

UNIVERSITE SAAD DAHLAD BLIDA1

**Faculté des Sciences
Département de Physique**



MEMOIRE DE MASTER

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

**SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES
STRUCTURALES ET OPTIQUES DE COMPOSES
D'OXYDE DE METAUX DOPES
PAR DES IONS LANTHANIDES:
APPLICATION: $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ DOPE Er^{3+}**

Par

Adour Meriem

Devant le jury composé de :

M. DERBAL	Professeur	U. de Blida	Président
B. Rekik	Maître de conférence A,	U. de Blida	Examineur
A. DEMIAI	Maître assistant A,	U. de Blida	Rapporteur

Blida, Octobre 2016

ملخص

تمحورت دراستنا هذه حول دراسة بعض من ثنائيات التنغستات (الصوديوم) التي تمت الإحاطة بدراسة كل خصائصها (الضوئية، البلورية ...) من خلال السنوات السابقة.

يتعلق الأمر بالخصوص بثاني التنغستات الصوديوم الذي قمنا بتطعيمه بمادة الأربيوم لمختلف التراكيز 5,3,1% .

من خلال تحاليل هذه المادة بواسطة انعراج الأشعة السينية على شكلها المسحوق ، سمح لنا بإثبات إنتمائها إلى الأنظمة الرباعية.

دراسة التحاليل عبر الأشعة ما تحت الحمراء بتحويل فورييه و تحاليل رمان ، أعنتنا في دراسة مختلف أطوار الإاهتزازات بمختلف أشكالها .

الخصائص الضوئية للمركب ثنائي التنغستات مطعم أربيوم لمختلف التراكيز أنجزت من خلال جهاز الماسح الضوئي لإظهار الإشاعات الضوئية الصادرة.

Résumé

Le thème de ce mémoire est consacré à l'étude des doubles tungstates, bien connus depuis de nombreuses années. Notre attention s'est tournée vers le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ que nous avons dopé à l'erbium (III) à différentes concentrations 1, 3 et 5%.

L'étude a porté sur les propriétés structurales et optiques du composé à différentes concentrations d' Er^{3+} .

La caractérisation par diffraction des rayons X des poudres nous a permis de confirmer la structure quadratique du composé. La spectroscopie par infrarouge (FTIR), et la spectroscopie Raman nous a amené à étudier les modes de vibrations de la molécule.

L'étude des propriétés optiques du $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé par l'ion Er^{3+} , à différentes concentrations a été réalisée par la spectroscopie de photoluminescence.

Abstract

The theme of this thesis is devoted on the study of double tungstates, although known for many years. Our attention turned on the $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ compound which we have doped with Erbium at various concentrations 1, 3, and 5%.

We focused our study on the structural and optical properties of the compound at various concentrations of Er^{3+} .

The characterization of the x-ray diffraction of the powder material allowed us to certify the tetragonal structure of the compound.

The Raman spectroscopy and Infra red spectroscopy are studied lead us to the vibrational mode of the molecule.

The study of the optical properties of the $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ doped with Er^{3+} at various concentrations has been realized to photoluminescence spectroscopy.

Remerciements

Ce travail a été mené au sein du laboratoire LASICOM du département de physique, de la faculté des sciences, de l'université Saad Dahlab Blida 1.

Ma grande gratitude, mon profond respect et mes sincères remerciements et reconnaissances à Monsieur A. DEMIAI pour avoir accepté d'être le promoteur de mon mémoire, ainsi que pour son encouragement et la grande confiance qu'il m'a accordée. Je le remercie pour la qualité du sujet qu'il a su prodiguer et pour la lecture et l'analyse attentive de mon rapport.

Je remercie également le professeur M. DERBAL directeur du laboratoire LASICOM à l'Université de Blida1, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

Nous remercions chaleureusement le Docteur B. Rekiq, d'avoir accepté de participer au jury et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce mémoire.

Mes remerciements chaleureux sont aussi adressés à la Chef de département de physique Madame OUIR de l'Université Saad Dahlab Blida 1.

Un grand merci au Dr. A. BOUMEDIENNE de nous avoir encouragés durant le cursus, au Dr. F. BOUAMRA de ses conseils.

Je ne saurai d'oublier de remercier toute les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidés dans l'élaboration de ce travail, professeur Belal à Mr Boulahouèche chef de département de chimie pour nous avoir facilité l'accès au laboratoire de chimie (FTIR).

Un remerciement particulier aux membres du laboratoire ILM, Lyon1 pour leur aide dans la caractérisation de nos matériaux

Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tous simplement que : Je dédie ce travail à :

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

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

A mon très cher fiancé

A mes chers frères

A mes sœurs et leurs époux

A mes petits neveux : Adam, Lyne et Mouad.

A mes cousins et cousines.

A mes très chère amies.

A tous les membres de ma promotion.

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

A tous ceux qui me sont chers et que j'ai omis de citer.

TABLE DES MATIERE

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX	
LISTE DES SYMBOLES	
CHAPITRE 1 ETAT DE L'ART DES DOUBLES TUNGSTATES.....	14
0.1 Introduction.....	14
1.1 Aperçu sur les matériaux luminescents.....	15
1.2 Les doubles tungstates $AL(WO_4)_2$	15
1.3 Propriétés structurales.....	17
1.4 Propriétés optiques des lanthanides.....	18
1.4.1 Structure électroniques des ions terres rares.....	18
1.4.2 Niveaux d'énergie des ions terres rares.....	20
1.4.3 Spectroscopie des ions terres rares.....	22
1.4.4 L'ion Erbium Er^{3+}	23
1.4.5 Règle de sélection.....	24
1.5 Conclusion.....	26
CHAPITRE 2 SYNTHÈSE DU DOUBLE TUNGSTATE $NAY(WO_4)_2$	
DOPE ER, ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE	
CARACTERISATIONS.....	27

2.1	Elaboration de matériaux.....	27
2.1.1	Synthèse des composés doubles tungstates.....	27
2.1.2	Procédé de la synthèse.....	28
2.1.3	Matériel utilisé.....	28
2.1.4	Produits chimiques utilisés.....	30
2.1.5	Calculs des masses des produits.....	31
2.1.6	Réalisation de la synthèse.....	31
2.2	Techniques expérimentales de caractérisation.....	33
2.2.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	33
2.2.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier..	35
2.2.2.1	Principe de la FTIR.....	36
2.2.2.2	Modes de vibration.....	37
2.2.3	Spectroscopie Raman.....	39
2.2.3.1	Introduction.....	39
2.2.3.2	Principe de l'effet Raman.....	39
2.2.3.3	Analyse spectrale.....	42
2.2.3.3. a	Appareillage.....	42
2.2.3.3. b	Intérêt de la spectroscopie Raman.....	43
2.2.4	Photoluminescence.....	44
CHAPITRE 3	RESULTATS ET DISCUSSION	45
3.1	Introduction.....	45
3.2	Résultats structurales.....	45
3.2.1	Diffraction des rayons X.....	45
3.2.1.1	Enregistrement des spectres DRX.....	45

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates.....	16
Figure 1.2	Structure cristalline de CaWO_4	18
Figure 1.3	Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s.....	20
Figure 1.4	Diagramme schématique de l'éclatement des niveaux énergétiques des ions terres rares sous l'effet de différentes interactions.....	22
Figure 1.5	configuration électronique d'Erbium.....	23
Figure 1.6	Niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+}	24
Figure 1.7	Transitions optiques de l'ion erbium.....	26
Figure 2.1	Four à moufle Carbolite.....	30
Figure 2.2	Pesée de la poudre.....	32
Figure 2.3	Profil de température du composé dans le four.....	32
Figure 2.4	Schéma de diffraction de Bragg.....	34
Figure 2.5	Porte échantillon de poudre à analyser.....	36
Figure 2.6	Domaine de l'infrarouge dans le spectre électromagnétique	36
Figure 2.7	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	37

Figure 2.8.a	Modes de vibrations d'élongation symétrique d'une molécule.....	38
Figure 2.8.b	Modes de vibrations d'élongation asymétrique d'une molécule.....	38
Figure 2.9.a	Modes de vibrations de déformation dans le plan d'une molécule.....	38
Figure 2.9.b	Modes de vibrations de déformation hors plan d'une molécule.....	39
Figure 2.10	Schéma montrant processus de diffusion de la lumière.....	40
Figure 2.11	Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.....	41
Figure 2.12	Les différents rais de diffusion Raman.....	41
Figure 2.13	Spectromètre Raman	43
Figure 2.14	Processus d'excitation et de désexcitation	44
Figure 3.1	Diffractogramme des poudres NYW:Er ³⁺	46
Figure 3.2	Diffractogramme des poudres NYW : Er ³⁺ de la fiche JSCPS.....	47
Figure 3.3	Paramètre c/a en fonction de la concentration en ions Er ³⁺	54
Figure 3.4	Spectres Raman de NaY(WO ₄) ₂ dopé Er ³⁺ excité à 473 nm.....	56
Figure 3.5	Spectre d'émission NaY(WO ₄) ₂ dopé Er ³⁺	58
Figure 3.6	Spectre FTIR des composés NaY(WO ₄) ₂ dopés 1, 3 et 5%.....	60
Figure 3.7	Montage de mesure de la luminescence.....	61
Figure 3.8	Spectre d'émission NaY(WO ₄) ₂ dopé Er ³⁺ excité à 489 nm..	61

Tableau3.10	Energie de vibration infrarouge.....	59
-------------	--------------------------------------	----

Liste des symboles

H : Hamiltonien

E : énergie

Ψ : fonction d'onde

e : Charge d'électron

m : masse d'électron

r_i : distance entre le noyau et le $i^{\text{ème}}$ électron

r_{ij} : distance entre les deux électrons i et j

l_i : moment cinétique orbital de l'électron i

s_i : spin de l'électron i

L : moment cinétique orbital totale

S : spin totale

J : moment cinétique totale

ξ : Constante de couplage spin orbite

H_0 : l'énergie cinétique et potentielle de l'électron dans le champ du noyau

H_C : interaction électron-électron

H_{SO} : interaction spin orbite de l'électron

G : dégénérescence de l'état fondamentale

λ : longueur d'onde

Δ_i : Opérateur laplacien de l'électron numéro i

a, b, c : paramètres de maille

T : température

INTRODUCTION

Depuis des années, de nombreuses recherches ont été effectuées concernant les matériaux tungstates, basé sur les propriétés structurales, vibrationnelles et optiques, et cela pour des applications spectroscopique (matériaux laser ou scintillateur) ou autre.

Le travail que nous avons entrepris dans le cadre de ce mémoire concerne l'étude des propriétés structurales et optiques de composés d'oxyde de métaux dopés par des ions lanthanides. Notre attention s'est tournée vers le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, (NYW), que nous avons dopé à l'erbium (III).

Le chapitre 1 de ce mémoire est consacré à une recherche bibliographique concernant les propriétés de l'ion Er^{3+} dans le cas de son insertion dans une matrice cristalline, ainsi qu'un aperçu sur les doubles tungstates.

Le chapitre 2 présente la méthode d'élaboration de nos matériaux en poudre, ainsi que les différentes techniques expérimentales (la diffraction par les rayons X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie Infrarouge et la Photoluminescence) utilisé pour l'étude de nos matériaux.

Le chapitre 3, regroupe les résultats expérimentaux obtenus (structuraux, vibrationnelles et spectroscopiques) du composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ pur et $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Er^{3+} aux concentrations 1%, 3% et 5%. Ces résultats sont présentés comme suit :

- Identification de la structure par la DRX.
- Interprétation des résultats des spectres Raman et Infrarouge par étude des modes de vibration.
- Interprétation des propriétés spectroscopiques.

Ce travail prend fin par une conclusion générale sur l'ensemble de l'étude.

Chapitre 1

Etat de l'art des doubles tungstates

CHAPITRE 1

Etat de l'art des doubles tungstates

L'objectif de ce chapitre est d'avoir une idée sur les matériaux luminescents et les matériaux double tungstates à travers une recherche bibliographique.

1.1 Aperçu sur les matériaux luminescents :

Les matériaux luminescents font partie intégrante de notre environnement, nous les trouvons dans la majeure partie des applications : de l'éclairage à la visualisation des écrans de téléphone mobile à la télévision.

La technologie moderne met aussi à profit ces composés luminescents, par exemple, les nouveaux écrans plats électroluminescents ou les écrans renforceurs d'image de rayon X [1]. La recherche et le développement de matériaux luminescents de terre rares commencent à couvrir l'ensemble du champ de lumière solide.

Les substances luminescentes de terres rares présentent de nombreux avantages :

- La capacité d'absorber l'énergie d'excitation.
- Une haute efficacité de conversion.
- Un large spectre d'émission, allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.
- Une durée de vie de fluorescence de nanosecondes à quelques millisecondes, jusqu'à plus de dix heures de phosphorescence.

Les propriétés physiques et chimiques des matériaux stable, capable de résister à un faisceau d'électrons, rayonnement de haute énergie. [2]

1.2 Les doubles tungstates $AL(WO_4)_2$:

Le matériau étudié est un double tungstate répondant à la stoechiométrie $AL(WO_4)_2$. Cette famille implique un grand nombre de cations répartis à travers tout le tableau périodique (alcalins, métaux, métaux de transition, lanthanides).

Ce type de matériaux de formule $AL(WO_4)_2$, où A est un alcalin monovalent et L un cation trivalent, ont été très largement étudiés par Klevtsov et Klevtsova depuis les années 1960, notamment du point de vue de leur structure [3].

Dans une étude de tous les matériaux étudiés, les auteurs ont montré que :

Les tungstates binaires comprenant un alcalin se répartissent en une vingtaine de structures dérivent toutes de quatre familles types que sont les structures :

- Scheelite $CaWO_4$
- Wolframite $(Fe, Mn) WO_4$
- Type K $Al(MoO_4)_2$
- type gamma : $Rb Pr (WO_4)_2$ [3]

La variété des formes cristallines observées correspond à des modifications structurales initiées par la température soit par le rayon des cations alcalins et trivalents. [5]

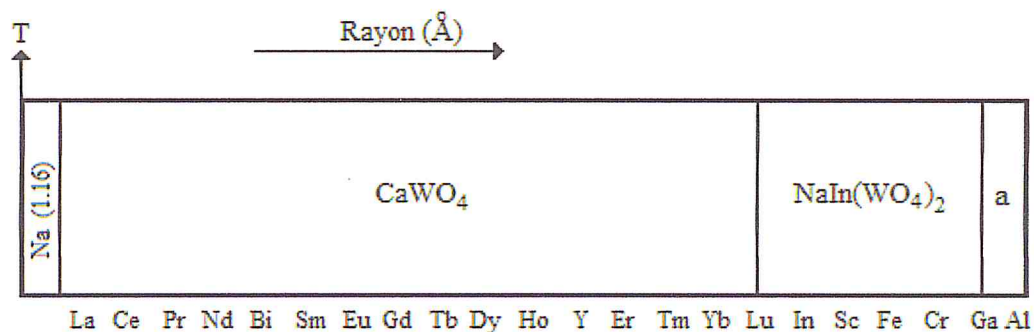
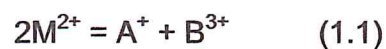


Figure 1.1 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates [4].

Selon les connaissances, les tungstates divalents MWO_4 cristallisent suivant deux types structuraux dont la nature dépend du rayon de l'ion M^{2+} .



Lorsque le rayon de l'ion M^{2+} est inférieur à 1 Å, la structure est celle du wolframite $FeWO_4$. Lorsque celle-ci est supérieure à 1 Å, le double tungstate cristallise avec la structure de la scheelite $CaWO_4$. Le tungstène y occupe des sites tétraédriques tandis que les ions Ca^{2+} se placent au centre d'un cube déformé. [6]

L'introduction d'ions trivalents dans la structure scheelite a été très largement étudiée, en particulier dans le cas des ions lanthanidiques en raison des propriétés luminescentes qui en résultent. [6]

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux tungstates de Calcium qui sont très intéressants du point de vue de leurs applications : photoluminescence, fibre optique, détecteurs de rayonnement, l'intérêt majeur de ce système réside du fait que le constituant CaWO_4 présente des caractéristiques de luminescence sous excitation photonique. [7]

Les propriétés de ces matériaux sont très sensibles aux conditions d'élaboration et à la présence soit de défauts (lacunes interstitiels), soit de dopants, il a été établi que certains défauts lacunaires notamment lacunes d'oxygène pouvaient amplifier ou annuler les réponses luminescentes sous flux photoniques UV ou X. [7]

1.3 Propriétés structurales :

D'après L.S.Cavalcante et al [7], le tungstate de calcium CaWO_4 cristallise dans un système quadratique de type scheelite. Son groupe d'espace est $I4_1/a$

(C_{4h}^6).

❖ Les paramètres de maille sont les suivants :

Paramètres	a (Å)	c (Å)	α, β, γ	V (Å ³)	système	Groupe d'espace
CaWO_4	5,243	11,430	90°	312,715	Quadratique	$I4_1/a$

Tableau 1.1 : les paramètres de maille du tungstate de calcium [7].

❖ Position atomique :

- Ca (0 0.25 0.625);
- W (0 0.25 0.125);
- O (0.15 0.01 0.625).

-I 4ad [I 41/a:2] #88
 a=5.242Å
 b=5.242Å
 c=11.372Å
 α=90.000°
 β=90.000°
 γ=90.000°

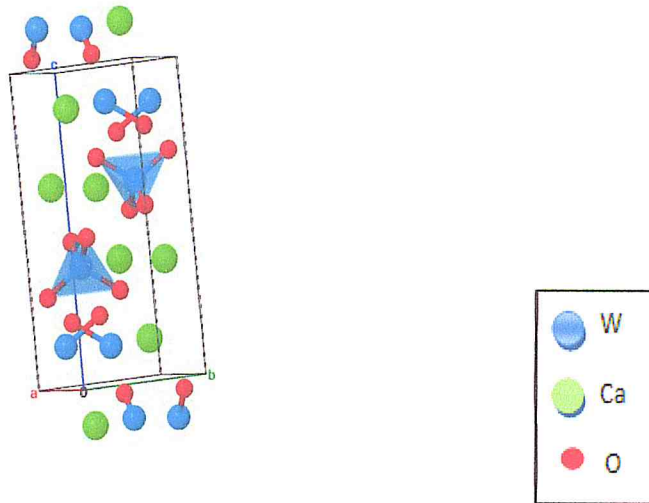


Figure 1.2 : Structure cristalline de CaWO₄. [8]

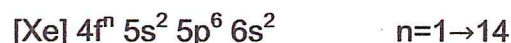
1.4 Propriété optique des lanthanides :

1.4.1 Structure électronique des ions de terres rares :

La famille des lanthanides ou terres rares regroupe les éléments dont le numéro atomique est compris entre le lanthane (Z=57) jusqu'au lutécium (Z=71). Ainsi, on peut compter 15 atomes terres rares dans le tableau périodique des éléments.

Ces éléments ont été découverts pour la première fois sous forme d'oxydes en 1794 par Gadolin [9] à Ytterby en Suède. Les terres rares, très proches chimiquement, il a fallu 100 années après leur découverte pour qu'on puisse les isoler et répertorier [9].

Les terres rares se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f après celui des couches externes 5s, 5p et 6s contrairement aux autres atomes répertoriés. Leurs configurations électroniques spéciales caractérisent leurs comportements une fois introduits dans une matrice cristalline :



En général, les lanthanides s'ionisent sous forme trivalente TR³⁺ avec la perte d'un électron de la couche 4f et deux électrons 6s², les électrons 4f restants sont alors écrantés par les électrons des couches externes, ce qui rend les ions terre rare moins sensibles au champ extérieur. [10]

Les configurations électroniques des ions de terres rares sont représentées dans le tableau (1.2) :

Ions de terres rares trivalents	Configurations électroniques
Lanthane, La^{3+}	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$
Cérium, Ce^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
Praséodyme, Pr^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^2 6s^2$
Néodyme, Nd^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$
Prométhium, Pm^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$
Samarium, Sm^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$
Europium, Eu^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$
Gadolinium, Gd^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$
Terbium, Tb^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^8 6s^2$
Dysprosium, Dy^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$
Holmium, Ho^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$
Erbium, Er^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$
Thulium, Tm^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$
Ytterbium, Yb^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$
Lutécium, Lu^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$

Tableau 1.2 : Configurations électroniques des ions de terres rares. [11]

Les fonctions d'onde des orbitales 4f sont caractérisées par une distribution radiale concentrée plus proche du noyau que les couches pleines $5s^2 5p^6$ (figure 1.3).

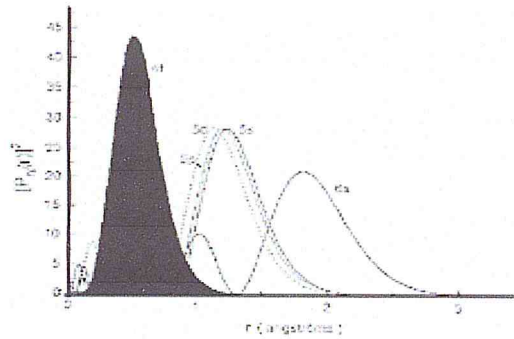


Figure 1.3 : Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s [12]

1.4.2 Niveaux d'énergie des ions de terres rares :

Les états énergétiques de l'ion libre satisfont à l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

Où H est l'Hamiltonien, E son énergie et Ψ sa fonction d'onde.

La recherche des niveaux d'énergie des ions libres de terres rares nécessite d'écrire l'Hamiltonien en tenant compte de toutes les interactions entre les électrons 4f entre eux et les interactions de ces électrons avec le noyau et les électrons de la couche pleine, en négligeant un certain nombre d'interactions et avec considération des approximations successives pour faciliter la résolution du problème, on peut écrire l'Hamiltonien du système sous la forme [10] :

$$H = H_0 + H_c + H_{SO} \quad (1.3)$$

Avec :

- H_0 exprime l'énergie cinétique et potentielle de l'électron dans le champ du noyau, il est alors possible de déterminer la position en énergie de chaque configuration électronique [10].

$$H_0 = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1.4)$$

- H_C exprime l'interaction électron-électron, d'une paire d'électron à une distance r_{ij} l'un de l'autre, et qui lève la dégénérescence des niveaux $4f$ en $2S+1$ termes ^{2S+1}L . [10]

$$H_C = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

$r_{ij} = |r_i - r_j|$ représente la distance entre l'électron i et l'électron j .

- H_{SO} exprime l'interaction spin orbite de l'électron, qui est l'interaction entre le moment magnétique orbital, qui est due au mouvement de l'électron autour du noyau, et le moment magnétique intrinsèque à l'électron [4] et qui lève alors la dégénérescence de chacun des $2S+1$ termes précédents en J sous-niveaux $^{2S+1}L_J$. [10]

$$H_{SO} = \sum_i^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (1.6)$$

ξ : Est la constante de couplage spin orbite.

\vec{l}_i : Le moment cinétique orbital.

\vec{s}_i : Moment cinétique de spin de l'électron.

La dégénérescence de l'état fondamental $4f^n$ est donnée par :

$$G_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n!)} \quad (1.7)$$

L'erbium possède 11 électrons dans la couche $4f$, donc elle est dégénérée 364 fois.

Pour résoudre ce système, on traite en perturbation H_C et H_{SO} sur H_0 , il existe ensuite deux types de modèle en fonction de l'élément étudié :

- Le modèle de Russel-Sanders pour les atomes légers ou $H_C \gg H_{SO}$ et donc H_{SO} est traité en perturbation sur H_C . [9]
- Le modèle de couplage j-j pour les atomes plus lourds ou $H_{SO} \gg H_C$ et donc H_C est traité en perturbation sur H_{SO} . [9]

Avec :

H_C correspond au champ cristallin, l'addition de ce terme à l'Hamiltonien ne lève que partiellement la dégénérescence en $(2S+1)(2L+1)$ niveaux noté ^{2S+1}L , selon l'approximation de Russell-Sanders, [9] les sous-niveaux résultant de l'interaction avec le champ cristallin sont nommés niveaux de Stark et sont déterminés à l'aide de la théorie des groupes. [10]

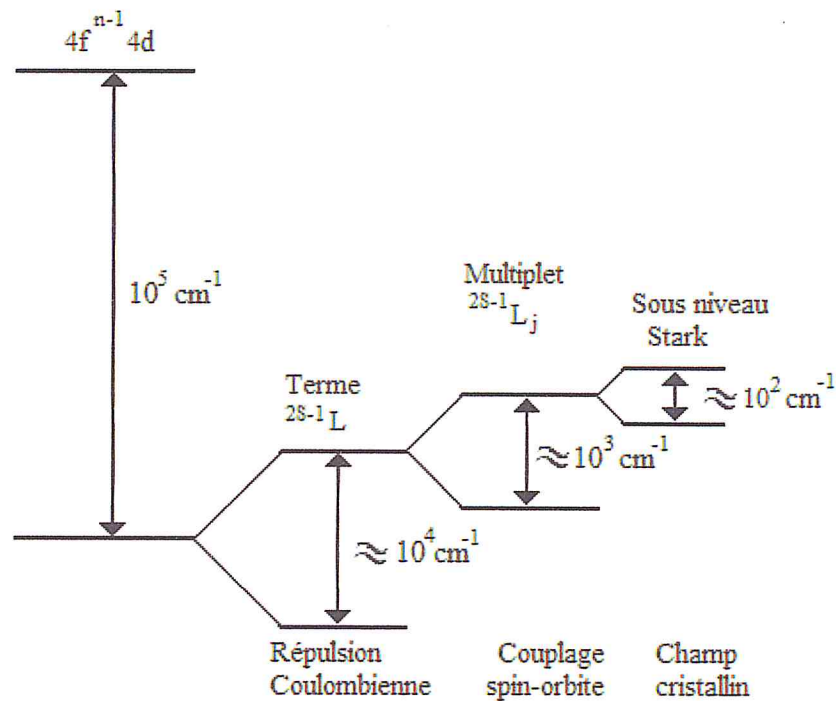


Figure 1.4 : Diagramme schématique de l'éclatement des niveaux énergétiques des ions terres rares sous l'effet de différentes interactions [10]

1.4.3 Spectroscopie des terres rares :

Les niveaux d'énergie électroniques seront décrits par les nombres quantiques n , l , m_l , et m_s pour décrire la projection du moment cinétique et du spin.

Les valeurs de l correspondant à $l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ sont décrites respectivement par la lettre $s, p, d, f, g, h, i, \dots$ [5]

On va dénoter le niveau d'énergie des fonctions d'onde caractérisées par les mêmes valeurs de leur spin total S et leur moment cinétique total L , sous la forme suivante ^{2S+1}L

Là encore, on utilise la convention suivante : $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ sont décrites respectivement par les lettres majuscules $S, P, D, F, G, H, I, \dots$

On note que le degré de dégénérescence de ce niveau est donné par :

$$g = (2S+1) \times (2L+1) \quad (1.8)$$

1.4.4 L'ions erbium Er^{3+} :

L'atome de l'erbium Er, de numéro atomique $Z = 68$, possède une couche 4f contenant 12 électrons, sa configuration électronique est la suivante : $[\text{Xe}] - 4f^{11} 5d^1 6s^2$. Lorsque l'atome d'erbium est incorporé dans une matrice solide celui ci perd 3 électrons pour devenir l'ion Er^{3+} . [5]

Pour un ion Er^{3+} , un électron de la couche 4f a pour nombres quantiques $n = 4$, $l = 3$ et $-l > m_l > l$. En prenant en compte les règles de Hund :

- Pour une configuration électronique donnée, la valeur de S du fondamental est donnée par le maximum de S compatible avec le principe d'exclusion de Pauli.
- La valeur de L du fondamental est donnée par le maximum de L compatible avec la première règle et le principe de Pauli.
- $J = L - S$ Pour une sous couche à moitié remplie ou moins qu'à moitié remplie, $J = L + S$ Pour une sous couche plus qu'à moitié remplie.

+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow

Figure 1.5 : configuration électronique d'Erbium. [13]

1. Le moment cinétique total est donc $L = 2 \times 3 + 2 \times 2 + 2 \times 1 + 0 - 1 - 2 - 3 = 6$, ce qui correspond au symbole spectroscopique I.
2. Le moment de spin total est donc de $S = 3 \times \frac{1}{2} = 3/2$.
3. Le moment cinétique total $J = L + S = 6 + 3/2 = 15/2$.

Ce qui nous donne pour le niveau fondamental de l'erbium la notation spectroscopique ${}^{2S+1}L_J = {}^4I_{15/2}$.

Les transitions dipolaires magnétiques sont fréquemment observées sur les spectres des lanthanides (bloc f). [14]

La première règle de sélection est que les transitions entre états de même parité sont interdites. En d'autres termes, les transitions d-d pures sont interdites mais des transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Cela signifie qu'une transition est interdite si elle implique une redistribution des électrons dans le même type d'orbitale. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme $\Delta l = \pm 1$ et elle est connue sous le nom de règle de Laporte. [14]

La deuxième règle de sélection est que les transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites (interdiction de spin). Plus simplement, $\Delta S = 0$. Elle est appelée règle de sélection de spin ou encore règle de sélection de la multiplicité. [14]

Ce qui fait que les transitions dipolaires électriques $4f \rightarrow 4f$ par la règle de Laporte sont interdites, et en introduisant l'ion terre rare dans une matrice et sous l'effet du champ cristallin, les états de la configuration $4f^n$ sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée $4f^{n-1} 5d$.

Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont connues par les transitions dipolaires forcées impliquant les règles de sélection suivantes :

$$\Delta S = 0 \quad \Delta l \leq 6 \quad |\Delta J| \leq 6 \quad [10]$$

On peut enfin montrer les différentes transitions optiques possibles dans l'ion erbium :

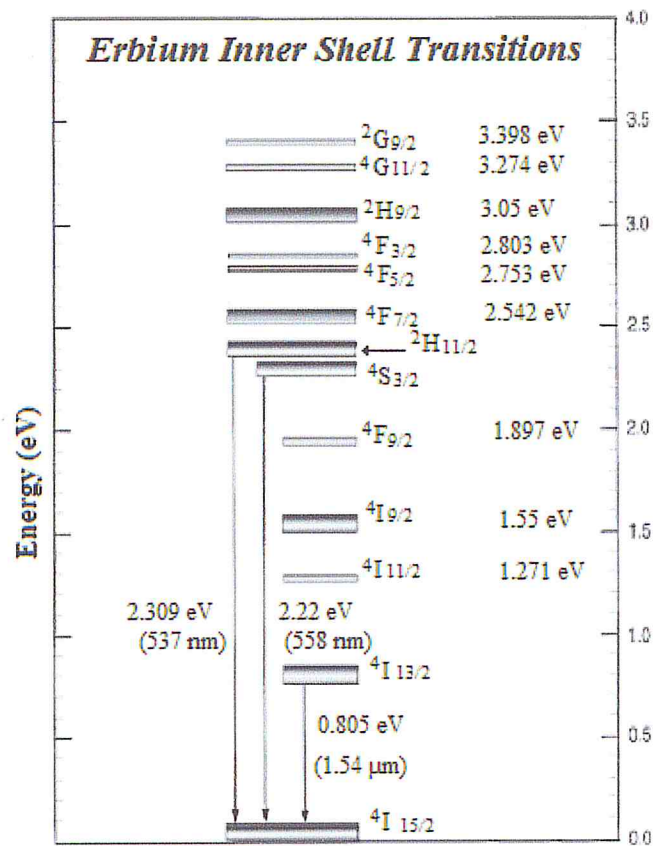


Figure 1.7 : Transitions optiques de l'ion erbium [13].

1.5 Conclusion :

Dans ce premier chapitre, j'ai regroupé quelques propriétés générales des matériaux doubles tungstates type scheelite (propriétés optique et structurales) et des matériaux luminescents.

Dans le chapitre suivant, nous passons à la partie expérimentale ainsi que la synthèse de nos matériaux.

Synthèse du double tungstate
 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Er^{3+} , et
techniques expérimentales de
caractérisations

CHAPITRE 2

Synthèse du double tungstate NaY (WO₄)₂ dopé Er³⁺, et techniques expérimentales de caractérisations

2.1 Elaboration des matériaux :

Dans le présent chapitre, nous passons en revue des différentes étapes de la synthèse réalisée au laboratoire LASICOM.

2.1.1 Synthèse des composés doubles tungstates :

Nous avons élaboré tous nos composés à partir de produits de base de haute pureté. Ces produits se présentent sous forme de poudres : carbonate de sodium, oxyde d'yttrium, oxyde d'erbium et trioxyde de tungstène.

Toutes les poudres sont soigneusement manipulées en utilisant des gants, des masques ainsi que des lunettes de protection afin d'éviter une quelconque contamination par inhalation ou par contact, pour les raisons suivantes :

- Na₂CO₃ : solide poudreux blanc, absorbe l'humidité de l'air (hygroscopique). Ce produit cause une irritation faible de la peau et une irritation sévère des yeux.
- Y₂O₃ : solide poudreux blanc. Ce produit est irritant pour les yeux. Le port des gants est obligatoire. Se laver soigneusement les mains après manipulation
- WO₃ : Il existe très peu de données toxicologiques concernant les effets du tungstène et de ses composés sur les êtres humains. Néanmoins le document du NIOSH (Centers of Disease Control and Prevention), parut en 1977 aux Etats Unis, résume quelques études de toxicité pour l'exposition aiguë et chronique et la carcinogénicité pour le tungstène métallique et différents composés du tungstène tel que le **trioxyde de tungstène**. De manière générale, l'élément tungstène étant insoluble est considéré comme

présentant une faible toxicité. Les composés solubles sont quant à eux plus toxiques que les insolubles [14].

- Er_2O_3 : Par ingestion, l'erbium est légèrement toxique, mais ce n'est pas le cas de ses composés. Il n'a pas de rôle biologique dans le corps humain et il se concentre principalement dans les os, ainsi que dans le foie et les reins.

Pour éviter toute contamination des produits de base et perdre ainsi le degré de pureté d'origine du produit nous devons éviter de remettre la poudre en excès lors de la pesée dans les boîtiers d'origine. Les instruments de pesées tels que la spatule, le pinceau et support de pesées sont systématiquement nettoyés à l'éthanol ou bien changés après chaque manipulation d'un produit.

2.1.2 Procédé de la synthèse :

Les synthèses ont toutes été réalisées dans un four à moufle. Ce four est muni d'un régulateur, permettant de programmer une séquence de chauffe adaptée.

Une balance de précision à trois décimales est utilisée pour les pesées. La pesée est réalisée à l'aide de feuilles en aluminium et sont changées à chaque pesée de nouveaux produits.

Les poudres ainsi pesées sont mélangées dans un mortier en agate et sont finement broyées.

2.1.3 Matériel utilisé :

Pour réaliser la synthèse, nous avons utilisé le matériels cité ci-dessous, afin de faire un traitement thermique et d'obtenir le composé désiré

. 2.1.3.1 Balance :

Une balance électronique de précision de type de Sartorius Basic à 3 décimales pour les pesées.

2.1.3.2 Mortier :

Le mortier et le pilon sont en agate, variété de quartz microcristallin caractérisé par sa finesse de grain et de la luminosité de la couleur, adapté aux procédés de broyage. En raison de sa dureté et sa capacité à résister aux acides, l'agate est utilisée pour fabriquer des mortiers et des pilons pour broyer et mélanger les produits chimiques.

2.1.3.3 Creusets :

Nous avons utilisé des nacelles en alumine comme creuset. Les creusets doivent être en platine pour éviter toute attaque par les produits de ses parois.

2.1.3.1 Four :

Un four de marque CARBOLITE possédant un régulateur de température de type 3216 a été utilisé. Ce four, du laboratoire LASICOM, est basé sur une série de régulateurs de température qui reposent sur des algorithmes PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée). Ce sont des fonctions mathématiques permettant de réguler la puissance et la température souhaitée du four. Du point de vue circuit c'est un système de contrôle, permettant d'effectuer un asservissement en boucle fermée du système (four). Le régulateur permet de programmer cinq segments de trois commandes : pente lente de chauffage, palier et pente de refroidissement.

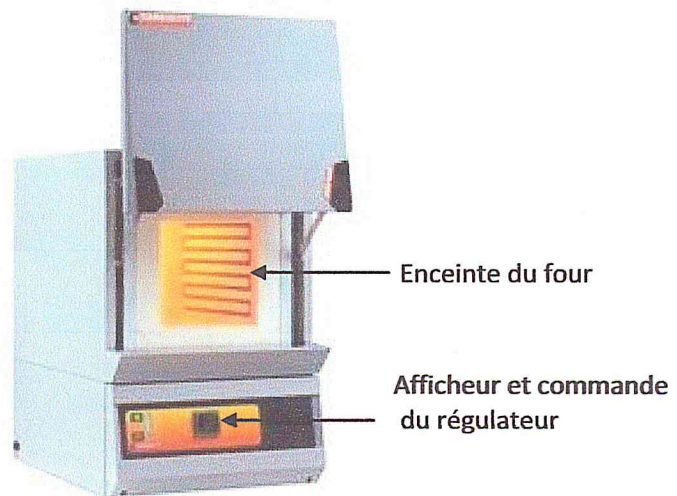


Figure 2.1 : Four à moufle Carbolite.

2.1.4 Produits chimiques utilisés :

Les produits de base utilisés, sont des oxydes de métaux, sous forme de poudres de pureté citée dans le tableau 2.1. Ces composés inorganiques sont mélangés dans des rapports stœchiométriques, selon l'équation :



Les puretés des produits chimiques de base utilisés pour la synthèse de NYW à différentes concentrations, sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Désignation	Formule	Pureté %
Oxyde de Tungstène (VI)	WO ₃	99+
Oxyde d'Yttrium (III)	Y ₂ O ₃	99.999
Carbonate de Sodium (III)	Na ₂ CO ₃	99+
Oxyde d'Erbium (III)	Er ₂ O ₃	99.99

Tableau 2.1 : Produits utilisés au laboratoire.

2.1.5 Calcul des masses des produits :

Pour calculer les masses de produits de base pour la synthèse nous avons utilisé le logiciel Excell. A partir de l'équation (1) nous calculons la masse du produit final à synthétiser. Pour une masse de 1.5 g de produit $\text{NaY}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_2$ en poudre, nous calculons sa masse molaire puis par une règle de trois nous calculons les masses des poudres de Na_2CO_3 , de WO_3 , de Y_2O_3 et de Er_2O_3 . Après cette opération, le mélange ainsi réalisé, est mis dans un mortier puis broyé finement.

Les poudres sont pesées dans les rapports stœchiométriques, suivant le tableau ci-dessous :

Composé	Masse pour 1,50 g de composé (g)			
	Non dopé	Dopé 1%	Dopé 3%	Dopé 5%
WO_3	1,145	1,143	1,140	1,137
Na_2CO_3	0,131	0,131	0,130	0,130
Y_2O_3	0,279	0,276	0,269	0,263
Er_2O_3	0,000	0,005	0,014	0,023

Tableau 2.2 : Masses de poudres de base pour 1.5g de composé NYW dopé Er^{3+} .

Les poudres sont ensuite broyées dans un mortier en agate puis placées dans une nacelle en alumine. Pour chaque opération nous pesons systématiquement la nacelle avec son contenant afin de le comparer avec le poids après réaction. Les nacelles sont ensuite placées à l'intérieur du four à moufle.

2.1.6 Réalisation de la synthèse :

Le travail commence par une pesée précise à trois décimales. Nous devons respecter le protocole de la pesée : éviter de contaminer les produits de base et faire des pesées précises.



Figure 2.2 : Pesée de la poudre.

Le mélange réalisé est mis dans le mortier et broyé finement. Nous obtenons une solution solide, que nous versons dans une nacelle en alumine.

La nacelle est placée dans le four à moufle à une température de 900°C , on garde la même rampe de la montée $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et un palier de 48h avec un refroidissement lent.

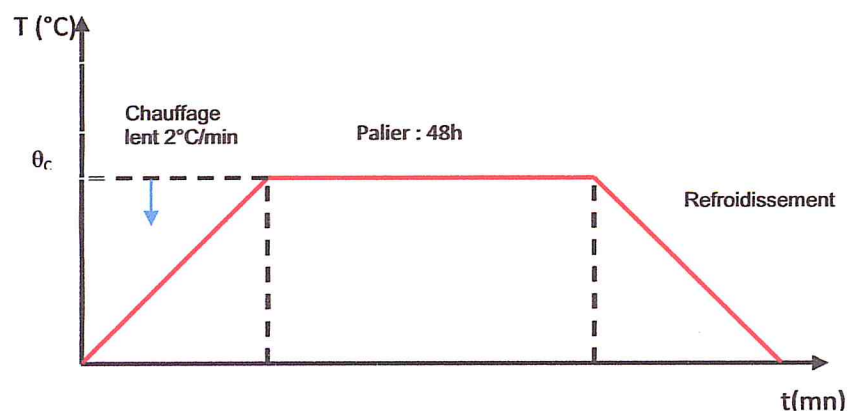


Figure 2.3 : Profil de température du composé dans le four.

Le réglage débute par la fixation de la température de commande, le palier au bout duquel la solution solide réagira. Nous devons chauffer progressivement en évitant de calciner la poudre et de permettre au Na_2CO_3 de volatiliser. Pour cela nous avons opté pour une pente de chauffage lent de $120^{\circ}\text{C}/\text{heure}$, ce qui équivaut à $2^{\circ}/\text{mn}$.

Le profil de température est un graphique qui correspond à la durée de passage au four du composé à synthétiser en fonction des différentes étapes de chauffage. Un chauffage progressif de la température ambiante à la température de commande voulue, que nous maintenons durant plusieurs heures. A la fin du palier, nous procédons à un refroidissement progressif, nous éteignons le four et laissons refroidir par inertie.

Une fois le produit synthétisé nous passons à l'étape de caractérisation des composés obtenus : diffraction X, spectroscopie Raman, FTIR et photoluminescence.

2.2 Techniques expérimentales de caractérisation :

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

L'efficacité de la diffraction des poudres par les rayons X a rendu cette méthode la technique principale utilisée pour la détermination des structures cristallines des matériaux. Dans un cristal idéal, les atomes, ions ou molécules ont un arrangement régulier dans les trois dimensions de l'espace [20].

Lors d'un traitement thermique d'un matériau, différentes réactions peuvent avoir lieu, par exemple : déshydratation, évaporation et liquéfaction de certaines substances, transformation de phases cristallines, dissolution et cristallisation de nouvelles phases. Pour cela, la diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution des phases cristallines lors d'un tel traitement. L'identification des phases cristallines par diffraction rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. [15-16]

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

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

Avec :

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

θ : l'angle de diffraction

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

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

La conséquence de la condition de diffraction de Bragg veut dire qu'il y a des intensités pouvant être détectées dans certaines directions de l'espace. Les profils des intensités diffractées seront alors déterminées par un profil de spectroscopie X.

Ces profils, dont les caractéristiques sont leurs positions et leurs intensités, dépendent directement de la structure cristalline du matériau étudié. Par conséquent, la détermination des caractéristiques structurales du matériau est possible par comparaison avec les données cristallographiques telles que les fiches JCPDS par exemple. Si les indices de Miller peuvent être attribués aux différentes réflexions de Bragg, elles peuvent être utilisées pour calculer les paramètres du réseau. [17-18]

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées que sous des angles $2\theta_{hkl}$ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident. [17]

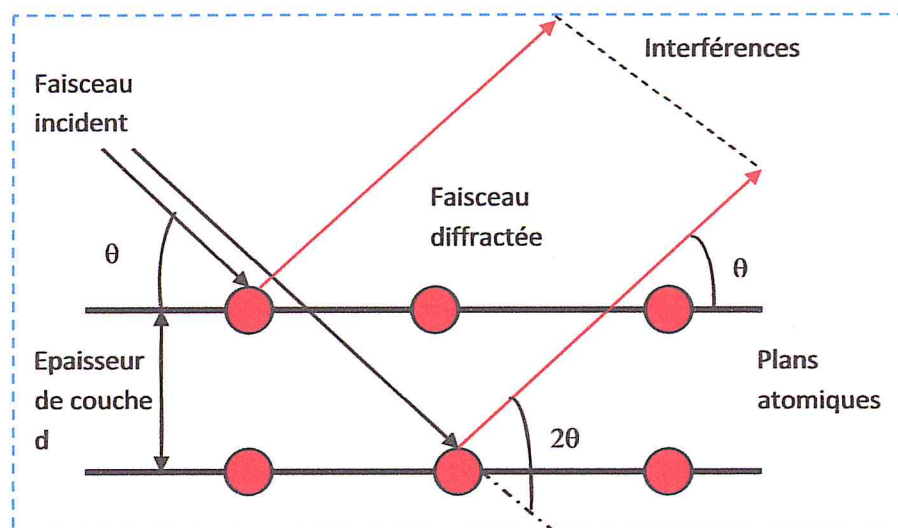


Figure 2.4 : Schéma de diffraction de Bragg. [17]

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son spectre (positions et intensités des raies diffractées) avec des spectres de phases connues. Afin de pouvoir comparer des spectres obtenus à partir de différentes radiations (λ) on utilise, au lieu des angles $2\theta_{hkl}$ les valeurs d_{hkl} , qui sont une propriété caractéristique du cristal. [17-18]

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui largement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés [19]. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux [19-21]

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents, à l'état de poudre, permettent [22] :

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

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent de déterminer [22] :

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

Les spectres de diffraction ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Bragg-Brentano Bruker D8 Advance, à l'UCBL de Lyon1, muni d'un passeur d'échantillons, dont la longueur de radiation monochromatique est 1.5406 Å et comprenant un ensemble divisé en trois parties essentielles :

- Un tube de rayons X avec anticathode de cuivre de longueurs d'ondes des raies : $k_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$, $k_{\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$.
- Un goniomètre avec détecteur à rayons X, qui permet de mesurer les angles et l'intensité des plans réticulaires diffractés ;
- Une plage de mesure électronique traitant le signal obtenu au niveau du détecteur.

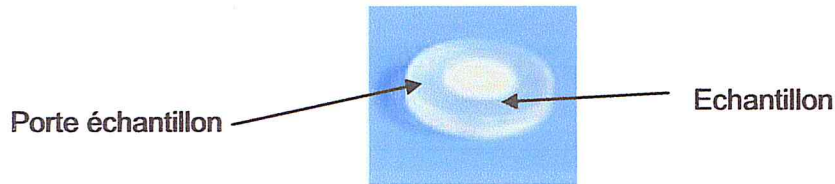


Figure 2.5 : Porte échantillon de poudre à analyser.

2.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel [23]. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes.

Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}). [23]

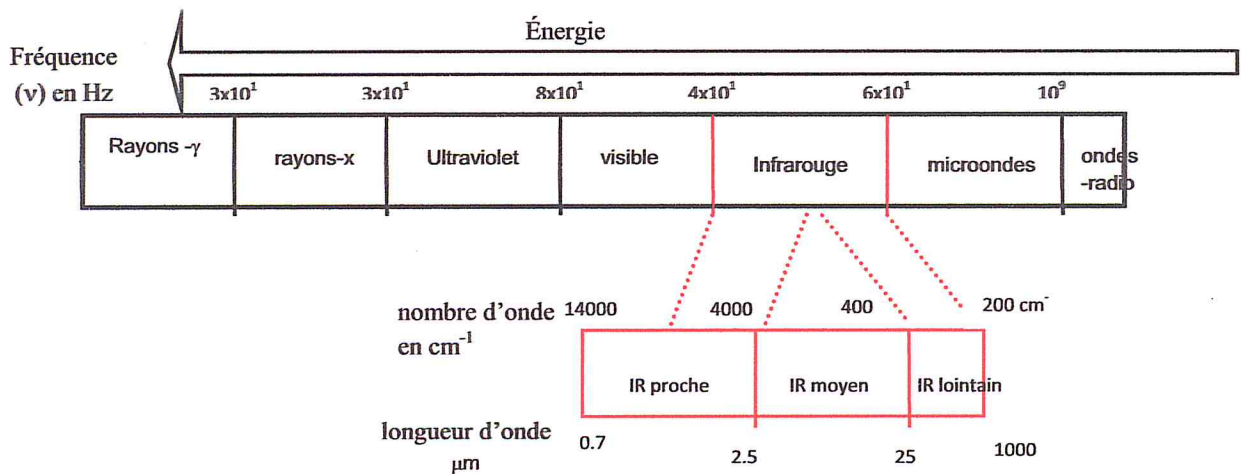


Figure 2.6 : Domaine de l'infrarouge dans le spectre électromagnétique. [23]

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés [24].

Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. [25]

2.2.2.1 Principe de la FTIR :

La technique FTIR se base sur l'absorption d'un rayon infrarouge par le matériau [25], ce qui va provoquer des vibrations caractéristiques des liaisons chimique pour pouvoir déterminer les groupements chimiques caractéristique du matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par un faisceau dans l'infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise [26]. Le domaine infrarouge explorer est entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [25]. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie [26-27].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe. La figure décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [27].

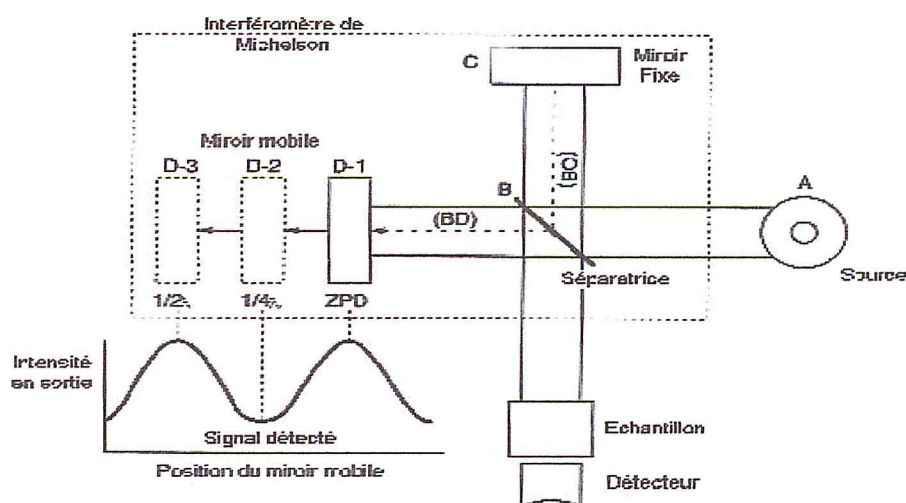


Figure 2.7 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [26].

2.2.2.2 Modes de vibration :

Les deux principaux modes de vibrations dans une molécule, représentés par les figures, pouvant donner lieu à l'absorption de rayonnement [28].

❖ Modes d'élongation (stretching).

- Le mode d'élongation symétrique :

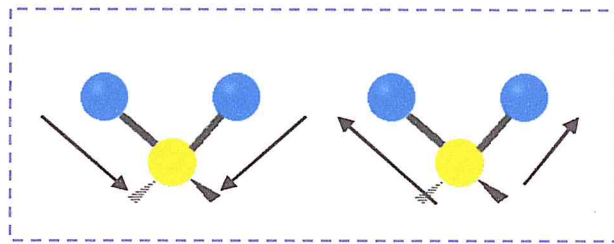


Figure 2.8.a : Modes de vibrations d'élongation symétrique d'une molécule.

- Le mode d'élongation antisymétrique :

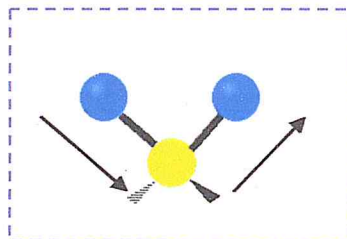


Figure 2.8.b : Modes de vibrations d'élongation antisymétrique d'une molécule.

❖ Modes de déformation (bending) :

- Déformations dans le plan :

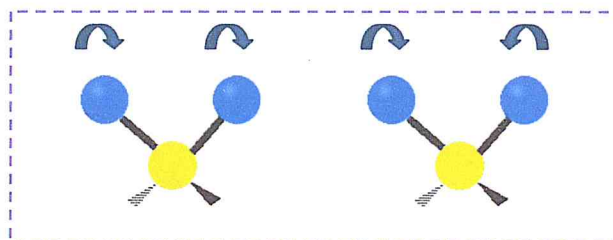


Figure 2.9.a : Modes de vibrations de déformation dans le plan d'une molécule.

- Déformations hors plan :

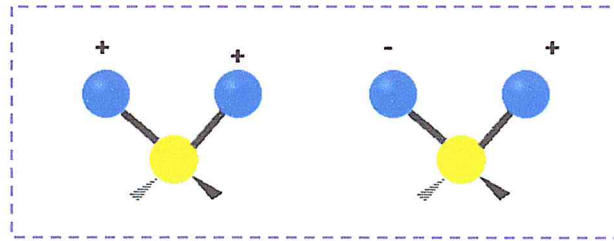


Figure 2.9.b : Modes de vibrations de déformation hors plan d'une molécule.

Remarque :

Les signes + et – dans les schémas des figures, signifient que le groupe se déplace vers l'avant pour le premier cas et vers l'arrière pour le second cas.

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

2.2.3 Spectroscopie RAMAN :

2.2.3.1 Introduction :

En 1928, en Inde, le physicien Sir Chandrasekhara Venkata Raman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique [29].

La spectroscopie Raman étudie les transitions vibrationnelles à partir d'un processus de diffusion de la lumière. Elle apporte des données complémentaires à la spectrométrie d'absorption infrarouge [30].

2.2.3.2 Principe de l'effet Raman :

L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon, la majeure partie du

faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation) [30].

L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- Une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion Élastique ou diffusion Rayleigh.
- Une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion Inélastique ou diffusion Raman.

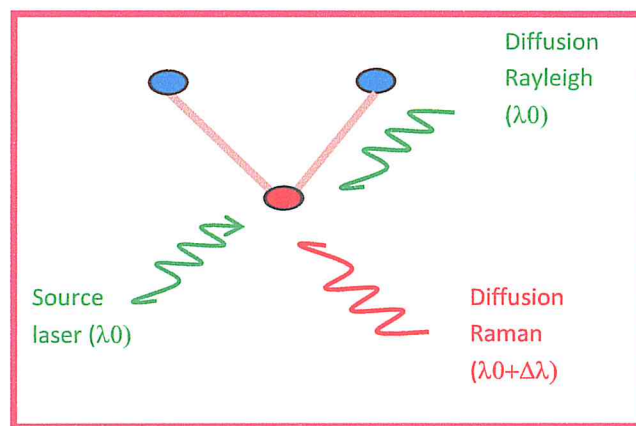


Figure 2.10 : Schéma montrant processus de diffusion de la lumière [30].

Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé état virtuel. Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [31] :

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes

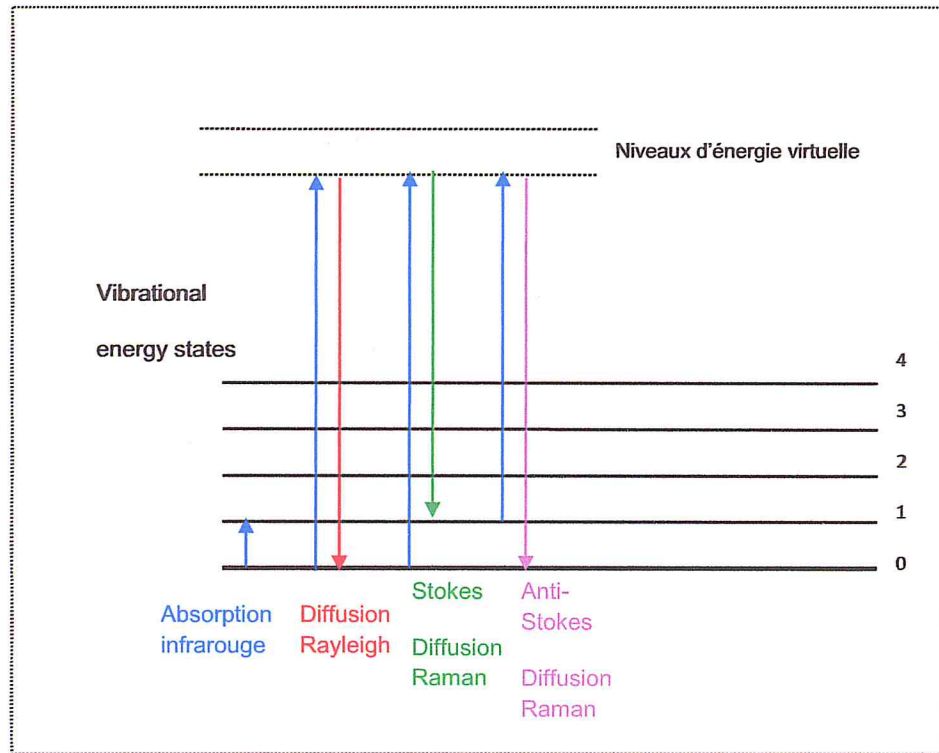


Figure 2.11 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman [29].

Cela se traduit par des raies de diffusion :

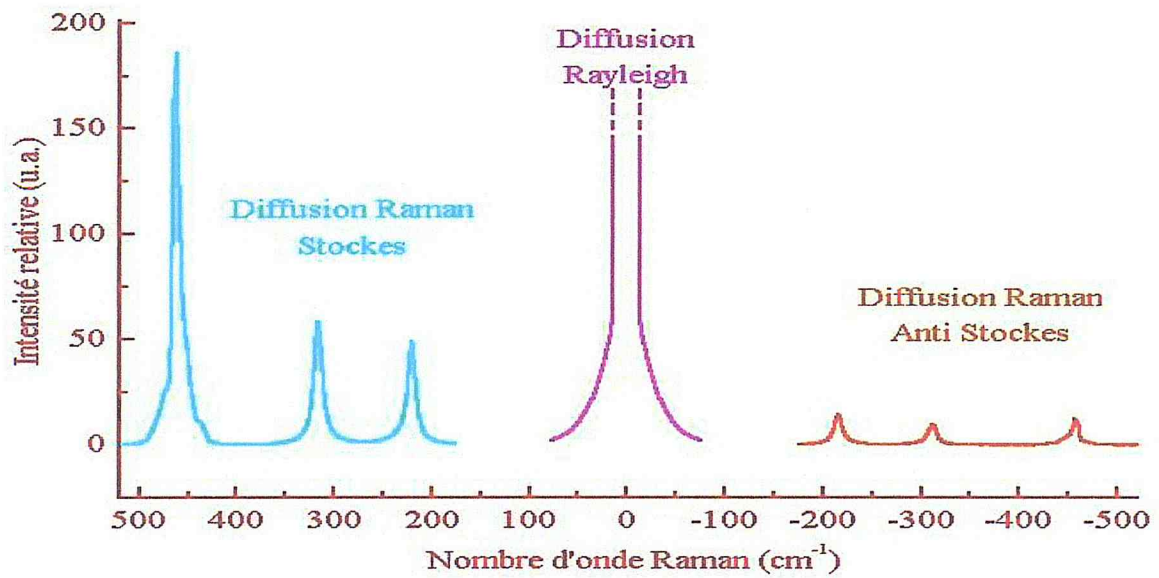


Figure 2.12 : Les différents raies de diffusion Raman.

Il est à noter que l'intensité des raies Stokes est plus importante que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes [30].

Un spectre Raman est donc une empreinte structurale du composé analysé. Il donne des informations qualitatives et quantitatives sur le matériau [32].

La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, émission..) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman, d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques [33].

2.2.3.3 Analyse spectrale :

2.2.3.3.a Appareillage :

Depuis 1990, il existe des microscopes Raman possédants un système dispersif à réseau, un laser proche infrarouge (780nm) et un détecteur très sensible. Il existe deux types de spectromètre Raman : conventionnel et à transformée de Fourier, qui peuvent tous les deux être équipés d'un microscope [34].

Un spectromètre Raman comprend :

- une source lumineuse monochromatique (source laser),
- un système de collection de la lumière diffusée,
- un système dispersif ou interféromètre,
- un système de détection de la lumière recueillie,
- un système de traitement de données.

Le spectromètre Raman est constitué suivant le schéma (figure 2.14) : les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au

séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement [29].

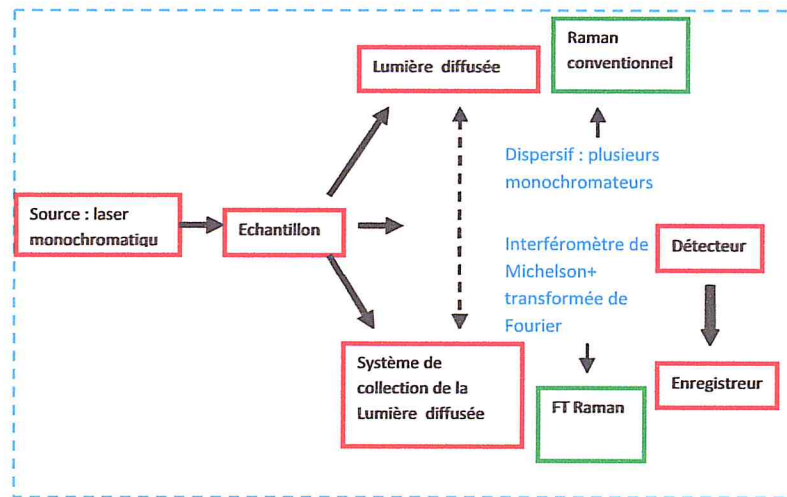


Figure 2.13 : Spectromètre Raman [30].

2.2.3.3.b Intérêt de la spectroscopie Raman :

a) Les informations accessibles par spectrométrie Raman :

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues

- Identification de phases ou de composés chimiques,
- Caractérisation des matériaux,
- Détermination de la structure moléculaire,
- Etude des systèmes amorphes et cristallins. [29]

b) Intérêt de la spectroscopie Raman :

L'intérêt de la spectroscopie Raman est que cette technique :

- Est une analyse non destructive.
- Etude de solutions aqueuses possible.
- Résolution spatiale meilleure en microscopie (1 à 5 μm suivant la longueur d'onde du laser utilisée). [34]

2.2.4 Spectroscopie de Photoluminescence :

Le principe de la spectroscopie de photoluminescence est d'étudier l'émission de photons d'un échantillon après excitation grâce à une radiation. [9]

La spectroscopie de photoluminescence continue (PL) est une technique permettant de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau.[9-13]

En PL continue, l'intensité de photoluminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons émis. La puissance de la source excitatrice est également un paramètre ajustable de l'expérience.[9-13]

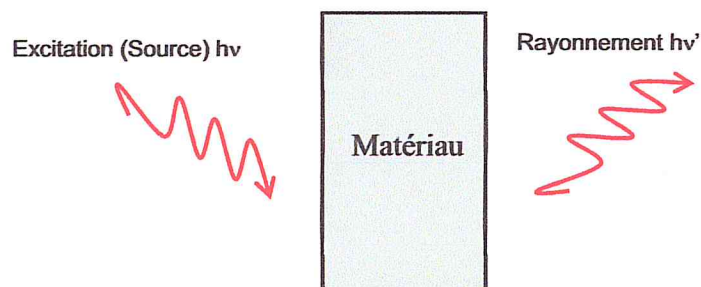


Figure 2.14 : Processus d'excitation et de désexcitation [13].

Résultats et discussion

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Introduction :

Nous voulons dans ce chapitre exposer les résultats de caractérisation de notre étude structurale et optique du composé polycristallin NYW dopé Er^{3+} sous forme de poudre. Ces résultats, nous permettent de mieux comprendre l'importance des ces techniques expérimentales. D'autre part, ces résultats nous donnent l'occasion de faire une comparaison avec des résultats théoriques.

3.2 Résultats structurales :

3.2.1. Diffraction par les rayons X :

3.2.1.1 Enregistrement des spectres DRX :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressé au double tungstate de sodium, appartenant a famille de la scheelite. Celle-ci est a une structure de type quadratique, où nous avons dopé avec l'ion trivalent erbium Er^{3+} de la série des lanthanides. Le NYW a une température de fusion de 1258°C et une densité de 6.62 mg/m^3 .

3.2.1.2 Analyse des spectres DRX :

Les diagrammes de diffraction expérimentaux des rayons X sur poudre de $\text{NaY}_{(1-x)}\text{Er}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=1, 3$ et 5% sont représentés dans la figure 3.2 , ces diagrammes ont été tracés a l'aide du programme OriginPro 8 dans le but de faire une comparaison entre les spectres de différentes concentrations représentés.

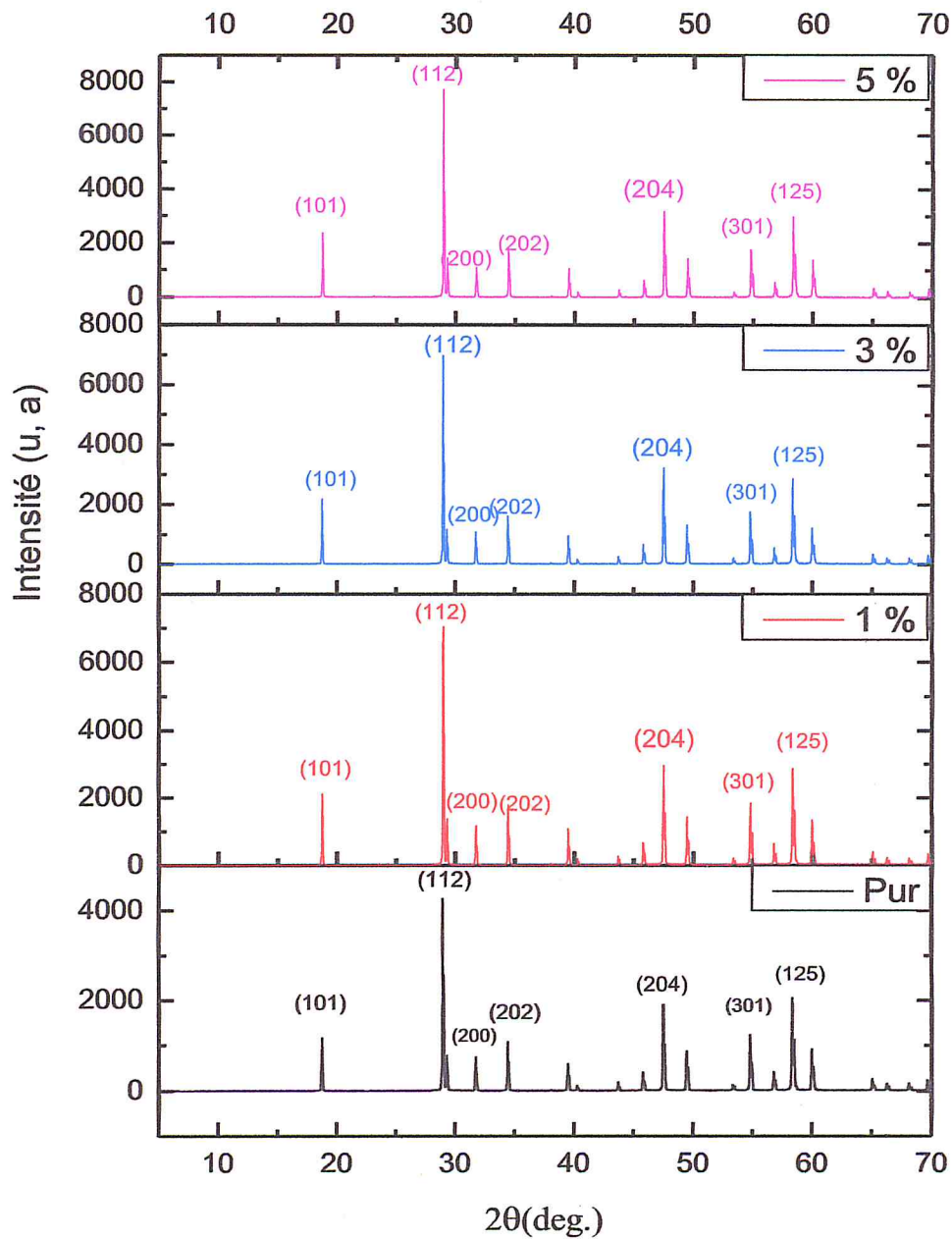


Figure 3.1 : Diffractogramme des poudres NYW : Er³⁺.

Les diffractogrammes représentent les pics de diffraction de rayons X des poudres pour NaY(WO₄)₂ non dopé et dopé Er³⁺ à 1, 3 et 5%, nous pouvons voir sur la figure 3.2, que ces pics ne changent pas de position pour les différentes concentrations. Les spectres sont les mêmes que la fiche JCPDS selon la figure 3.3 :

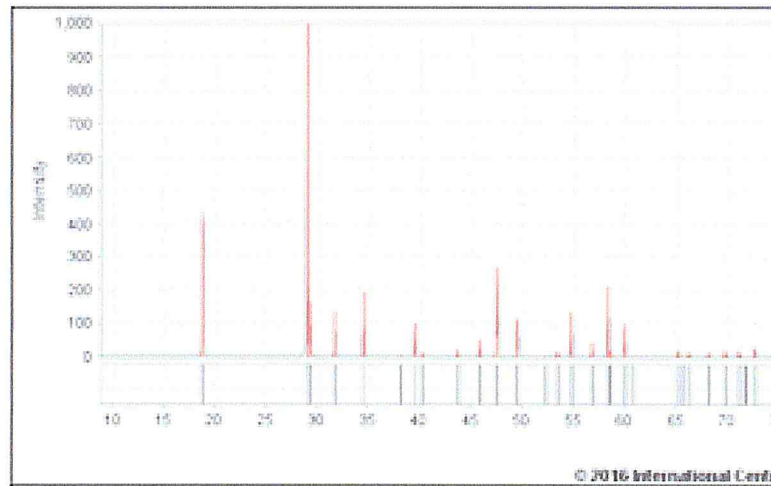


Figure 3.2 : Diffractogramme des poudres NYW : Er^{3+} de la fiche JSCPS.

La première étape du travail consiste à faire l'indexation du spectre non dopé et des spectres dopés avec le logiciel Excel des raies (hkl) puis faire la comparaison du diffractogramme obtenu pour les matériaux synthétisés avec ceux de la banque de donnée de la fiche JCPDS (PDF Card - 04-002-3855.jpg), afin d'identifier la ou (les) phase (s) et de rechercher s'il existe un même diagramme des rayons X donc la même structure.

Les tableaux (3.1, 3.2, 3.3, 3.4) représentent les positions des raies observées sur le diffractogramme :

N	Valeurs de la fiche du NaY(WO ₄) ₂						
	2θ (°) obs	2θ (°) JCPDS	d _{hkl} (Å)	Intensité	h	k	l
1	18.733	18,748	4,72912	417	1	0	1
2	28.910	28,932	3,08352	999	1	1	2
3	29.262	29.285	3,04715	161	1	0	3
4	31.701	31.732	2,8175	132	0	0	4
5	34.412	34.398	2,605	197	2	0	0
6	38.053	38.023	2,36456	3	2	0	2
7	39.464	39.459	2,28173	100	2	1	1
8	40.248	40.263	2,23801	14	1	1	4
9	43.687	43.721	2,0687	21	1	0	5
10	45.777	45.786	1,98006	50	1	2	3
11	47.482	47.495	1,91273	264	2	0	4
12	49.443	49.438	1,84201	113	2	2	0
13	53.337	53.330	1.71641	14	3	0	1
14	54.785	54.841	1,67338	131	1	1	6
15	56.752	56.781	1.62001	42	1	2	5
16	58.302	58.301	1.58134	211	3	1	2
17	58.468	58.502	1.57637	16	3	0	3
18	59.946	59.948	1.5476	89	2	2	4
19	60.113	60.100	1.53823	13	1	0	7
20	65.023	65.018	1.43326	23	3	2	1
21	65.225	65.584	1.42224	1	1	3	4
22	66.253	66.293	1.40875	13	0	0	8
23	68.101	68.100	1.37569	13	3	0	5
24	69.649	69.660	1.37569	20	2	3	3

Tableau 3.1: Indexsation des valeurs observées de 2θ comparées avec la fiche du NaY(WO₄)₂ pour le composé NaYWO₄ non dopé.

N	Valeurs de la fiche du NaY(WO ₄) ₂						
	2θ (°) obs	2θ (°) JCPDS	d _{hkl} (Å)	Intensité	h	k	l
1	18.792	18,748	4,72912	417	1	0	1
2	28.977	28,932	3,08352	999	1	1	2
3	29.301	29.285	3,04715	161	1	0	3
4	31.746	31.732	2,8175	132	0	0	4
5	34.451	34.398	2,605	197	2	0	0
6	38.062	38.023	2,36456	3	2	0	2
7	39.506	39.459	2,28173	100	2	1	1
8	40.284	40.263	2,23801	14	1	1	4
9	43.726	43.721	2,0687	21	1	0	5
10	45.818	45.786	1,98006	50	1	2	3
11	47.552	47.495	1,91273	264	2	0	4
12	49.500	49.438	1,84201	113	2	2	0
13	53.388	53.330	1.71641	14	3	0	1
14	54.822	54.841	1,67338	131	1	1	6
15	56.802	56.781	1.62001	42	1	2	5
16	58.306	58.301	1.58134	211	3	1	2
17	58.512	58.502	1.57637	16	3	0	3
18	59.985	59.948	1.5476	89	2	2	4
19	60.145	60.100	1.53823	13	1	0	7
20	65.073	65.018	1.43326	23	3	2	1
21	65.247	65.584	1.42224	1	1	3	4
22	66.228	66.293	1.40875	13	0	0	8
23	68.119	68.100	1.37569	13	3	0	5
24	69.719	69.660	1.37569	20	2	3	3

Tableau 3.2 : Indexation des valeurs observées de 2θ comparées avec la fiche du NaY(WO₄)₂ pour le composé NaYWO₄: 1% Er³⁺.

N	Valeurs de la fiche du NaY(WO ₄) ₂						
	2θ (°) obs	2θ (°) JCPDS	d _{hkl} (Å)	Intensité	h	k	l
1	18.746	18,748	4,72912	417	1	0	1
2	28.942	28,932	3,08352	999	1	1	2
3	29.274	29.285	3,04715	161	1	0	3
4	31.709	31.732	2,8175	132	0	0	4
5	34.414	34.398	2,605	197	2	0	0
6	38.030	38.023	2,36456	3	2	0	2
7	39.483	39.459	2,28173	100	2	1	1
8	40.249	40.263	2,23801	14	1	1	4
9	43.706	43.721	2,0687	21	1	0	5
10	45.789	45.786	1,98006	50	1	2	3
11	47.492	47.495	1,91273	264	2	0	4
12	49.462	49.438	1,84201	113	2	2	0
13	53.332	53.330	1.71641	14	3	0	1
14	54.786	54.841	1,67338	131	1	1	6
15	56.773	56.781	1.62001	42	1	2	5
16	58.302	58.301	1.58134	211	3	1	2
17	58.491	58.502	1.57637	16	3	0	3
18	59.947	59.948	1.5476	89	2	2	4
19	60.119	60.100	1.53823	13	1	0	7
20	65.070	65.018	1.43326	23	3	2	1
21	65.252	65.584	1.42224	1	1	3	4
22	66.263	66.293	1.40875	13	0	0	8
23	68.105	68.100	1.37569	13	3	0	5
24	69.660	69.660	1.37569	20	2	3	3

Tableau 3.3 : Indexation des valeurs observées de 2θ comparées avec la fiche du NaY(WO₄)₂ pour le composé NaYWO₄ : 3% Er³⁺.

N	Valeurs de la fiche du NaY(WO ₄) ₂						
	2θ (°) obs	2θ (°) JCPDS	d _{hkl} (Å)	Intensité	h	k	l
1	18.765	18,748	4,72912	417	1	0	1
2	28.943	28,932	3,08352	999	1	1	2
3	29.302	29.285	3,04715	161	1	0	3
4	31.712	31.732	2,8175	132	0	0	4
5	34.426	34.398	2,605	197	2	0	0
6	38.048	38.023	2,36456	3	2	0	2
7	39.449	39.459	2,28173	100	2	1	1
8	40.266	40.263	2,23801	14	1	1	4
9	43.707	43.721	2,0687	21	1	0	5
10	45.803	45.786	1,98006	50	1	2	3
11	47.497	47.495	1,91273	264	2	0	4
12	49.440	49.438	1,84201	113	2	2	0
13	53.324	53.330	1.71641	14	3	0	1
14	54.787	54.841	1,67338	131	1	1	6
15	56.773	56.781	1.62001	42	1	2	5
16	58.305	58.301	1.58134	211	3	1	2
17	58.490	58.502	1.57637	16	3	0	3
18	59.945	59.948	1.5476	89	2	2	4
19	60.116	60.100	1.53823	13	1	0	7
20	65.015	65.018	1.43326	23	3	2	1
21	65.231	65.584	1.42224	1	1	3	4
22	66.259	66.293	1.40875	13	0	0	8
23	68.108	68.100	1.37569	13	3	0	5
24	69.593	69.660	1.37569	20	2	3	3

Tableau 3.4 : Indexation des valeurs observées de 2θ comparées avec la fiche du NaY(WO₄)₂ pour le composé NaYWO₄ : 5 % Er³⁺.

La formule donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de maille du système quadratique est :

$$\begin{aligned}
 & a=b \neq c \\
 & \alpha = \beta \neq \gamma = 90^\circ \\
 & d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \\
 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda & \quad \longrightarrow \quad d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \\
 n = 1 & \quad \lambda = 1.540 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin d'où l'indexation des spectres NaY(WO₄)₂ non dopé à 900 °C avec la fiche PDF Card - 04-002-3855.jpg et du composé NaY(WO₄)₂ dopé à 1%, 3% et 5%, d'après les tableaux (3.1, 3.2, 3.3, 3.4) précédents on remarque que les valeurs de 2θ observées sont proches de ceux de la fiche du NaY(WO₄)₂.

Cela nous montre que :

- Les positions des raies (hkl) sont conformes avec ceux de la fiche PDF Card - 04-002-3855.jpg
- Aucune autre phase n'a été formée lors de la synthèse.

Donc ceci nous confirme que nos échantillons sont des composés de structure quadratique.

3.2.1.3 Calcul des paramètres de maille :

A partir du programme EVA, nous avons les valeurs des paramètres de maille :

– NaY(WO₄)₂ :

Paramètres de mailles	Fiche JCPDS (Å)	Valeurs Max. (Å)	Valeurs Min. (Å)	Valeurs Moy. (Å)
a	5.2014	5.2621	5.1579	5.21102
b	5.2014	5.2621	5.1579	5.21102
c	11.2740	11.382	11.1573	11.27

Tableau 3.5 : valeurs des paramètres de maille « a, b, c » pour le composé NaY(WO₄)₂ pure.

– NaY(WO₄)₂:1% Er³⁺

Paramètres de mailles	Fiche JCPDS (Å)	Valeurs Max. (Å)	Valeurs Min. (Å)
<i>a</i>	5.2014	5.2534	5.1494
<i>b</i>	5.2014	5.2534	5.1494
<i>c</i>	11.2740	11.3867	11.1612

Tableau 3.6 : valeurs des paramètres de maille « a, b, c » pour le composé NaY(WO₄)₂ dopé 1%.

– NaY(WO₄)₂:3% Er³⁺

Paramètres de mailles	Fiche JCPDS (Å)	Valeurs Max. (Å)	Valeurs Min. (Å)	Valeurs Moy. (Å)
<i>a</i>	5.2014	5.2621	5.1579	5.21
<i>b</i>	5.2014	5.2621	5.1579	5.21
<i>c</i>	11.2740	11.3827	11.1573	11.27

Tableau 3.7 : valeurs des paramètres de maille « a, b, c » pour le composé NaY(WO₄)₂ dopé 3%.

– NaY(WO₄)₂:5% Er³⁺

Paramètres de mailles	Fiche JCPDS (Å)	Valeurs Max. (Å)	Valeurs Min. (Å)	Valeurs Moy. (Å)
<i>a</i>	5.2014	5.22621	5.157	5.21
<i>b</i>	5.2014	5.22621	5.157	5.21
<i>c</i>	11.2740	11.3827	11.1573	11.27

Tableau 3.8 : valeurs des paramètres de maille « a, b, c » pour le composé NaY(WO₄)₂ dopé 5%.

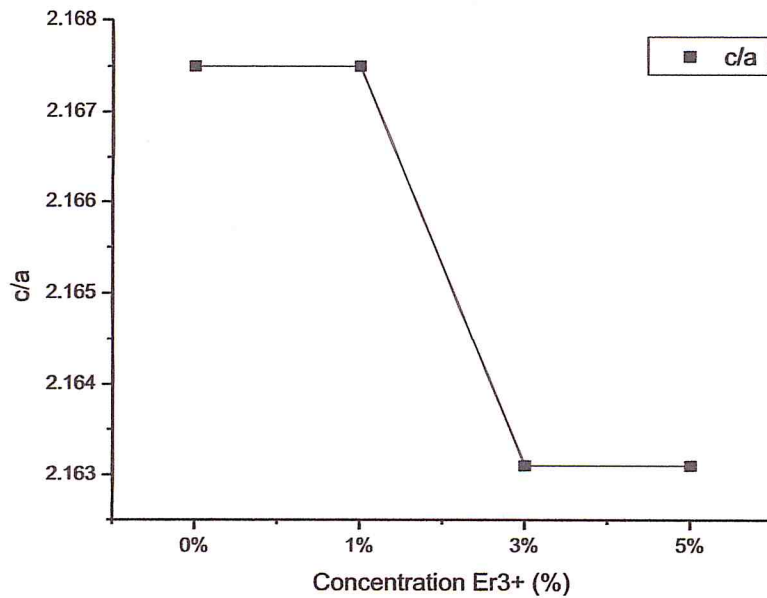


Figure 3.3 : Paramètre c/a en fonction de la concentration en ions Er^{3+} .

D'après la figure 3.4, nous avons remarqué que le rapport c/a diminue lorsque la concentration des ions Er^{3+} augmente.

3.2.1.4 Conclusion :

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer une très bonne concordance entre les valeurs structurales de notre échantillon et celles rapportées par la fiche JCPDS. D'une manière générale, le spectre DRX de la phase synthétisée est mieux résolu, ceci est dû à une meilleure cristallinité de l'échantillon.

Nous avons vérifié aussi que la structure du composé est quadratique et de groupe d'espace $I4_1/a$.

3.3 Résultats par analyse Raman :

3.3.1 Les modes de vibrations des doubles tungstates :

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe du matériau, Cette technique est complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Les deux permettent d'étudier les modes vibrationnels [29].

Dans notre étude, les spectres Raman ont été effectués par excitation du matériau $\text{NaY(WO}_4)_2$ par une source laser à 473nm. Les mesures ont été réalisées à température ambiante à l'ILM de l'UCBL Lyon1, avec un micro-spectromètre Horiba Jobin-Yvon ARAMIS.

Le spectre Raman donne les modes de vibration internes et externes, les modes internes sont symétriques et asymétriques stretching et symétriques et asymétriques bending. Généralement les modes externes sont observées dans le domaine à basses fréquences [35].

Cette approximation est d'autant plus réaliste que les liaisons intramoléculaires sont fortes et les liaisons intermoléculaires faibles. Toutefois, elle ne décrit jamais exactement la réalité à cause de perturbations des modes internes sous l'influence de trois paramètres [3] :

- Le champ cristallin
- Le champ de corrélation
- Le champ de polarisation.

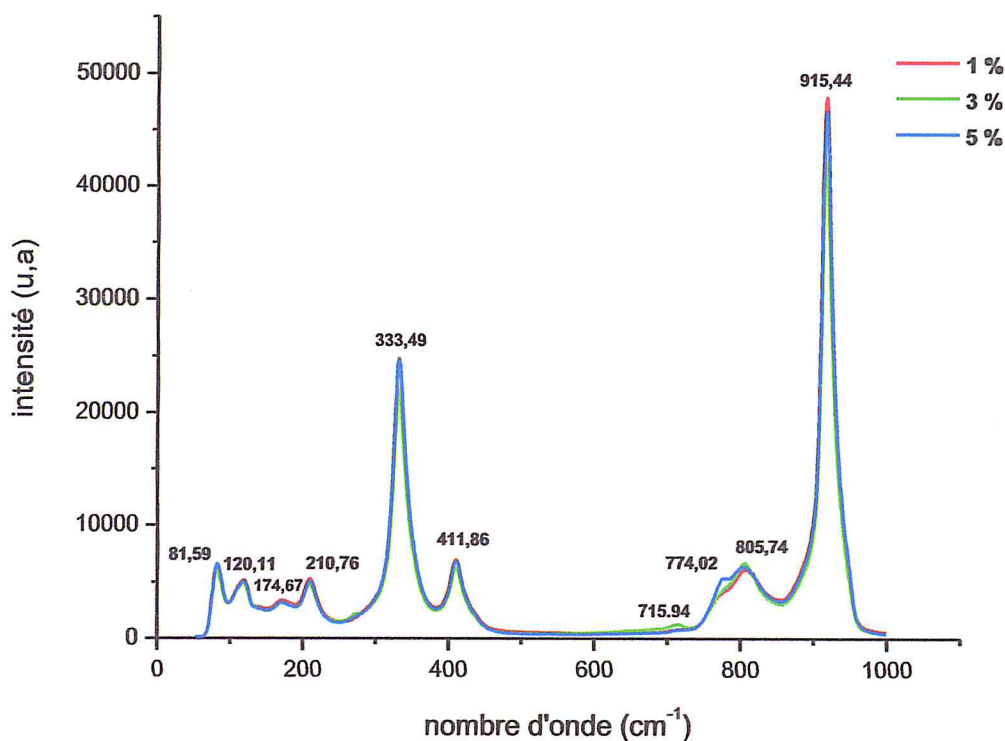


Figure 3.4 : Spectres Raman de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Er^{3+} excité à 473 nm.

Nous avons regroupé les fréquences de vibration sur le tableau suivant, sur lequel nous avons comparé avec des valeurs de référencées dans la littérature [3-36] :

NaY(WO ₄) ₂					
Non dopé σ (cm ⁻¹)	Dopé 1% σ (cm ⁻¹)	Dopé 3% σ (cm ⁻¹)	Dopé 5% σ (cm ⁻¹)	Littérature σ (cm ⁻¹)	Mode de vibration
915.86	915.86	915.86	915.86	919 [36]	ν_s (WO ₄)
805.74	807.81	805.74	805.74	807 - 811 [36]	ν_{as} (WO ₄)
769.13	772.44	772.75	775.32	777 [3-39]	ν_{as} (WO ₄)
716.31	713.26	714.77	714.39	718 [3-39]	ν_{as} (WO ₄)
409.88	409.88	409.88	409.88	411- 416 [36]	δ_{as} (WO ₄)
333.79	331.72	331.72	331.72	335 - 339 [36]	δ_s (WO ₄)
208.96	208.96	208.96	208.96	175 - 224 [36]	L (WO ₄)
117.93	117.93	117.93	117.93	123 - 216 [36]	T' (Na ⁺)
81.68	81.83	81.83	81.83	67 - 84 [36]	T' (WO ₄)

Tableau 3.9 : Energie de vibration Raman du composé NaY(WO₄)₂.

3.3.2 Discussion :

Le spectre Raman des doubles tungstates $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 : \text{Er}$ (1, 3 et 5%), définit une bande à 915.86, 805.74 – 807.81, 777-718, 409.88 et 331.72 – 333.79 cm^{-1} attribué au mode de vibration stretching ν_s, ν_{as} et bending δ_{as}, δ_s , respectivement.

Les bandes des spectres polarisés à 915.86, 331.72 – 333.79, sont attribués aux phonons d' A_g [36], à 805.74 – 807.81, 409.88 sont attribués aux phonons de B_g [36].

En général la description d'un spectre Raman des doubles tungstates de la formule $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ en termes de bandes est :

- Les bandes intenses autour de 1000 et 700 cm^{-1} sont liées aux modes stretching symétrique et asymétrique de WO_4 .
- Les bandes entre 400 et 200 cm^{-1} sont liées aux modes bending symétrique et asymétrique de WO_4 .
- La bande inférieure à 170 cm^{-1} est attribuée aux translations des ions Na^+ et WO_4 .

3.3.3 Conclusion :

Les cristaux de type scheelite ont été largement étudiés en raison de leurs applications de laser. Leur caractérisation par spectroscopie Raman nous a permis de déterminer les modes d'élongation symétrique de WO_4 .

Les trois paramètres qui sont susceptibles d'agir sur la fréquence de la vibration sont [3] :

- La nature de la liaison ;
- Les constantes de force ;
- La longueur.

3.4. Résultat par analyse infrarouge :

Les deux spectroscopies infra rouge et Raman déterminent les vibrations des molécules ; ou plus exactement les variations vibrationnelles des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence adéquate.

Dans notre cas, les spectres FTIR en utilisant spectromètre FT/IR 4100 Jasco Spectrometer, ont été mesurés dans le domaine 500-8000 cm^{-1} . L'étude se fait à partir d'un échantillon de composé broyé, puis mélangé à du bromure de potassium (KBR) au niveau du laboratoire de Chimie, faculté des sciences. Le mélange est pastillé sous pression (inférieur à 7 bars).

Tous les spectres infrarouge ont été obtenus dans les mêmes conditions de mesure, la figure représente la superposition de tous les spectres infrarouges du $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé et $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Er^{3+} avec taux de dopage respectivement : 1, 3 et 5%.

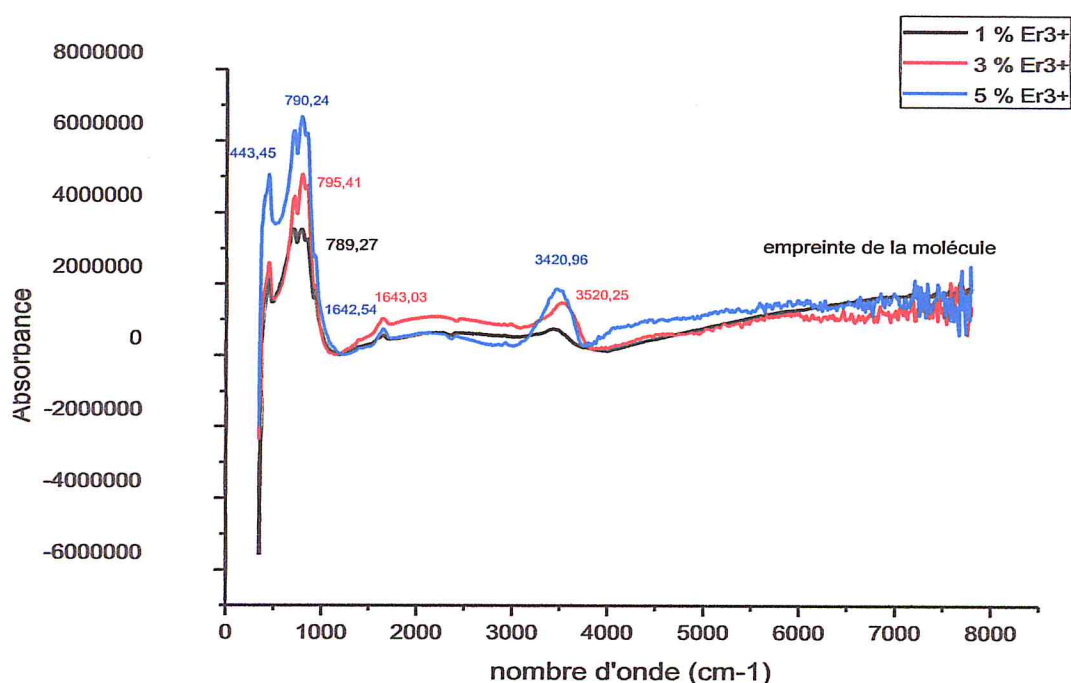


Figure 1.5 : Spectres infrarouge de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Er^{3+}

Nous avons regroupé les fréquences de vibration sur le tableau suivant, sur lequel nous avons comparé avec des valeurs de références [36] :

NaY(WO ₄) ₂				
Dopé 1% σ (cm ⁻¹)	Dopé 3% σ (cm ⁻¹)	Dopé 5% σ (cm ⁻¹)	Littérature σ (cm ⁻¹)	Mode de vibration
444.04	444.75	443.45	339 [36]	ν ₂ (A _u)
699.09	713.22	707.76	811 [36]	ν ₃ (A _u)
789.27	795.41	790.24	807 [36]	ν ₃ (E _u)
842.51	845.77	841.67	416 [36]	ν ₄ (A _u)
1642.54	1643.03	1644.63	411 [36]	ν ₄ (E _u)
3420.96	3520.25	3472.66	175 [36]	ν (E _u)

Tableau 3.10 : Energie de vibration infrarouge

3.4.1 Dénombrement des branches vibrationnelles :

L'analyse du groupe facteur tient compte des effets du champ cristallin et montre une étude théorique basée sur la théorie des groupes de symétrie qui donne le dénombrement des branches vibrationnelles, la cellule primitive du cristal de NYW contient 12 atomes provoquant 36 vibrations fondamentales, décrites par la représentation irréductibles [36]:

$$\Gamma_{opti} = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u$$

avec A_g, B_g, A_u et B_u les représentations irréductibles de groupe de symétrie I4_{1/a}. Cette analyse traite :

- A_g, B_g, E_g : modes active en Raman
- A_u, E_u : modes active en IR
- B_u : mode inactive.

En parallèle, les résultats expérimentaux nous montre que le nombre de bandes est ideniques observé pour le NaY(WO₄)₂ pur, cela nous montre que ces cristaux sont isomorphe (donc la même structure). La bande la plus intense apparait à 441.88 cm⁻¹.

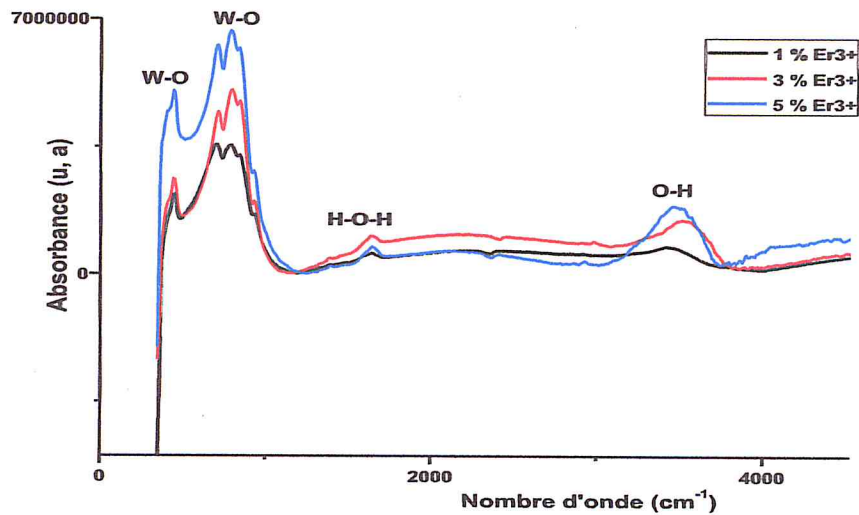


Figure 3.6 : Spectre FTIR des composés $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopés 1, 3 et 5%.

Le spectre FTIR de ces composés est représenté dans le domaine 400 à 4000cm^{-1} .

Le spectre Infrarouge pour les doubles tungstates dopé Erbium 1, 3 et 5% est défini une bande à 789.27 , 795.41 et 790.24 cm^{-1} , respectivement, qui sont attribués à l'étirement symétrique W-O (E_u vibration externe).

Pour les spectres qui ont été enregistrée dans le domaine ou la longueur d'onde varie de 1000 à 4000 cm^{-1} présentent une vibration de H-O-H à 1642.54 , 1643.03 et 1644.63 cm^{-1} respectivement qui indique la présence d'eau [37]. Pour la bande enregistrée à 3420.96 , 3520.25 et 3472.66 cm^{-1} respectivement est attribué à la vibration O-H étirement découlant de l'absorption de l'eau [38].

On ne va pas chercher à étudier les bandes de la région de l'empreinte digitale de la molécule.

3.5 Etude de la luminescence :

L'étude de la photoluminescence dans le visible a été réalisée au laboratoire de spectroscopie à l'ILM université Claude Bernard de Lyon. Le système optique pour étudier la luminescence du matériau est constitué d'un banc de mesure de la luminescence, constitué d'une source laser OPO (oscillateur paramétrique optique)

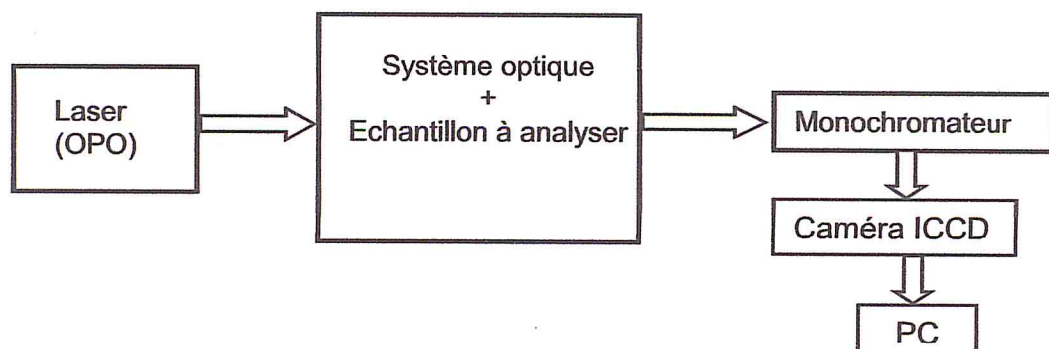


Figure 3.7 : Montage de mesure de la luminescence.

Le chemin optique correspondant au montage ;

Laser → Echantillon → fibre optique → Monochromateur → Caméra CCD

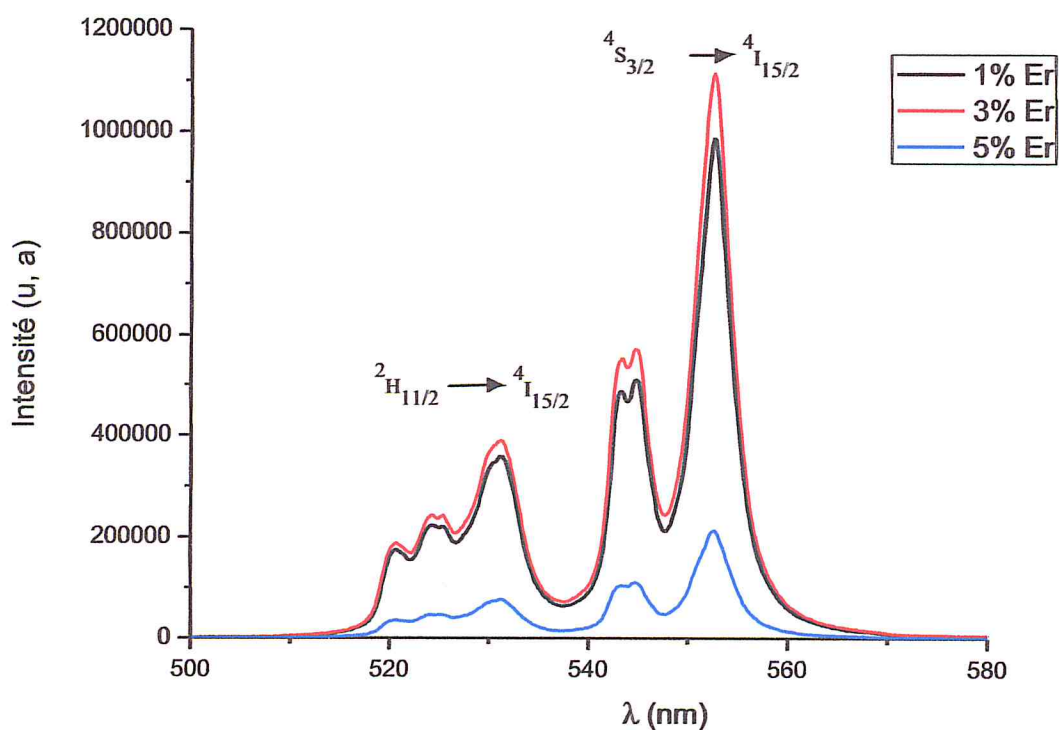


Figure 3.9 : Spectre d'émission NaY(WO₄)₂ dopé Er³⁺ excité à 489 nm.

Dans la figure 3.9 le spectre d'émission a été enregistré à température ambiante et présente deux bandes d'émission de 515 nm à 570 nm qui peuvent être respectivement attribuées aux transitions ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} . Ces transitions correspondent à une forte émission dans le vert.

CONCLUSION GENERALE

Le double tungstate de Sodium $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Er^{3+} a été synthétisé au sein de notre laboratoire LASICOM sous forme de poudre à la température 900°C .

La comparaison des diagrammes de diffraction rayon X avec la base de données JCPDS nous a permis de justifier la présence d'une seule phase donc une conformité avec les résultats de la fiche PDF Card - 04-002-3855.jpg. Cela nous confirme que le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ cristallise dans un système quadratique avec les paramètres de maille :

$a = 5.2014 \text{ \AA}$ $b = 5.2014 \text{ \AA}$ et $c = 11.2740 \text{ \AA}$ avec le groupe d'espace $I4_1/a$.

L'étude des propriétés vibrationnelles (Raman et Infrarouge) du composé, nous a permis de mettre en évidence les différents modes de vibration. La photoluminescence nous montre une forte émission dans le vert de notre matériau.

Les perspectives de ce travail seraient de faire croître un cristal de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$.

Références

- [1] : G. Boulon « Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications », (1986).
- [2] : Pr. N. EL JOUHARI Cours : « luminescence des matériaux » master option MIIRM, Université Mohamed V-AGDAL, faculté des sciences, département de chimie.
- [3] : E. Gallucci, « Tungstates pour la conversion de fréquences laser par décalage Raman. Relation propriétés structurales / propriétés vibratoires, croissance cristalline et caractérisations », thèse de doctorat, UCB Lyon 1, 2000.
- [4] : P. V. Klevtsov and R. F. Klevtsova "Polymorphism of the double molybdates and tungstates of mono and trivalent metals with the composition $M^+ R^{3+} (EO_4)_2$ " Academy of Sciences of the USSR, Z. S. K3, Vol18, N°3, pp. 419-439, May-June, 1977
- [5] : Cours phys-6013, La spectroscopie des ions terre rare, chapitre 7 : « La spectroscopie des ions de terres rares placés dans un champ cristallin », Université de Moncton, automne 2014.
- [6] : R. Salmon, A. Casalot, G. Le Flem et P. Hagenmuller « Distribution cationique dans les tungstates $A^+B^+(WO_4)_2$ de type wolframite ». Mat. Res. Bull. Vol. 5, pp. 341-352 1970. Pergamon Press, Inc. Printed in the United state.
- [7] : G. Demol. « Etude des propriétés du système $Ca_{1-x}Cd_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) » Rapport de stage, master 1, université de Toulon, Juin 2014.
- [8] : Structure cristalline de $CaWO_4$ Springer material,
- [9] : Z. Amara « Utilisation de la photoluminescence des ions Er^{3+} comme capteur de température : étude spectroscopique et mesure de la température » Mémoire de magister, université de Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [10] : L. Bouziane, A. Rahmouni « Synthèse et propriétés optiques de Lu_2WO_6 dopé Europium ». Mémoire de master, université de Saad Dahleb Blida, 2015.
- [11] : K. Saïdi « Etude spectroscopique des cristaux dopés terres rares » Thèse de doctorat, université de Badji Mokhtar Annaba, 2006.

[12] : S. Lakehal « Etude théorique des propriétés et de la structure électronique de composés de l'ytterbium, mono et bimétalliques », thèse de doctorat, université de Batna 2012/2013.

[13] :G. Rollin « Spectroscopie d'excitation de photoluminescence appliquée aux couches minces dopées », rapport de stage master 1 université de Toulon Mars 2011.

[14] :NIOSH, U.S. Department health. Education and welfare centre for disease control .National Institute for Occupational safety and Health 1977.

[15] : A. JARRY « Optimisation et caractérisation des propriétés de transport de nouveaux électrolytes céramiques pour pile à combustible conductrice protonique et anionique dérivés de $Ba_{1-n}Ti_{0.2}O_{2.6-n}(OH)_{2n}$ (BITO2) ». Thèse de doctorat, université de Nantes (2012).

[16] : R. Campesi « Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nano composites matériaux poreux / métaux-alliages ».Thèse de doctorat, université Paris Est (2008).

[17] :J.J.Rousseau,A.Gibaud,«Cristallographie géométrique et radiocristallographie ». Dunod, 3^{ème} édition (2007) Paris pp. 122-133.

[18] : K. Brinkman, I. Stolichnov, Cours : « Analyse par diffraction de rayons X ». Université de Clemson en Caroline du Sud aux États-Unis.

[19] : A. Bouhali « Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX des Oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Strontium ».Thèse de magistère en chimie, université Mentouri de Constantine. (2005)

[20] : C. Aronica, E. Jeanneau « Techniques et études des structures cristallines ». Université de Lyon.

[21] : M. BENDAIKHA « Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition: Les analogues de bleu de Prusse ». Mémoire de magister, université Med Khider de Biskra 2013.

[22] : « Cours : cristallographie en Chimie organique analytique ». Université Rabat. (2013/2014).

[23] : L. Mouni , « Cours : de spectroscopie infrarouge ». Université de Bouira.

[24] : Cours : « Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation »

[25] : C. Daher « Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications »
Thèse de doctorat, université Pierre de Marie Curie (2012).

[26] : Article : « Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) », Biophy Research institue, Provence France.

[27] : F. Bouanaka « Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression ».
Diplôme magistère en électronique, université Mentouri Constantine (2008).

[28] :M. Dalibart, L. Servant « Spectroscopie dans l'infrarouge », Laboratoire de physico-chimie moléculaire, Bordeaux France.

[29] : Cours techniques expérimentales « Spectroscopie Raman », École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne France.

[30] : S. Zaydoun « Cours de spectroscopie : sciences des matériaux et des minéraux ». Université Mohamed V Rabat, faculté des sciences.

[31] :L. Bouziane, A. Rahmouni « Synthèse et propriétés optiques de Lu_2WO_6 dopé Europium ». Mémoire de master, université Blida1 (2015).

[32] : C. Igor. Article « Technique d'analyse Raman » .Université François Rabelais, Tours.

[33] : Isabelle STE Verson, laboratoire d'études des matériaux plastiques et des biomatériaux, université Claud Bernard Lyon 1.

[34] : M. Zenagui, F. Massoum « La spectroscopie Raman une technique de choix », diplôme d'enseignement supérieur en physique. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen (2004/2005).

[35] : S. Zeroual « Conformation moléculaire, structure cristalline, spectroscopie vibrationnelle du dibromésitylène, conséquence des interactions intermoléculaires dans les halogénomésitylène cristallisés ». Thèse de doctorat université Mentouri Constantine.

[36]: L. Macalika, J. Hanuzaa, A.A. Kaminskii « Polarized Raman spectra of the oriented $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ and $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ single crystals». Journal of Molecular Structure 555 (2000) 289–297.

[37] : N. Kozhaya « Croissance et caractérisation de fibres monocristallines de nouveaux matériaux pour micro-lasers bleus et UV ».Thèse de doctorat université de Metz (UPVM) (2011).

[38]: C V Raman, F.R.S. K. S. Krishnan « A new class of spectra due to secondary radiation Part 1». Article 1928.

[39]: J.Hanuza, M.Maczka and J.H.van .der .Maas
«Polarized IR and Raman spectra of tetragonal $\text{NaBi}(\text{WO}_4)$, $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)$ and $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)$ single crystals with scheelite .structure ».journal de structure molecular 348 (1995).