal structures of new mixed-valence terbium (III/IV) fluorides with a random distribution between Tb^{3+} and Tb^{4+} , *Journal of Alloys and Compounds*. 374 (2004) 213–218.
- [38] Z. Du, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, Synthesis and molecular structure of piperazine-bridged bis (phenolate) samarium (II) complex and its reactivity to carbodiimides, *Dalton Transactions*. 40 (2011) 7639–7644.
- [39] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, The spectra of the doubly and triply ionized rare earths, *Applied Optics*. 2 (1963) 675–686.
- [40] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II. Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ho^{3+} , *The Journal of Chemical Physics*. 49 (1968) 4412–4423.
- [41] F. Auzel, *Propriétés optiques des terres rares*, Ed. Techniques Ingénieur, 1980.
- [42] T. Kimura, H. Isshiki, S. Ide, T. Shimizu, T. Ishida, R. Saito, Suppression of Auger deexcitation and temperature quenching of the Er-related 1.54 μm emission with an ultrathin oxide interlayer in an $\text{Er}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structure, *Journal of Applied Physics*. 93 (2003) 2595–2601.
- [43] L. Beauzamy, Étude de luminophores de rendement supérieur à 1 sous irradiation VUV,

- (2007).
- [44] R.C. Powell, *Physics of solid-state laser materials*, Springer Science & Business Media, 1998.
 - [45] M. Sauer, J. Hofkens, J. Enderlein, *Basic principles of fluorescence spectroscopy*, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*. 1 (2011) 30.
 - [46] K.R. Rao, S. Rajyalakshmi, C.S. Kamal, B. Brahmaji, J.B. Jasinski, T.K.V. Rao, Unique optical properties of Eu^{3+} doped l-histidine hydrochloride mono hydrate single crystals from low temperature growth technique, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 176 (2017) 52–57.
 - [47] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Physical Review*. 127 (1962) 750.
 - [48] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *The Journal of Chemical Physics*. 37 (1962) 511–520.
 - [49] Y. Liu, Y. Wang, L. Wang, Y.-Y. Gu, S.-H. Yu, Z.-G. Lu, R. Sun, General synthesis of $\text{LiLn}(\text{MO}_4)_2$: Eu^{3+} (Ln= La, Eu, Gd, Y; M= W, Mo) nanophosphors for near UV-type LEDs, *RSC Advances*. 4 (2014) 4754–4762.
 - [50] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Proce-* 14. Rollet, AD, Srolovitz, DJ, Doherty, RD & Anderson, dures, (1954).
 - [51] P. Kumari, J. Manam, Structural, optical and special spectral changes of Dy^{3+} emissions in orthovanadates, *RSC Advances*. 5 (2015) 107575–107584.
 - [52] H. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*. 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
 - [53] H. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica*. 22 (1967) 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.
 - [54] J. Rodriguez-Carvajal, Collected abstract of powder diffraction meeting, Toulouse, France. 127 (1990).
 - [55] G. Caglioti, A. t Paoletti, F.P. Ricci, Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction, *Nuclear Instruments*. 3 (1958) 223–228.
 - [56] G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West, D.N.E. Buchanan, Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes, *Review of Scientific Instruments*. 45 (1974) 1369–1371.
 - [57] J.B. Hastings, W. Thomlinson, D.E. Cox, Synchrotron X-ray powder diffraction, *Journal of Applied Crystallography*. 17 (1984) 85–95.
 - [58] R.A. Young, D.B. Wiles, Profile shape functions in Rietveld refinements, *Journal of Applied Crystallography*. 15 (1982) 430–438.
 - [59] L. Grasset, Incidence de la démence: tendances évolutives au cours du temps et

déterminants, (2017).

- [60] M. Derbal, D. Ouadjaout, F. Siserir, V. Jubera, J.-P. Chaminade, A. Garcia, O. Viraphong, M.K. Hannifi, Emission spectrum and simulated laser parameters of Yb³⁺: LiLu(WO₄)₂ crystal, *Optical Materials*. 32 (2010) 756–758.
- [61] X. Yun, J. Zhou, Y. Zhu, X. Li, S. Liu, C. Fang, M. Lv, D. Xu, Green up-conversion luminescence and optical thermometry of Yb³⁺/Er³⁺ co-doped LiLuW₂O₈ phosphor, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 163 (2022) 110545.
- [62] Z. Wang, J. Zhong, H. Liang, J. Wang, Luminescence properties of lutetium based red-emitting phosphor NaLu(WO₄)₂: Eu³⁺, *Optical Materials Express*. 3 (2013) 418–425.
- [63] B. Wang, H. Lin, F. Huang, J. Xu, H. Chen, Z. Lin, Y. Wang, Non-Rare-Earth BaMgAl_{10–2x}O₁₇: x Mn⁴⁺, x Mg²⁺: A Narrow-Band Red Phosphor for Use as a High-Power Warm w-LED, *Chemistry of Materials*. 28 (2016) 3515–3524.
- [64] D. Zhang, Y. Xu, Q. Liu, Z. Xia, Encapsulation of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite quantum dots in MOF-5 microcrystals as a stable platform for temperature and aqueous heavy metal ion detection, *Inorganic Chemistry*. 57 (2018) 4613–4619.
- [65] J. Hanuza, M. Mączka, J.H. van der Maas, Vibrational Properties of Double Tungstates of the M^IM^{III}(WO₄)₂ Family (M^I = Li, Na, K; M^{III} = Bi, Cr), *Journal of Solid State Chemistry*. 117 (1995) 177–188. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1261>.
- [66] R.F. Klevtsova, N. V Belov, Variations on a single wolframite MOTIF, *Soviet Physics, Crystallography*. 15 (1970) 32.
- [67] J. Hanuza, M. Mączka, J.H. van der Maas, Polarized IR and Raman spectra of tetragonal NaBi(WO₄)₂, NaBi(MoO₄)₂ and LiBi(MoO₄)₂ single crystals with scheelite structure, *Journal of Molecular Structure*. 348 (1995) 349–352. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2860\(95\)08660-N](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)08660-N).
- [68] V. V. Fomichev, O.I. Kondratov, Vibrational spectra of compounds with the wolframite structure, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 50 (1994) 1113–1120. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(94\)80034-0](https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)80034-0).
- [69] J. Grigorjevaite, A. Katelnikovas, Luminescence and luminescence quenching of K₂Bi(PO₄)(MoO₄): Eu³⁺ phosphors with efficiencies close to unity, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 8 (2016) 31772–31782.
- [70] P. Kubelka, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (Contribution to the optic of paint), *Zeitschrift Fur Technische Physik*. 12 (1931) 593–601.
- [71] A.E. Morales, E.S. Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Revista Mexicana de Física*. 53 (2007) 18–22.
- [72] M. Project, LiLu(WO₄)₂_mp-1190882_symmetrized, (n.d.). <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-1190882/#>.
- [73] K. Mondal, P. Kumari, J. Manam, Influence of doping and annealing temperature on the structural and optical properties of Mg₂SiO₄: Eu³⁺ synthesized by combustion method, *Current Applied Physics*. 16 (2016) 707–719.

- [74] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} , *The Journal of Chemical Physics*. 49 (1968) 4450–4455.
- [75] B. Wang, X. Li, Q. Zeng, G. Yang, J. Luo, X. He, Y. Chen, Efficiently enhanced photoluminescence in Eu^{3+} -doped $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$ by Gd^{3+} substituting, *Materials Research Bulletin*. 100 (2018) 97–101. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.004>.
- [76] C.-H. Chiu, C.-H. Liu, S.-B. Huang, T.-M. Chen, Synthesis and luminescence properties of intensely red-emitting $\text{M}_3\text{Eu}(\text{WO}_4)_{4-x}(\text{MoO}_4)_x$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) phosphors, *Journal of the Electrochemical Society*. 155 (2008) J71.
- [77] P. Du, L. Wang, J.S. Yu, Luminescence properties and energy transfer behavior of single-component $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2: \text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ phosphors for ultraviolet-excited white light-emitting diodes, *Journal of Alloys and Compounds*. 673 (2016) 426–432.
- [78] K.H. Lee, K.-W. Chae, C. Il Cheon, J.S. Kim, Photoluminescence and structural characteristics of double tungstates $\text{A}(\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{W}_2\text{O}_8$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Cs}, \text{M} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{La}$), *Journal of the European Ceramic Society*. 30 (2010) 243–247.
- [79] W.C. Nieuwpoort, G. Blasse, Linear crystal-field terms and the $5d-7f$ transition of the Eu^{3+} ion, *Solid State Communications*. 4 (1966) 227–229.
- [80] T. Orihashi, S. Adachi, Synthesis condition and structural/luminescent properties of $\text{CaTiO}_3: \text{Eu}^{3+}$ red phosphor, *Journal of Alloys and Compounds*. 646 (2015) 1116–1123.
- [81] Y. Zhang, W. Gong, J. Yu, Y. Lin, G. Ning, Tunable white-light emission via energy transfer in single-phase $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2: \text{Re}^{3+}$ ($\text{Re} = \text{Tm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Eu}$) phosphors for UV-excited WLEDs, *RSC Advances*. 5 (2015) 96272–96280.
- [82] B. Wei, Z. Liu, C. Xie, S. Yang, W. Tang, A. Gu, W.-T. Wong, K.-L. Wong, Fast synthesis of red $\text{Li}_3\text{BaSrLn}_3(\text{WO}_4)_8: \text{Eu}^{3+}$ phosphors for white LEDs under near-UV excitation by a microwave-assisted solid state reaction method and photoluminescence studies, *Journal of Materials Chemistry C*. 3 (2015) 12322–12327.
- [83] F. Baur, T. Jüstel, New red-emitting phosphor $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9: \text{Eu}^{3+}$ and the influence of host absorption on its luminescence efficiency, *Australian Journal of Chemistry*. 68 (2015) 1727–1734.
- [84] K. Binnemans, Interpretation of europium (III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews*. 295 (2015) 1–45.
- [85] M.C. Pujol, J.J. Carvajal, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz, Europium doping in $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$, *Journal of Luminescence*. 138 (2013) 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.01.016>.
- [86] M. Galceran, M.C. Pujol, P. Gluchowski, W. Stręk, J.J. Carvajal, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, Synthesis, structural and optical characterization of $\text{Eu}^{3+}:\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ nanocrystals: A promising red phosphor, *Optical Materials*. 32 (2010) 1493–1500. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.008>.
- [87] B. Rekik, G. Alombert-Goget, A. Berthelot, O. Benamara, K. Lebbou, Optical properties of 2 at% (Ln^{3+}) doped $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ with Ln ; Eu , Er and Tm , grown by μ -pulling down

- technique, *Journal of Alloys and Compounds*. 830 (2020) 154165.
- [88] G. Blasse, Energy transfer in oxidic phosphors, *Physics Letters A*. 28 (1968) 444–445.
 - [89] G. Blasse, Energy transfer in oxidic phosphors, *Philips Research Reports*. 24 (1969) 131.
 - [90] J. Wu, W. Zhuang, R. Liu, Y. Liu, T. Gao, C. Yan, M. Cao, J. Tian, X. Chen, Broadband near-infrared luminescence and energy transfer of Cr^{3+} , Ce^{3+} co-doped $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ phosphors, *Journal of Rare Earths*. 39 (2021) 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.05.008>.
 - [91] Y.-C. Chiu, W.-R. Liu, C.-H. Huang, Y.-T. Yeh, S.-M. Jang, Luminescence properties, crystal structure and LED package of potential blue-emitting phosphors- $\text{Ca}_2\text{BN}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}$, *Optics Express*. 20 (2012) 27361–27366.
 - [92] Z. Xia, R.-S. Liu, K.-W. Huang, V. Drozd, $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}:\text{Eu}^{2+}$: a green-emitting oxyfluoride phosphor for white light-emitting diodes, *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 15183–15189.
 - [93] L.G. Van Uitert, Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions, *Journal of the Electrochemical Society*. 114 (1967) 1048.
 - [94] D.L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids, *The Journal of Chemical Physics*. 21 (1953) 836–850.
 - [95] T. Liu, Q. Meng, W. Sun, Luminescent properties of Eu^{3+} doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ nanophosphors prepared by molten salt method, *Journal of Rare Earths*. 33 (2015) 915–921. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60505-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60505-6).
 - [96] F. Huang, Y. Gao, J. Zhou, J. Xu, Y. Wang, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped CaMoO_4 : a promising green upconversion phosphor for optical temperature sensing, *Journal of Alloys and Compounds*. 639 (2015) 325–329.
 - [97] P.A. Loiko, V.I. Dashkevich, S.N. Bagaev, V.A. Orlovich, A.S. Yasukevich, K. V Yumashev, N. V Kuleshov, E.B. Dunina, A.A. Kornienko, S.M. Vatnik, Spectroscopic and photoluminescence characterization of Eu^{3+} -doped monoclinic $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystal, *Journal of Luminescence*. 153 (2014) 221–226.
 - [98] M.L. Debasu, D. Ananias, A.G. Macedo, J. Rocha, L.D. Carlos, Emission-decay curves, energy-transfer and effective-refractive index in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanorods, *The Journal of Physical Chemistry C*. 115 (2011) 15297–15303.
 - [99] F. Auzel, Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, *Chemical Reviews*. 104 (2004) 139–173. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
 - [100] M.D. Chambers, D.R. Clarke, Doped oxides for high-temperature luminescence and lifetime thermometry, *Annual Review of Materials Research*. 39 (2009) 325–359.
 - [101] A. Ciriç, LumTHools - Software for fitting the temperature dependence of luminescence emission intensity, lifetime, bandshift, and bandwidth and luminescence thermometry and review of the theoretical models, *Journal of Luminescence*. 252 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119413>.
 - [102] C.C. Klick, J.H. Schulman, Luminescence in solids, in: *Solid State Physics*, Elsevier,

1957: pp. 97–172.

- [103] X. Hu, A. Zhang, H. Sun, F. Zeng, Y. Lei, L. Xie, R. Yu, B. Deng, H. Lin, Novel red-emitting $\text{Sr}_3\text{LaTa}_3\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$ phosphor with high color purity and stability for w-LEDs and visualization of latent fingerprint, *Journal of Luminescence*. 258 (2023) 119806. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119806>.
- [104] H. Zhu, C. Liang, W. Huang, *Physica B : Physics of Condensed Matter* Crystal structure and luminescent properties of Li^+ ions doped double tungstate $\text{KEu}(\text{WO}_4)_2$ red emitting phosphors, *Physica B: Physics of Condensed Matter*. 582 (2020) 411999. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.411999>.
- [105] L. Qin, J. Chen, X. Chen, H. Shao, Z. Wang, Photoluminescence, thermal stability and structural properties of red-emitting phosphors $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12} : \text{Eu}^{3+}$, *Journal of Luminescence*. 238 (2021) 118228.
- [106] Y. Lin, D. He, K. Jiang, R. Qin, J. Wang, Y. Shao, J. Yan, R. Yu, D. Zhang, S. Xie, L. Zhao, A novel red-emitting $\text{K}_5\text{La}(\text{MoO}_4)_4 : \text{Eu}^{3+}$ phosphor with a high quantum efficiency for w-LEDs and visualization of latent fingerprints, *Journal of Alloys and Compounds*. 960 (2023) 170563. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170563>.
- [107] C.W. Struck, W.H. Fonger, Dissociation of Eu^{3+} charge-transfer state in $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ and $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ into Eu^{2+} and a free hole, *Physical Review B*. 4 (1971) 22.
- [108] C.W. Struck, W.H. Fonger, Unified model of the temperature quenching of narrow-line and broad-band emissions, *Journal of Luminescence*. 10 (1975) 1–30.
- [109] B. Tian, B. Chen, Y. Tian, X. Li, J. Zhang, J. Sun, H. Zhong, L. Cheng, S. Fu, H. Zhong, Excitation pathway and temperature dependent luminescence in color tunable $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21} : \text{Eu}^{3+}$ phosphors, *Journal of Materials Chemistry C*. 1 (2013) 2338–2344.
- [110] Z. Tang, L. Jiang, J. Yang, J. Tang, A. Wu, Eu^{3+} -Activated Alkali Rare-Earth Double-Tungstate Nanoparticles for Near-Ultraviolet-Light-Triggered Indoor Illumination, *ACS Applied Nano Materials*. 5 (2022) 9072–9083. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c01379>.
- [111] K.K. Rasu, D. Balaji, S.M. Babu, Spectroscopic properties of $\text{Eu}^{3+} : \text{KLa}(\text{WO}_4)_2$ novel red phosphors, *Journal of Luminescence*. 170 (2016) 547–555. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.10.006>.
- [112] Z. Shi, J. Wang, H. Jiang, X. Guan, Y. Lu, J. Shi, Photoluminescence characteristics and energy transfer mechanism of $\text{Eu}^{3+} : \text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ microparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30 (2019) 3169–3176. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00597-y>.
- [113] Y. Wu, Y. Nien, Y. Wang, I. Chen, Enhancement of photoluminescence and color purity of $\text{CaTiO}_3 : \text{Eu}$ phosphor by Li doping, *Journal of the American Ceramic Society*. 95 (2012) 1360–1366.
- [114] J. Liao, B. Qiu, H. Wen, W. You, Photoluminescence green in microspheres of $\text{CaWO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ processed in conventional hydrothermal, *Optical Materials*. 31 (2009) 1513–1516.
- [115] D. Zhao, J.C. Shi, C.K. Nie, R.J. Zhang, Crystal structure and luminescent properties of

- two lithium lanthanide tungstate $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$), *Optik*. 138 (2017) 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.02.106>.
- [116] Y. Zhang, W. Gong, G. Ning, Novel red-emitting $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ phosphor with high thermal stability and high color purity for application in white light-emitting diodes, *New Journal of Chemistry*. 40 (2016) 10136–10143.
- [117] J. Xie, L. Cheng, H. Tang, X. Yu, Y. Wang, C. Wang, X. Mi, Q. Liu, X. Zhang, Synthesis and photoluminescence properties of $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2: \text{Eu}^{3+}$ red-emitting phosphor for NUV-based WLEDs, *Journal of Luminescence*. 219 (2020) 116841. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116841>.
- [118] B. Yan, L. Lin, J. Wu, F. Lei, Photoluminescence of rare earth phosphors $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{WO}_4: \text{RE}^{3+}$ and $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25})\text{O}_4: \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$), *Journal of Fluorescence*. 21 (2011) 203–211.
- [119] H. Fuks, S.M. Kaczmarek, L. Macalik, J. Hanuza, EPR properties of $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ single crystals weakly doped with Er, Yb and Nd, *Optical Materials*. 34 (2012) 2086–2090.
- [120] J. Zhan, S. Peng, Y. Zhu, Z. Zhu, J. Liu, H. Peng, X. Meng, L. Yang, Phase transitions and optical properties of Tb^{3+} activated $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ phosphors, *Ceramics International*. 50 (2024) 4896–4906. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.233>.
- [121] Z. Wang, H. Liang, Q. Wang, L. Luo, M. Gong, Luminescent properties of Tb^{3+} activated double molybdates and tungstates, *Materials Science and Engineering: B*. 164 (2009) 120–123.
- [122] X. Guo, J. He, M. Huang, R. Shi, Y. Chen, Y. Huang, J. Zhang, Z.-Q. Liu, Photoluminescence and thermal stability of Tb^{3+} -doped $\text{K}_4\text{SrSi}_3\text{O}_9$ phosphor with electron transition mechanisms, *Materials Research Bulletin*. 118 (2019) 110523.
- [123] S.K. Gupta, P.S. Ghosh, A.K. Yadav, N. Pathak, A. Arya, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, R.M. Kadam, Luminescence properties of $\text{SrZrO}_3/\text{Tb}^{3+}$ perovskite: host-dopant energy-transfer dynamics and local structure of Tb^{3+} , *Inorganic Chemistry*. 55 (2016) 1728–1740.
- [124] A.A. Betina, T.S. Bulatova, I.E. Kolesnikov, N.A. Bogachev, M.Y. Skripkin, A.S. Mereshchenko, Morphology and Luminescent Properties of Microcrystalline NaYF_4 Phosphors Doped with Terbium(III) Ions, *Russian Journal of General Chemistry*. 92 (2022) 2832–2837. <https://doi.org/10.1134/S1070363222120349>.
- [125] V. Singh, K.N. Shinde, M.S. Pathak, N. Singh, V. Dubey, P.K. Singh, H.D. Jirimali, Green emission from Tb^{3+} -doped $\text{CaLaAl}_3\text{O}_7$ phosphor—A photoluminescence study, *Optik*. 164 (2018) 407–413.
- [126] T.A. Safeera, E.I. Anila, An investigation on the luminescence quenching mechanism of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4: \text{Tb}^{3+}$ phosphor, *Journal of Luminescence*. 205 (2019) 277–281.
- [127] A.K. Bedyal, D.D. Ramteke, V. Kumar, H.C. Swart, Excitation wavelength and $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ content ratio dependent tunable photoluminescence from $\text{NaSrBO}_3: \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ phosphor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30 (2019) 11714–11726. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01533-4>.
- [128] R. Naik, S.C. Prashantha, H. Nagabhushana, H.P. Nagaswarupa, K.S. Anantharaju, S.C.

- Sharma, B.M. Nagabhushana, H.B. Premkumar, K.M. Girish, Mg_2SiO_4 : Tb^{3+} nanophosphor: auto ignition route and near UV excited photoluminescence properties for WLEDs, *Journal of Alloys and Compounds*. 617 (2014) 69–75.
- [129] T. Krishnapriya, A. Jose, T.A. Jose, E. Sreeja, N. V Unnikrishnan, P.R. Biju, An insight into the luminescent properties and Judd–Ofelt analysis of Eu^{3+} doped $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ phosphors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 31 (2020) 22452–22466.
- [130] G. Blasse, B.C. Grabmaier, G. Blasse, B.C. Grabmaier, *A general introduction to luminescent materials*, Springer, 1994.
- [131] Buijs, *ENERGY TRANSFER PROCESSES RARE EARTH COMPOUNDS*, (n.d.).
- [132] Y. Yuan, H. Lin, Q. Guo, F. Xu, L. Liao, L. Mei, A novel blue-purple Ce^{3+} doped whitlockite phosphor: Synthesis, crystal structure, and photoluminescence properties, *Journal of Rare Earths*. 39 (2021) 621–626.
- [133] N. Deopa, B. Kumar, M.K. Sahu, P.R. Rani, A.S. Rao, Effect of Sm^{3+} ions concentration on borosilicate glasses for reddish orange luminescent device applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 513 (2019) 152–158.
- [134] K.N. Kumar, L. Vijayalakshmi, J. Lim, J. Choi, Dazzling green luminescent and biocompatible Tb^{3+} -activated lanthanum tungstate nanophosphors for group-III evaluation of latent fingerprints and anticancer applications, *Journal of Alloys and Compounds*. 959 (2023) 170415. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170415>.
- [135] H. Jeong, R. Naik, M.S. Pathak, N. Singh, V. Singh, Photoluminescence features of green-emitting sol-gel synthesized $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ doped with Tb^{3+} phosphor for PDP applications, *Optik*. 226 (2021) 165920. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165920>.
- [136] H. Wang, T. Yang, L. Feng, Z. Ning, M. Liu, X. Lai, D. Gao, J. Bi, Energy Transfer and Multicolor Tunable Luminescence Properties of $\text{NaGd}_{0.5}\text{Tb}_{0.5-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ Phosphors for UV-LED, *Journal of Electronic Materials*. 47 (2018) 6494–6506. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6532-y>.
- [137] Z. Ghubish, M. El-Kemary, Influence of Li^+ doping on the luminescence performance of green nano-phosphor $\text{CaWO}_4\text{:Tb}^{3+}$ as a sweat pores fingerprint and cheiloscopy sensor, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 107 (2022) 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.11.026>.
- [138] R. Paikaray, T. Badapanda, H. Mohapatra, T. Richhariya, K. Tiwari, N. Brahme, S.N. Tripathy, Exploration of crystal structure, and luminescence behaviors of Terbium-activated CaWO_4 phosphor, *Journal of Molecular Structure*. 1290 (2023) 135902. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135902>.
- [139] X. Yu, F. Song, C. Zou, L. Luo, C. Ming, W. Wang, Z. Cheng, L. Han, T. Sun, J. Tian, Temperature dependence of luminescence behavior in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped transparent phosphate glass ceramics, *Optical Materials*. 31 (2009) 1645–1649.
- [140] L. Macalik, J. Hanuza, B. Macalik, W. Ryba-Romanowski, S. Gołąb, A. Pietraszko, Optical spectroscopy of Dy^{3+} ions doped in $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ crystals, *Journal of Luminescence*. 79 (1998) 9–19. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(98\)00020-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(98)00020-9).

- [141] K. V. Dorn, T. Schustereit, S. Strobel, I. Hartenbach, Seven Up: The Incorporation of Li^+ Cations in Yttrium Tungstate and Silicate Tungstate, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 643 (2017) 2050–2056. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700305>.
- [142] X. Qiao, H.J. Seo, Tunable white upconversion luminescence in $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped Yb-based $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$, *Materials Letters*. 105 (2013).
- [143] A.S. Kumar, R.A. Kumar, R.R. Bhattacharjee, Synthesis and optical characterization of Tm^{3+} doped CaAl_4O_7 for near-UV LED-based white light, *Journal of Luminescence*. 182 (2017) 130–136.
- [144] C. Jin, J. Zhang, Upconversion luminescence of $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$: Yb^{3+} - Tm^{3+} - $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ phosphors for optical temperature sensing, *Optics & Laser Technology*. 115 (2019) 487–492.
- [145] A. Fu, A. Guan, F. Gao, X. Zhang, L. Zhou, Y. Meng, H. Pan, A novel double perovskite $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$: Eu^{3+} red phosphor for solid-state lighting: synthesis and optimum luminescence, *Optics & Laser Technology*. 96 (2017) 43–49.
- [146] K. Subbotin, A. Titov, D. Lis, Y. Zimina, Y. Didenko, G.Z. Elabedine, K. Ereemeev, R.M. Solé, M. Aguiló, P. Volkov, P. Popov, E. Chernova, F. Díaz, P. Camy, P. Loiko, X. Mateos, Growth, structure refinement, thermal expansion and optical spectroscopy of Tm^{3+} -doped MgMoO_4 , *Optical Materials*. 138 (2023) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113648>.
- [147] P. Loiko, J.M. Serres, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, L. Zhang, Z. Lin, H. Lin, G. Zhang, K. Yumashev, Monoclinic Tm^{3+} : MgWO_4 : a promising crystal for continuous-wave and passively Q-switched lasers at $\sim 2 \mu\text{m}$, *Optics Letters*. 42 (2017) 1177–1180.
- [148] Y.K. Voron'ko, E. V Zharikov, D.A. Lis, A. V Popov, V.A. Smirnov, K.A. Subbotin, M.N. Khromov, V. V Voronov, Growth and spectroscopic studies of $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$: Tm^{3+} crystals: A new promising laser material, *Optics and Spectroscopy*. 105 (2008) 538–546.
- [149] H. Fu, Q. Ren, X. Wu, M. Pei, O. Hai, $\text{Ca}_3\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_{12}:\text{aTm}^{3+}$, bDy^{3+} : A potential tunable single-phased white-emitting phosphor under near-ultraviolet light excitation, *Journal of Luminescence*. 252 (2022) 119330. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119330>.
- [150] A. Durairajan, D. Thangaraju, M. Valente, S. Moorthy Babu, Structural, Morphological, Vibrational, and Photoluminescence Study of Sol–Gel-Synthesized $\text{Tm}^{3+}:\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ Blue Phosphors, *Journal of Electronic Materials*. 44 (2015) 4199–4206. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4002-3>.