

17A-330 57-1
UNIVERSITE DE BLIDA1

Faculté des Sciences

Département de Physique



MEMOIRE DE MASTER

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

Elaboration par réaction à l'état solide et propriétés
physiques des tungstates dopées terres rares :

Application : $Y_2(WO_4)_3$ dopé Erbium et Thulium

Par

Bouchaila Aissa

Lahreche Oussama

Devant le jury composé de :

Mourad Derbal	MCA	président	Université de Blida 1
Abdelmalek Demiaï	MAA	Examineur	Université de Blida 1
Brahim Rekik	MCA	Rapporteur	Université de Blida1

Blida, Octobre 2015

MA-530-57-1

ملخص

لقد تمحورت دراستنا هذه في محاولة إنتاج مادة ثلاثي تنغستات الإيتريوم $Y_2(WO_4)_3$ بطريقة تفاعلات الأجسام الصلبة ' هذه المادة تنتمي إلى بنية بلورية من صنف $Sc_2(WO_4)_3$ ذي النظام البلوري معيني (Orthorombique) والذي يخضع الى تحولات بين مختلف البنيات البلورية (تبادلات متعددة البنى changement polymorphique) باختلاف درجات الحرارة انطلاقا من نظام أحادي الميل في أقل من $900^\circ C$ ، مرورا بالمعينية في درجة حرارة أقل من $1400^\circ C$ وانتهاء بالمادة السائلة فوق $1400^\circ C$. تحديد هذه البنيات لمادة $Y_2(WO_4)_3$ تمت من خلال برنامج CELREF V3 الذي يقرب ثوابت الشبكة.

نظرا لكون الروابط $W-O-L$ في ثلاثيات التنغستات تتغير من حيث الطول والنوعية باختلاف العنصر L^{3+} ، فإن ذلك يعطي إسقاطا وصورة في طيف RAMAN وبالضبط في التردد ν_1 الذي يشخص الرابطة $W-O$ ونظرا لكون هذه الرابطة ليس لها تأثير كبير باختلاف العنصر L إلا من حيث قوى القيود، حيث إذا كان نصف القطر التشردي ضعيفا فإن الرابطة $O-L$ تكون تكافئية فتحد وتكبح من حركة O بجوار مركز التوازن، ما تجعل هذه القوى تكون أكبر، وهذا ما يظهر جليا في انزياح التردد ν_1 نحو القيم الأعلى. من أجل هذا قمنا بتطعيم المادة $Y_2(WO_4)_3$ بمادتي التيليوم والايتريوم ذي نصفي قطرين أقل من النصف قطر الايتريوم و بتركيزين 2 و 5 % لكل منهما على التوالي للنظر في إمكانية انزياح التردد ν_1 فكانت النتيجة مطابقة للدراسة النظرية.

من جهة أخرى فإن هذين المادتين المطعمتين Er ، Tm لهما خاصية الإشعاع الضوئي في الطيف الكهرومغناطيسي، بحيث تبت إشعاعا مرئيا مطابقا لما هو في مخطط Dieke وهذا تحت طول موجة إثارة قدرها $\lambda=489nm$

RESUME

Cette étude a consisté à essayer de produire un a tritungstate d'yttrium $Y_2(WO_4)_3$ par interactions à l'état solide, qui fait partie de la structure cristalline $pnca C_{4h}^{18}$ proto-type $Sc_2(WO_4)_3$ avec un système cristallin (Orthorhombique) Ce matériau a un changement allotropique en fonction de la température (changement des différentes de système monoclinique à moins de $900^\circ C$, on passant par l'orthorhombique à une température inférieure à $1400^\circ C$ puis à l'état liquide au-dessus de $1400^\circ C$. Ces structures d' $Y_2(WO_4)_3$ ont été identifiées à travers le programme CELREF V3 pour l'affinement des paramètres de maille.

En raison du fait que la liaison $L-O-W$ de tritungstates de point de vue de longueur et de nature en fonction de l'élément L^{3+} , $O-W$ donne une image de projection dans le spectre de Raman, et exactement à la fréquence de ν_1 qui induira une variation des constantes de force.

Si le rayon ionique est faible, la liaison $L-O$ covalente est directionnelle aura pour conséquence de freiner et de limiter les mouvements de O par rapport à l'équilibre, ce qui rend une augmentation de ces forces, qui se répercute par une augmentation de la fréquence ν_1 .

Pour cela, nous avons dopé $Y_2(WO_4)_3$ par le thulium et l'Erbium qui ont un faible rayon ionique par rapport à l'yttrium avec des concentrations 2 et 5% pour chacun dans l'objectif d'envisager la possibilité de voir un décalage de fréquence de ν_1 qui correspondant avec l'étude théorique.

D'autre part, ces deux dopants Tm , Er ont des émissions radiatives pour les propriétés spectroscopiques, dans le visible d'après le diagramme de Dieke, on excitant par $\lambda = 489nm$.

Abstract

This study was to try to produce a tritungstate of yttrium $Y_2(WO_4)_3$ by interactions in the solid state, in space group $pnca (C_{4h}^{18})$ phase prototype $Sc_2(WO_4)_3$ with a crystal system (orthorhombic). This material has a allotropic change depending on the temperature, monoclinic system to less than $900^\circ C$, passing through the orthorhombic) at a temperature less than $1400^\circ C$ and in liquid form above $1400^\circ C$.

This structures of $Y_2(WO_4)_3$ were identified included by program CELREF V3 to refined a lattice parameters.

Due to the fact that the links $L-O-W$ tritungstates stand point of length and nature depending on the L^{3+} element, $O-W$ provides projection images in the Raman spectrum and exactly to the frequency ν_1 that induce a change in force constants.

If the ion radius is small, the link $L-O$ covalent is directional will result in slow and limit Oxygen's movement, which makes an increase of these forces, which is reflected by an increased frequency ν_1 .

For this, we have doped $Y_2(WO_4)_3$ by thulium and erbium elements which has low ionic radius compared to yttrium, with concentrations of 2 and 5% for respectively, in objective to consider the possibility of declare ν_1 frequency, which corresponds with the theoretical study.

On the other hand, these two dopants Tm, Er have radioactive emissions spectroscopic property in the visible showing the Dieke diagram, one exciting by

$\lambda = 489nm$.

REMERCIEMENTS

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LASICOM) de l'Université Saad Dahleb de Blida 1

Avant toute chose, nous remercions الله le tout puissant, de nous avoir donnée la force et la patience de terminer ce travail.

Nos remerciements vont en particulier à tous qui nous ont aidés d'une façon ou d'une autre à l'aboutissement de ce mémoire.

Il nous est difficile de présenter en quelques mots tout ce que nous devons à Monsieur B. Rekik Docteur à l'Université Saad Dahlab de Blida 1. Nous le remercions d'avoir dirigé ce travail de recherche avec beaucoup de compétences, de disponibilité et de patience. Les conseils précieux qu'il nous a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail, ont largement contribué à notre formation. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de notre profonde reconnaissance et notre sincère gratitude.

A Monsieur le président M. Derbal maître de conférence, Monsieur le membre de jury A. Demiaï à l'université de Blida, nous exprimons notre sincère reconnaissance pour l'honneur qu'ils nous font de juger ce travail et de faire partie du jury. Qu'ils soient assurés de notre entière reconnaissance.

Nos remerciements vont aussi à toute l'équipe pédagogique du master option « Matériaux et composants », Dr. A. Boumeddiene, M. A. Benhaffaf, M. B. Boutahraoui, Dr. S. Hireche ainsi que Dr. A. Ali Messaoud, Dr. F. Bouamra et Mme S. Ouir. Sans oublier tous les enseignants qui nous ont encadrés pour tous leur soutien et conseils pendant ces deux années d'études.

En fin, nous tenons à remercier l'ensemble du personnel du Département de Physique et du Laboratoire de surface et Interfaces des Couches Minces (LASICOM) de l'Université Saad Dahlab de Blida 1 pour leur participation ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

TABLES DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLES DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX	
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES	
INTRODUCTION.....	13
Chapitre I : Généralité sur les tungstates	14
I-1-1-Les tungstates.....	14
I-1-2- Le trioxyde de tungstène	15
I-1-3- Les doubles tungstates $AL(WO_4)_2$	16
I-1-3-1- les shéllites	19
I-1-3-2-les wolframites	20
I-1-3-3- type gamma: $RbPr(WO_4)_2$	21
I-1-3-4-type K $AL(WO_4)_2$	22
I-1-4-Les doubles tungstates de métaux alcalins et de terres rares.....	22
I-1-5- Les tri tungstates $L_2(WO_4)_3$	25
1-2- propriétés optique	26
I-2-1- spectroscopie des ions terres rares	26
I-2-1-1 généralité sur les ions terres rares	26
I-2-1-2 -Les matériaux dopés à l'Erbium (Er)	29
I-2-2 - Spectroscopie RAMAN	31
Chapitre II Elaboration des Tri tungstates $Y_2(WO_4)_3$ dopé Er, Tm et	34
Caractérisations	
II-1-Elaboration des échantillons.....	34
II-1-1- Matériel utilisé	34
II-1-2 -Synthèse effectué au laboratoire LASICOM.....	34
II-1-3- Préparation du composé	34
II-1-3.a .La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$ à $850c^\circ$	35
II-1-3.b. La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$ à $950c^\circ$	36
II-1-3.c. La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$ à $1100c$	37
II-1-3.d. La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$: dopé Er à 2%.....	38
II-1-3.e .La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$: dopé Er 5%.....	39
II-1-3.f. La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$: dopé Tm 2%.....	39
II-1-3.g. La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$: dopé Tm 5%.....	41

II-2-Techniques expérimentales de caractérisation.....	43
II-2-1-Diffraction des rayons X.....	43
II-2-2 -Le logiciel celref V3.....	44
II-2-3- Mesures de diffusion Raman	52
II-2-4- La photoluminescence résolue en temps.....	54
Chapitre III Résultats et discussions	57
III-1- Résultats structurales.....	57
III-1-1- Formation des phases.....	57
III-1-2- Etude du domaine de phase d' $Y_2(WO_4)_3$ dopé et non dopé.....	57
III-1- 2-1- $Y_2(WO_4)_3$ non dopé.....	57
III-1- 2-1.a. $Y_2(WO_4)_3$ à 850 C°	58
III-1- 2-1.b. $Y_2(WO_4)_3$ à 950 C°.....	61
III-1-2 -2- $Y_2(WO_4)_3$ dopé Er et Tm.....	63
III-2- Résultats par analyse Raman (vibrationnelle)	66
III-2-1- Les modes de vibrations des doubles tungstates	68
III-2-2- les effets influent sur les modes de vibrations des doubles tungstates	69
III-2-2.a. l'effet de système cristallin.....	69
III-2-2.b. l'effet de prototype iso-structural pour les wolframites :(Li Lu W (P_2/n) et $LiLnW(C_2/c)$)	70
III-2-2.c. l'effet de l'élément trivalent.....	71
III-2-2. d. l'effet de dopage (dopant déférent)	71
III-2-2.e. l'effet de concentration pour même composé.....	72
III-2-2.f. l'effet de la longueur d'onde d'excitation.....	73
III-2-3 - Raman sur les tritungstates.....	74
III-2-4- Influence des cations trivalents.....	74
III-2-5- Analyse et critique de la corrélation.....	78
III-2-6- Identification des spectres Raman sur le $Y_2(WO_4)_3$ dopé Tm et Er	79
III-2-7- Interprétation des résultats.....	80
III-2-7.a. Etude du décalage de fréquence du stretching symétrique (ν_1) des tungstate $Y_2(WO_4)_3$	81
III-2-7.b. Etude de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur de la bande du stretching symétrique (ν_1) des tungstates $Y_2(WO_4)_3$	85
III-3 résultats optique (photoluminescence) (PL).....	89
VI- Conclusion	92
Références	93

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Variétés monocliniques	24
Tableau 1.2	Températures de transformations polymorphiques des cristaux	25
Tableau 1.3	Configuration électronique des terres rares	27
Tableau 1.4	Caractéristiques et propriétés physiques et chimiques de l'erbium	30
Tableau 1.5	les rayons ioniques des ions terres-rares	30
Tableau 2.1	L'évolution de refroidissement du four au cours du temps pour Tm 2%	42
Tableau 2.2	L'évolution de refroidissement du four au cours du temps pour Tm 5%	42
Tableau 3.1	l'affinement des paramètres de maille d' $Y_2(WO_4)_3$ à 850 C° par CELREF V3	59
Tableau 3.2	l'affinement des paramètres de maille d' $Y_2(WO_4)_3$ à 850 C° par CELREF V3	60
Tableau 3.3	l'affinement des paramètres de maille d' $Y_2(WO_4)_3$ à 950 C° par CELREF V3	62
Tableau 3.4	l'affinement des paramètres de maille d' $Y_2(WO_4)_3$ à 950 C° par CELREF V3	63
Tableau.3.3	les paramètres de maille d' $Y_2(WO_4)_3$ dopé Er et Tm (2 et 5 %) :	64
Tableau.3.4	Fréquences et constantes de force des liaisons(UBFF) de l'ion WO_4^{2-} isolé	67
Tableau.3.5	distance interatomiques théorique et observées dans les tritungsataes tous rayons ioniques tirés de [36] et [37] Rayon de O^{2-} : 1.36 Å	75
Tableau 3.6	paramètre ajustés des fonctions de Boltzmann	78
Tableau.3.7	comparaison des intégrales de pic du ν_1 de $Y_2(WO_4)_3$ des différentes concentrations	83
Tableau 3.8	comparaison des intégrales de pic du ν_1 de quelques tungstates et de nitrate de baryum	86
Tableau 3.9	la comparaison des intégrales du pic ν_1 de $Y_2(WO_4)_3$ à 633 nm	87
Tableau3.10	Suivent représente les transitions radiative dans le matériau $Y_2(WO_4)_3$ dopé au ion terre rare (Er 2% et 5%), du pic ν_1	91

INTRODUCTION

Depuis des années les gens ont fait des études intensifs sur les matériaux tungstates basés sur les propriétés physiques (structurales, optiques, vibrationnelles) pour des applications spectroscopique (matériaux laser, scintillateur) ou bien électronique ou électro-optique ou phononiques comme des décaleurs Raman.

De nombreuses recherches ont été effectuées concernant le choix des matrices hotes. Un matériau approprié doit être caractérisé par une grande stabilité chimique, des propriétés mécaniques, thermiques et optiques spécifique.

Dans ce présent travail, peut être scindé en trois parties :

Une recherche bibliographique concernant ces matériaux tungstates a été établie et qui a permis de faire le classement suivant:

- les familles doubles tungstates : et les quatre grandes familles.
- les familles des tritungstates: par voir l'influence de la température et les rayons ioniques des éléments trivalents.

L'étude à porté sur une rétrospective sur la spectroscopie des ions terres rares et la diffusion Raman a aussi été réalisé.

Dans la deuxième partie nous avons exposés les méthodes d'élaboration de nos matériaux ainsi que les différentes techniques expérimentales (la DRX, diffusion Raman et la photoluminescence) utilisé pour étudier notre composées.

Dans la troisième partie on a exposé les résultats obtenus (structuraux, vibrationnelles et spectroscopiques) du composé tungstate d'yttrium $Y_2(WO_4)_3$ dopé Er^{3+} et Tm^{3+} . Ces résultats sont présenté comme suit :

- identification des structures des phases dopé par les ions terres rares Er^{3+} , Tm^{3+} et non dopé à $T= 850, 950, 1000, 1100$ c°.
- interprétation des résultats des spectres Raman de double et tritungstate par l'étude des modes de vibration plus précisément ν_1 , ainsi que la largeur à mi-hauteur
- Finalement interprétation des propriétés spectroscopiques du composé $Y_2(WO_4)_3$ dopé Er 2 et 5%.

Ce travail est conclu par une conclusion générale sur l'ensemble de l'étude.

Chapitre I

Généralités sur les tungstates

Chapitre I

Généralité sur les tungstates

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

I-1-1-Les tungstates :

L'étude de tungstate a été limitée aux deux familles répondante à la stoechiométrie :



Où A est un cation monovalent et L un cation trivalent.

Ces deux familles impliquent un grand nombre de cations répartis à travers tout le tableau périodique (*alcalins, métaux, métaux de transition, lanthanides*). Malgré la diversité des propriétés physico-chimiques de ces cations (réactivité, électronégativité,...), une analyse de la bibliographie montre que dans le cas des nitrates et des carbonates une cohérence eut un ordre sont observés dans l'évolution structurale et vibrationnelle de ces deux familles [1]. Cet ordre peut dans la majorité des cas être corrélé au rayon ionique, et/ou à la masse atomique des cations. Les tungstates étant chimiquement proches des carbonates et des nitrates du point de vue de la nature des liaisons interatomiques, on peut alors envisager la possibilité de l'existence de corrélations similaires, L'importance des rayons ioniques sur la structure et sur la chimie d'un composé (via leur influence sur les liaisons) trouve des explications physiques.

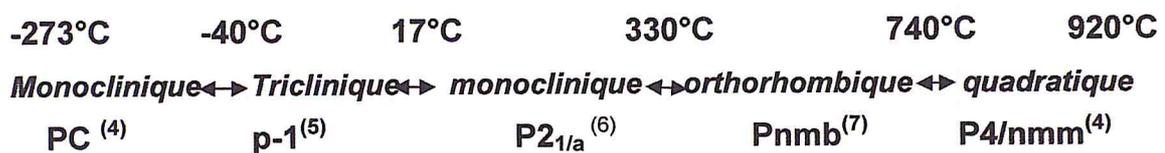
Les motivations et les objectifs ci-dessus sont à la base de la présente étude qui reposera sur l'analyse de deux propriétés Raman des tungstates :

- La valeur du décalage Raman, bande de vibration de plus haute énergie, impliquée dans les processus de conversion de fréquence.
- L'intensité et la largeur à mi-hauteur de cette bande qui contribuent au gain Raman.

I-1-2-Le trioxyde de tungstène

La structure du trioxyde de tungstène WO_3 est en général considérée comme dérivant du type ReO_3 cubique qui peut être décrit comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres partageant leurs sommets. Dans le cas de WO_3 , les cations W^{6+} sont légèrement déplacés de la position idéale observée avec ReO_3 . En conséquence, les octaèdres de coordination formés avec les oxygènes environnants sont irréguliers et plusieurs formes allotropiques sont observées en fonction de la température. Si on prend en compte les phases solides stables, métastables (cas de WO_3 hexagonal obtenu par déshydratation du composé $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ [2]). Et la phase WO_3 gazeux [3], on dénombre plus de huit structures différentes.

Les formes solides stables dérivées de ReO_3 -cubique existent dans des domaines de température bien définis. L'évolution de la structure lors de l'augmentation en température est la suivante, les transformations étant toutes réversibles :



De 0 à 920°C, chaque transition correspond classiquement à un gain de symétrie dû au réarrangement des atomes qui se répercute à la fois sur la distorsion des polyèdres de coordination du tungstène et sur leur orientation les uns par rapport aux autres au sein de la maille unitaire. Cette évolution est remarquable comme le montre la figure 1-1 où l'on voit nettement la réorganisation des octaèdres WO_6 à chaque passage d'une classe structurale à une autre de symétrie plus élevée. Au-delà de 920°C et jusqu'à la fusion à 1485 °C, on attendrait une transition supplémentaire tendant vers l'apparition de la forme idéale ReO_3 -cubique. Elle n'a pourtant jamais été observée [8], dans les conditions normales de pression, ceci pouvant être attribué à la très forte tension de vapeur de l'oxyde à partir de 1150°

La tendance de WO_3 au polymorphisme associé à une augmentation de température se retrouve dans les différents composés où les anions WO_4^{2-} constituent l'ossature de la structure. C'est le cas des doubles tungstates $AL(WO_4)_2$ ou des tritungstates $L_2(WO_4)_3$ (où A est un cation monovalent (alcalin) et

L un cation trivalent). Un exemple extrême est observé avec $\text{RbLa}(\text{WO}_4)_2$ pour lequel cinq variétés cristallines différentes ont été mises en évidence [9].

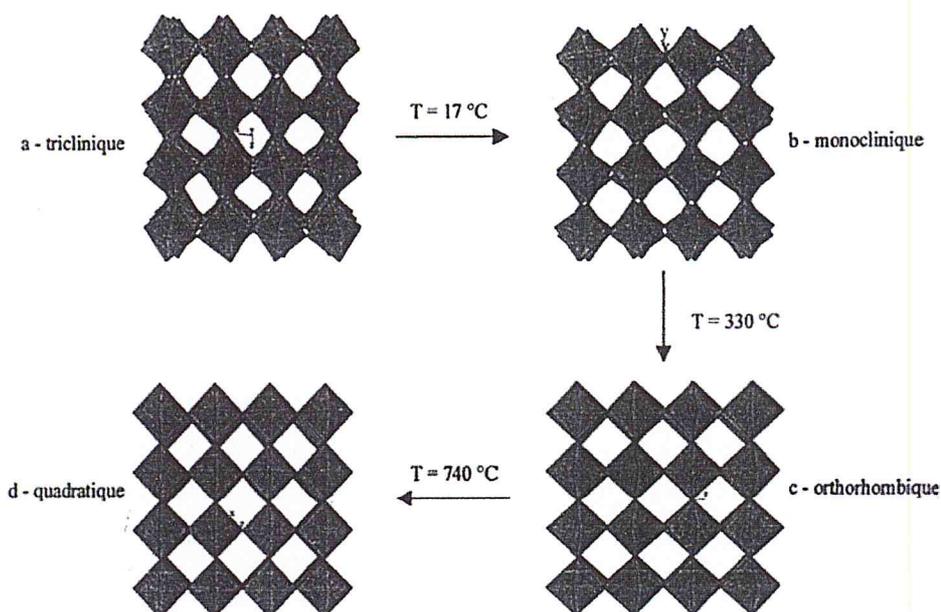


Figure.1.1 : Réorganisation structurale de WO_3 avec la température. De a à b puis c, arrangement et alignement des atomes : réorientation des polyèdres. De c à d, le gain de symétrie est du à la déformation des polyèdres à leur orientation.

I-1-3- les doubles tungstates :

Les tungstates binaires ou les doubles tungstates de type $\text{AL}(\text{WO}_4)_2$ - A est un élément alcalin, B élément trivalent - ont été très largement étudié par Klétsov et Klétsova depuis les années 1960, notamment du point de vue de leur structure. Dans une étude synthétique de tous les matériaux étudiés [10], les auteurs ont montré que :

Les tungstates binaires se répartissent en une vingtaine de structures dérivant toutes des quatre grandes familles types, qui sont les structures :

*les scheelites : CaWO_4

*les wolframites : FeWO_4

*type gamma: $\text{RbPr}(\text{WO}_4)_2$

*type: $\text{KAl}(\text{WO}_4)_2$

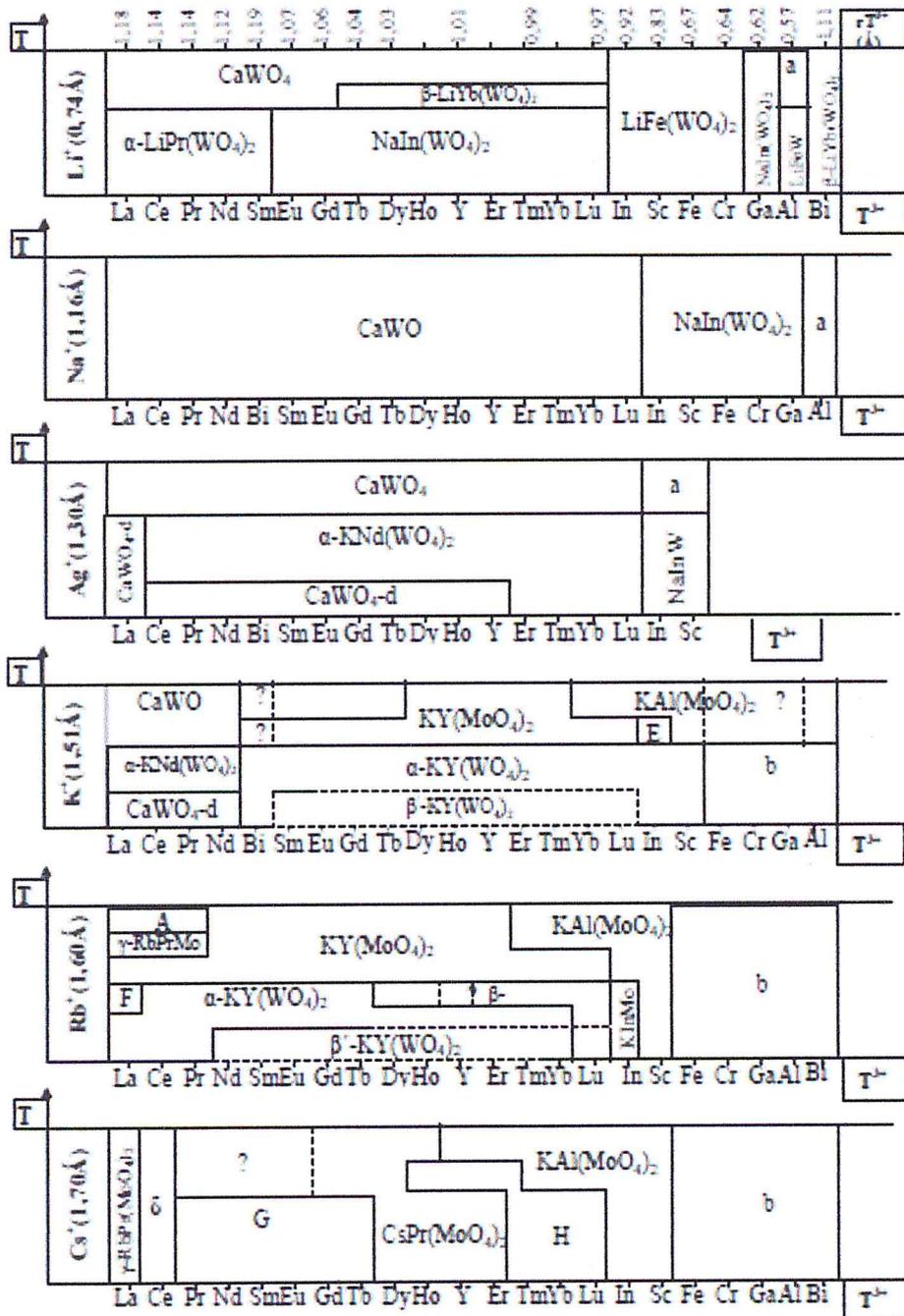


Figure 1.2: Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates [11].

-La variété des formes cristallines observées correspond à des modifications structurales initiées soit par la température soit par les rayons des cations alcalins et trivalents.

-Il est possible de passer de façon régulière d'une structure à l'autre et, au cours de ce changement de structure la coordinance de W^{+6} soit se conserve, soit évolue entre 4 et 6. Pour un composé donné et dans le cas de l'existence d'un polymorphisme, l'effet de l'augmentation de température peut uniquement induire une diminution de la coordinance du tungstène ($6 \rightarrow 5 \rightarrow 4$).

Les structures de ces composés, bien que différentes, sont donc en fait relativement proches les unes des autres. Les auteurs ont, en quelque sorte, établi une partie de l'arbre généalogique des Tungstates (Figures : 1.2 et 1.3).

La figure suivante résume les familles des doubles tungstates:

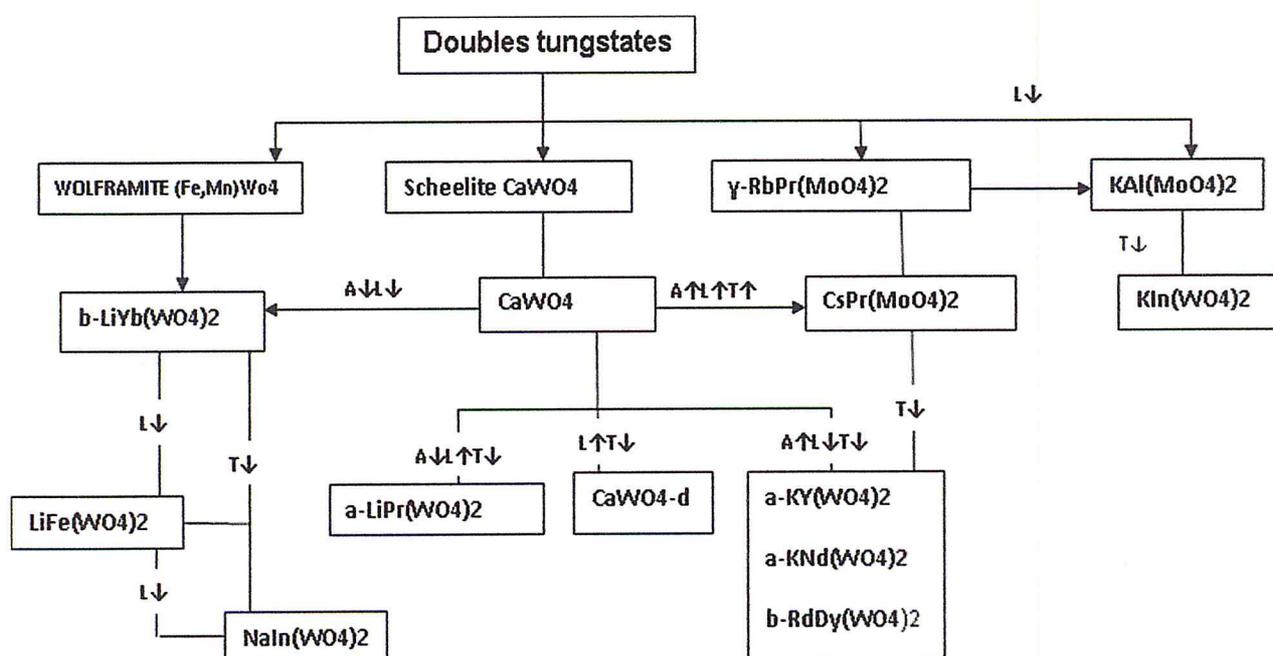


Figure 1.3: Relations entre les différentes familles structurales rencontrées parmi les doubles tungstates.

A- rayon ionique alcalin, L-rayon ionique $\downarrow \uparrow$ lent trivalent, T-température \uparrow -augmentation \downarrow -diminution

I-1-3-1 les scheelites

Les scheelites divisées aussi en quatre familles :

- *les composés à structure scheelite pure.
- *le type scheelite distordue : $\text{CaWO}_4\text{-d}$
- *les pseudo-scheelite monoclinique de type : $\text{KNd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$
- *les composés iso-structuraux de class triclinique : $\text{LiPr}(\text{WO}_4)_2$.

La plus représentée est la scheelite CaWO_4 qui regroupe:

- Les composées à structures scheelites pure, c'est-à-dire ceux pour lesquels une substitution aléatoire de deux cations Ca^{+2} par un alcalin et un cation trivalent a lieu, et où le tungstène est tétracoordiné. Elle est observée dans tout le domaine de température avec le sodium (sauf si le rayon de L^{+3} est faible), et à haute température dans le cas des tungstates de lithium et de potassium associés à des cations L^{+3} de taille importante.
- Le type scheelite distordue $\text{CaWO}_4\text{-d}$ où les cations ne sont plus en position idéale. On observe une perte de symétrie (passage en classe monoclinique) mais le motif ionique reste presque inchangé par rapport à la scheelite (polyèdres identiques). Le passage d'une forme à l'autre est peut énergétique (quasi indétectable), et la phase $\text{Ca}(\text{WO}_4)\text{-d}$ est très souvent métastable. Elle est rencontrée à base température dans les cas des tungstates de potassium associé à des cations L^{+3} dont le rayon ionique est supérieur à 1.1 Å.
- Les pseudo-scheelites monocliniques type $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$, $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ et $\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$.

La forme des cristaux de ces trois structures tend vers celle que présentent les scheelites pures : les paramètres de maille a et b sont très voisins et β tend vers 90° . L'arrangement cationique reste également voisin de celui de scheelites. Ce sont les structures en feuillets, excepté $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ qui présente une structure tridimensionnelle en rubans. Une différence notable avec les deux groupes précédemment décrits est que la coordinence de tungstène augmente de 4 à 6. Ce groupe concerne les tungstates de

potassium et rubidium à basse température pour tous les cations L^{+3} sauf ceux plus petits que Fe^{+3} .

- Le dernier groupe de la famille scheelite concerne les composées isostructurales de $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$. De classe triclinique, ces structures sont très proches du groupe précédent notamment du point de vue du motif des polyèdres de coordination du tungstène. Sont concernés les tungstates de Lithium avec des cations L^{+3} volumineux, à base température.

```
-I 4ad [I 41/a:2] #88
a=5.198Å
b=5.198Å
c=11.250Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=90.000°
```

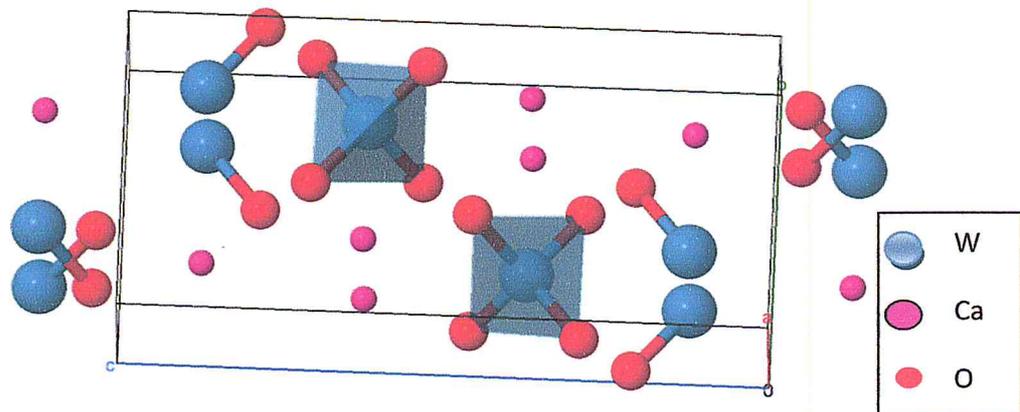


Figure1.4: structure scheelite CaWO_4

I-1-3-2les wolframites

La deuxième grande famille identifiée de la Wolframite (Fe , Mn) $\cdot\text{WO}_4$ dans laquelle sont regroupées les structures monocliniques $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ $P2/c$, $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$ $P2/n$ et $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ $C2/c$. Elle concerne les tungstates comprenant des petits cations L^{+3} et A^+ qui se répartissent aléatoirement sur les sites du fer et du Manganèse. L'environnement de tous les cations est octaédrique.

On n'observe pas de structure purement wolframite comme c'est le cas pour les scheelites : la structure wolframite est décrite comme présentant deux feuillets d'oxygènes suivant « a » ; alors que, pour les raisons de remplissage de sites

cationiques, les trois structures citées ici présentent quatre feuillets. On a donc un paramètre « a » voisin du double de celui du wolframite.

Cette famille est un peu différente des trois premiers car son lien de parenté avec celles-ci n'est pas immédiat : il est en effet assez aisé de passer de CaWO_4 à $\gamma\text{RbPr}(\text{WO}_4)_2$ puis à $\text{KAl}(\text{WO}_4)_2$, mais la modification structurale menant ensuite au wolframite n'est pas évidente. La transformation $\text{CaWO}_4 \rightarrow (\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ a été démontrée [12], mais ne peut pas s'appliquer dans le cas de structures monocliniques $\text{NaN}(\text{WO}_4)_2$, $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$ et $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ puisque le paramètre « a » est doublé. Toutefois, on pourra admettre que ces deux familles sont proches l'une de l'autre

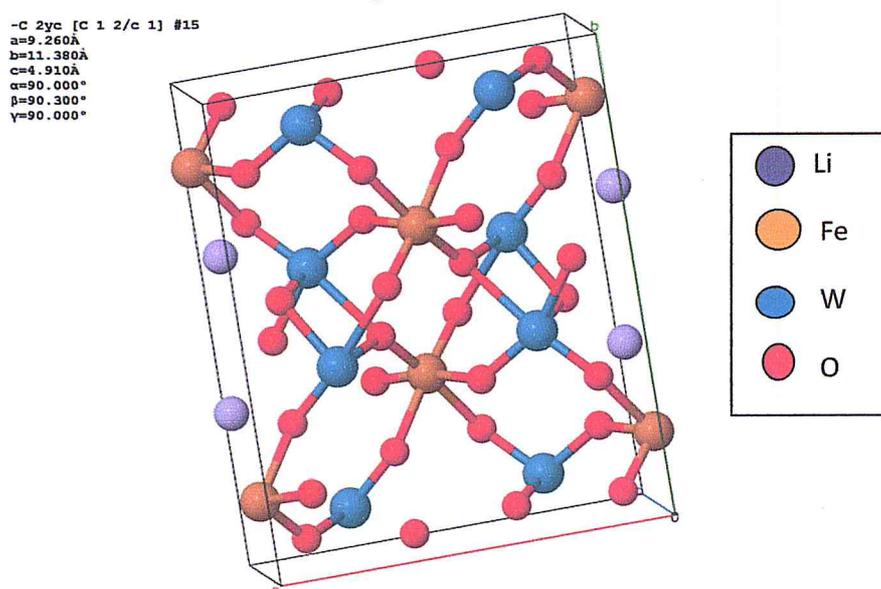


Figure 1.5 : la structure Wolframite

I-1-3-3- type gamma : $\text{RbPr}(\text{WO}_4)_2$

La troisième grande famille structurale identifiée parmi les tungstates doubles concerne les composés iso structuraux ou très proches de $\gamma\text{-RbPr}(\text{WO}_4)_2$. La coordination des cations autre que W reste analogue à celle de leurs homologues dans la famille scheelite, mais le tungstène est ici toujours en coordination 6. La différence majeure avec la famille scheelite vient du fait que les cations A^+ et L^{+3} sont à présent dans des plans différents, parallèles à (001). Cette famille regroupe les composés où $\text{A}^+=\text{Cs}^+$, Rb^+ et où L^{+3} à un rayon ionique élevé. C'est une structure orthorhombique relativement proche de la scheelite et de la scheelite

distordue (CaWO_4 -d), peu stable à basse température si le rayon de l'Alcalin devient trop important (Rb).

Deux autres structures sont également associées à cette famille : $\text{CsPr}(\text{WO}_4)_2$ et $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. Ces deux modèles sont la correspondance de : γ - $\text{RbPr}(\text{WO}_4)_2$ pour les cations L^{+3} un peu moins importants en taille et sont essentiellement stables à haute température. Elles en diffèrent par la faiblesse de leurs liaisons tungstène-oxygène entraînant ainsi un fort clivage suivant le plan (100). Elles sont de ce fait très voisines des structures α - $\text{KNd}(\text{WO}_4)_2$ et β - $\text{RbDy}(\text{WO}_4)_2$ en lesquelles elles se transforment d'ailleurs à basse température.

I-1-3-4-type $\text{KAL}(\text{WO}_4)_2$

La dernière grande famille de composées regroupe les structures type $\text{KAl}(\text{MO}_4)_2$ et $\text{KIn}(\text{MO}_4)_2$. La première trigonale, est une structure en feuillets rencontrée avec les petits cations L^{+3} et les cations A^+ de taille importante.

Son lien de parenté avec les deux premières familles vient du fait qu'à haute température elle se transforme en type CaWO_4 ou gamma $\text{RbPr}(\text{MO}_4)_2$. Bien qu'orthorhombique et présentant un réseau tridimensionnel, la structure $\text{KIn}(\text{MO}_4)_2$ lui est associée, car elle concerne les mêmes rapports de taille des cations, les arrangements cationiques sont quasiment identiques et les paramètres de maille sont très voisins (dans les deux cas, W est tétracoordiné).

I.1.4. Les doubles tungstates de métaux alcalins et de terres rares.

Les travaux rapportés par P.V Klevtsov et L.P Kozeeva [12] relatent de l'utilisation pratique des matériaux double tungstate binaires $\text{M}^+\text{Ln}^{3+}\text{W}_2\text{O}_8$ où M^+ est un métal alcalin et Ln^{3+} est un ion trivalent de la série des lanthanides.

Cette étude revêt un intérêt très important pour la recherche de structure cristalline hôte pour l'optique. De nombreux travaux sur les modes de croissance de ce type de matériaux, ainsi que sur leurs propriétés optiques ont été réalisés. En particulier $\text{Nd}^{3+}:\text{NaGdW}$ a montré une radiation induite observée par G.E Peterson et al [13]. Parmi les métaux alcalins M^+ , le sodium (Na^+) forme, avec les lanthanides Ln^{3+} et l'yttrium, des matériaux de structure scheelite (CaWO_4) tétragonale avec une distribution statistique des ions Na^+ et Ln^{3+} . Les tungstates de potassium (K) et des lanthanides légers (La, Ce, Pr et Nd) cristallisent dans

cette structure. Pour les autres ions (de Sm à Lu et Y) ils cristallisent dans la structure monoclinique [14].

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 sont présentés dans plusieurs travaux [15,16]. Tous ces cristaux ont cristallisé dans la structure scheelite.

Les double tungstates de lithium et des lanthanides Ce, Pr et Nd, par la méthode hydrothermale permet d'obtenir des cristaux de structure monoclinique, mais qui reviennent à la forme scheelite par un processus irréversible en opérant par un recuit à l'air [17]. Des études ont montré que LiLaW ne forme pas une structure scheelite [18], mais par contre, LiYW a une structure monoclinique avec un groupe d'espace $P 2/n$ [19]. La structure est différente de celle des doubles tungstates binaires de potassium et de lanthanides KLnW .

La série des doubles tungstates LiLnW et de l'yttrium, l'étude sur leur stabilité thermique a été étudiée [12]. Les matériaux ont été maintenus à des températures allant de 1100 à 1200 °C pendant des intervalles de temps compris entre 10 et 20 h, puis refroidis à des vitesses très lentes de l'ordre de 2 à 5 °C par heure, et ce , jusqu'à la température ambiante. Ce processus a été appliqué à l'ensemble des matériaux à l'exception de LiCeW . Les échantillons sont ensuite récupérés 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 de LiYW présente une structure monoclinique en présence d'une structure scheelite vers 700 °C, et qui se maintient jusqu'à l'ambiante. Il est difficile d'obtenir de gros cristaux de LiTbW et LiDyW pour cause de transformation à haute température de la structure scheelite vers la structure monoclinique, ceci entraînant une faible production de mono cristaux.

La stabilité thermique du double tungstate $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ a été étudiée par les auteurs de la référence [20] en utilisant l'analyse thermique différentielle sous air. Le matériau a subi une vitesse de chauffe de 10°C par heure et a suivi le même processus tel que décrit dans la référence [21].

Pour les composés LiErW et LiTmW , des transformations polymorphiques ont été observées [12]. Les cristaux sont de structure monoclinique et leur taille est appréciable du fait de l'intervalle de température assez large dans lequel ils apparaissent.

La stabilité de la structure monoclinique à basse température résulte du fait que la transformation polymorphique commence à haute température et qu'elle persiste jusqu'à l'ambiante. Ces observations sont aussi valables pour les lanthanides allant de Er à Lu. La confirmation de la stabilité est confortée par les études thermiques de ces composés [12]

Le tableau 1-1 montre les paramètres ainsi que les groupes d'espace de quelques doubles tungstates [12] :

Tableau 1.1 : Variétés monocliniques

Formula	Fedorov/Herman Mauguin group	A	b	C	β	Z
$\text{LiYb}(\text{WO}_4)_2$	$C_{2h}^4 = P 2/n$	9.91	5.77	5.01	93.5	2
$\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$	$C_{2h}^6 = C 2/c$	9.26	11.38	4.91	90.5	4
$\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$	$C_{2h}^4 = P 2/c$	9.88	5.72	4.94	90.5	2

Les cristaux monocliniques des doubles tungstates de terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium et yttrium présentent des transformations polymorphiques pendant le chauffage. La température de transformation polymorphique approche la température de fusion lorsque le numéro atomique de la terre rare augmente. On présente les résultats des travaux sur quelques doubles tungstates dans le tableau 1.2.

Tableau 1-2: Températures de transformations polymorphiques des cristaux

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

I-1-5- Les tri tungstates : $L_2(WO_4)_3$

Les tri tungstates du type $L_2(WO_4)_3$ où L est un cation trivalent ont également été largement étudiés du point de vue structural. Les travaux de Nasseau et al [22] montrent que dans le cas de cette classe de composés, on observe également une cohérence et un ordre en fonction du rayon ionique du cation trivalent et de la température (Figure. 1.6).

Les auteurs dénombrent trois structures types possibles pour l'ensemble des composés de l'aluminium au lanthane, dans lesquelles W est toujours tétracoordiné. Tous les tritungstates présentent deux variétés cristallines : une à basse température, l'autre à haute température.

Pour tous les composés, la forme basse température appartient au groupe d'espace monoclinique $C2/c$. La transition de phase a lieu à température élevée pour les cations L^{3+} de grande taille et diminue avec le rayon ionique à partir de l'euprium. Nasseau et al [23] mettent en évidence le changement de structure basse température / haute température du lanthane à l'yttrium, mais on peut raisonnablement penser, à juste titre, que la structure A existe à basse ou très basse température pour tous les autres composés : Hanuza et al [24] ont pu caractériser à 160K, pour le tungstate d'aluminium $Al_2(WO_4)_3$, une phase monoclinique dont le groupe d'espace, proche de $C2/c$, est $P2_1/n$.

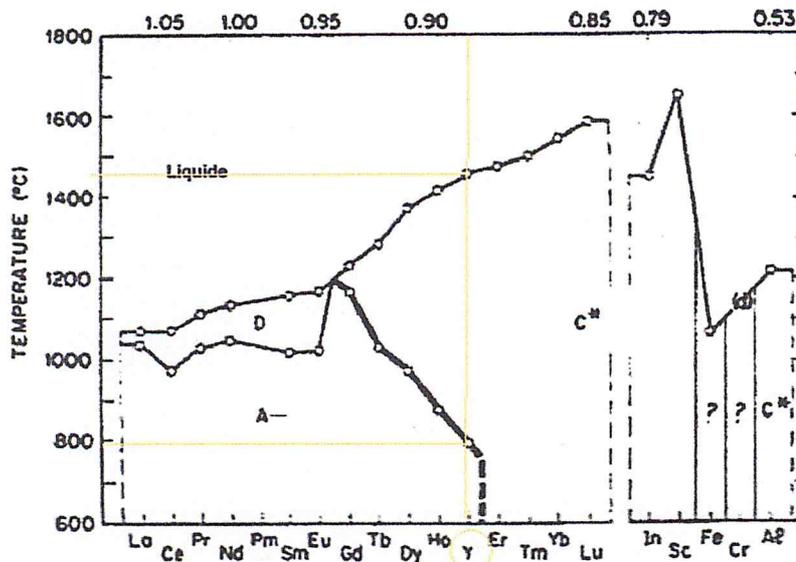


Figure. 1.6 : fusion, transitions de phases et structures des tungstates trivalents. Figure et résultats tirés et reproduits de la référence [38]
Structures A, D : monoclinique C2/c, C* : orthorhombique D_{2h}¹⁴

Les phase haut température des tri tungstates se repartissent en revanche en deux groupes distinct bien que très proche l'un de l'autre :

- Pour les petits cations de taille inférieur à 0.935 Å (Gd³⁺), il présente une forme orthorhombique Pnca (ou Pbcn).
- Au-delà gadolinium et jusqu'au lanthane, il appartient au groupe monoclinique C2/c. La structure dérive d'une scheelite très désordonnée dans la mesure où deux cations Ln³⁺ substituent trois cations Ca²⁺.

En résumé, si à température ambiante le rayon de l'ion trivalent est inférieur à celui de Er³⁺ (0.89 Å), la structure de composé est orthorhombique et le cation L³⁺ est hexacoordonné. À mesure que la taille du cation augmente, la coordination tend vers 8, ce qui est réalisé au-delà de l'erbium. Ce changement de coordination entraîne alors un passage en symétrie monoclinique.

I-2- propriétés optique

I-2-1- spectroscopie des ions terres rares

I-2-1-1 généralité sur les ions terres rares

Les Terres Rares ont été découvertes en 1794 par J.Gadolin à Ytterby en Suède sous forme d'oxydes contenant de nombreux éléments qu'il appela Yttria. La séparation de ces éléments, très proches chimiquement, a été laborieuse puisqu'il a fallu plus de 100 ans pour qu'ils soient tous isolés. Le néodyme, par exemple,

est resté pendant longtemps associé au praséodyme dans un composé nommé didyme (du grec « didymos » signifiant jumeaux) dans lequel la présence de plusieurs éléments était soupçonnée malgré les échecs de nombreuses tentatives de séparation.

La famille des Terres Rares regroupe les éléments lanthanides de numéros atomiques compris entre $Z=57$ (lanthane, La) et $Z=71$ (lutécium, Lu), auxquels sont associés les éléments scandium (Sc, $Z=21$) et yttrium (Y, $Z=39$) de propriétés chimiques voisines. Ces éléments sont généralement présents sous leur forme trivalente dans différents composés.

Les ions lanthanides trivalents qui possèdent une couche 4f incomplète (du Ce^{3+} de structure électronique $[Xe] 4f^1$, à l' Yb^{3+} de structure électronique $[Xe] 4f^{13}$) (voir le tableau I-3) présentent des propriétés optiques particulières et sont pour cette raison largement utilisés en tant qu'ions optiquement actifs dans les matériaux luminescents.

Tableau1-3 : Configuration électronique des terres rares

Atomic Number	Element	Atom electronic configuration	Ion electronic configuration
57	Lanthane (La)	$[Xe]5d^1 6s^2$	$[Xe]$
58	Cerium (Ce)	$[Xe]4f^3 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^1$
58	Praseodyme (Pr)	$[Xe]4f^3 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^2$
60	Neodyme (Nd)	$[Xe]4f^4 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^3$
61	Promethium (Pm)	$[Xe]4f^5 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^4$
62	Samarium (Sm)	$[Xe]4f^6 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^5$
63	Europium (Eu)	$[Xe]4f^7 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^6$
64	Gadolinium (Gd)	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^7$
65	Terbium (Tb)	$[Xe]4f^9 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^8$
66	Dysprosium (Dy)	$[Xe]4f^{10} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^9$
67	Holmium (Ho)	$[Xe]4f^{11} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{10}$
68	Erbium (Er)	$[Xe]4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{11}$
69	Thulium (Tm)	$[Xe]4f^{13} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{12}$
70	Ytterbium (Yb)	$[Xe]4f^{14} 5d^0 6s^2$	$[Xe]4f^{13}$
71	Lutetium (Lu)	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]4f^{14}$

Les états énergétiques de l'ion libre satisfont à l'équation de Schrödinger $H \Psi = E \Psi$. On résout cette équation en considérant que les électrons sont placés dans un potentiel résultant essentiellement de deux effets : l'attraction du noyau et la répulsion coulombienne entre électrons. Ainsi, l'hamiltonien [1-1] d'un ion libre de charge nucléaire Ze possédant N électrons périphériques s'écrit :

$$H = -\left(\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{S}_i \dots\dots\dots 1.1$$

$$H = H_{conf} + H_{rep} + H_{SO} \dots\dots\dots 1.2$$

Le premier terme dans l'expression (1.1) est l'énergie de configuration H_{conf} il est à symétrie sphérique et correspond à la distribution des électrons sur les différentes orbites possibles.

Le deuxième terme de l'équation (1.1), H_{rep} est l'hamiltonien de l'interaction répulsive entre les paires d'électrons de la couche 4f cet hamiltonien lève une partie de la dégénérescence précédemment mentionnée.

Le dernier terme de l'équation (1.1) représente l'hamiltonien de l'interaction spin-orbite. C'est une interaction entre les dipôles magnétiques associés aux moments cinétiques orbital et de spin.

Les niveaux d'énergie déterminés à ce stade de la décomposition du Hamiltonien sont appelés les termes spectroscopiques ^{2S+1}L . L'ion Yb^{3+} se trouve alors dans un terme, identique à celui du Ce^{3+} ($4f_1$), noté 2F ($L=3$ et $S=1/2$).

L'effet de ce couplage spin-orbite, les termes spectroscopiques ^{2S+1}L éclatent en multiplets $^{2S+1}L_J$ dégénérés $2J+1$ fois où J est l'opérateur moment cinétique total, tel que : $J = L + S$, où les valeurs de J sont $L-S < J < L + S$. Aussi, la projection de J sur l'axe de quantification est M_J dont les valeurs varient de $-J$ à $+J$ par incrément de 1. Dans le cas de l'ytterbium, ces multiplets sont notés : $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ dégénérés 8 et 6 fois respectivement (Figure 1.7). Ce sont ces deux niveaux électroniques, séparés par une énergie de 10.000cm^{-1} environ, qui sont responsables des propriétés optiques de l'ion Yb^{3+} .

Dans le cas des ions Yb^{3+} et Er^{3+} , la dégénérescence est complètement levée, chaque état $^{2S+1}L_J$ est décomposé en $J+1/2$ doublets de Kramers. Ainsi dans le cas simple de l'ytterbium trivalent, le niveau fondamental $^2F_{7/2}$ comportera quatre sous niveaux Stark et l'unique état excité $^2F_{5/2}$ en comptera trois. Cette

dégénérescence peut être levée par l'application d'un champ magnétique extérieur, les niveaux résultants étant les niveaux Zeeman [25]

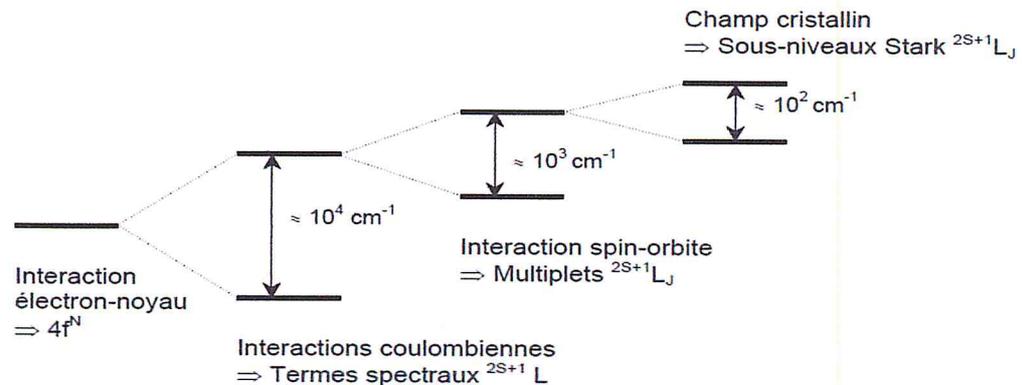


Figure 1.7 : Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie d'une terre-rare suivant la nature de l'interaction sous l'effet des différents termes du Hamiltonien

I-2-1-2 Les matériaux dopés à l'Erbium (Er)

L'ion erbium Er^{3+} ($Z=68$) fait partie de la famille des terres-rares ($Z=57$ à $Z=71$) tout comme l'yttrium $Z=39$ et le scandium $Z=21$. Les terres-rares possèdent une sous-couche électronique $4f$ incomplète alors que les couches externes $5s$ et $5p$ - électrons $4f$ vis-à-vis du champ cristallin se traduit par des transitions électroniques entre niveaux discrets et, de ce fait, par des absorptions ou émissions de lumière à caractère fortement monochromatique. Cette couche non saturée confère également aux terres-rares des propriétés magnétiques et optiques spécifiques : moments magnétiques très élevés (en particulier pour Tb, Dy, Ho et Er), spectres d'absorption et d'émission à bandes fines etc. Les terres-rares possèdent une réactivité chimique semblable, la sous-couche $4f$ intervenant peu dans la réactivité. De plus, leurs rayons ioniques étant proches, cela leur permet de se substituer facilement entre eux sans pour autant changer la structure cristalline [26].

Le tableau 1-4 regroupe les principales caractéristiques et propriétés physiques et chimiques de l'erbium

Caractéristiques et propriétés physiques et chimiques de l'erbium (Er ⁺³)	
Structure cristalline	Hexagonale compacte
Numéro atomique	Z=68
Masse volumique	9,066 g/cm ³
Masse atomique	167,26 g/mol ₁
Rayon atomique	175 pm
Configuration électronique	4f ₁₂ 6s ₂
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 30, 8, 2
Etat d'oxydation	3
Chaleur massique	170 J/kg.K
Conductivité thermique	9,6 W/m.K
Conductivité électrique	1,17 x 10 ⁶ S/m

Le rayon atomique de l'erbium (175 pm) est très proche de celui de l'yttrium (180 pm), l'ion erbium possède un état d'oxydation de 3 et une électronégativité proche de 1,23. Leurs rayons de covalence sont également semblables : 1,90 ± 0,07 Å pour l'yttrium et 1,89 ± 0,06 Å pour l'erbium.

Tableau 1-5 : les rayons ioniques des ions terres-rares

Ion	Numéro atomique	Rayon ionique
Er ₃₊	68	0,881 Å
Eu ₃₊	63	0,950 Å
Nd ₃₊	60	0,995 Å
Ce ₃₊	58	1,034 Å

I-2-2 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman a été découverte par le physicien indien Sir C.V. Raman [27]. C'est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser la composition et la structure d'un matériau en exploitant l'interaction d'une lumière excitatrice et des vibrations des atomes. Elle est basée sur la détection des photons émis inélastiquement après l'interaction entre l'échantillon et un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon excitateur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation d'un phonon. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas (Figure.1.8) :

Raies Stokes : la lumière est décalée vers le rouge avec création d'un phonon.

Raies anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu avec absorption d'un phonon.

La raie Rayleigh (au centre du spectre) correspond à la diffusion élastique.

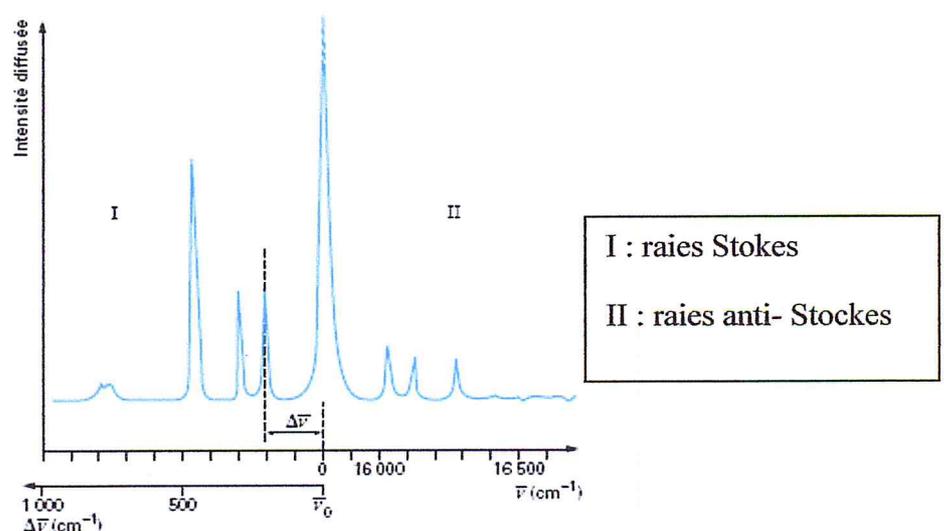


Figure.1.8 : Parties Stokes et anti-Stokes d'un spectre Raman

Les règles de sélection de la diffusion Raman sont extrêmement sensibles à tout changement de la symétrie du cristal ou de l'état de polarisation du faisceau laser.

La spectroscopie Raman donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, liaisons interatomiques, symétrie, constantes de forces, structures cristallines... Un spectre Raman (Figure 1.9) est donc une véritable empreinte structurale du composé analysé. Il donne des informations qualitatives et quantitatives sur le matériau. En effet :

- 1 la position (fréquence) des raies indique la nature des espèces chimiques car elle est caractéristique d'une vibration donnée
- 2 la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur le désordre structural
- 3 l'intensité des pics dépend de la concentration de l'espèce détectée
- 4 décalage en fréquence des pics est fonction de l'état de contrainte et de la température.

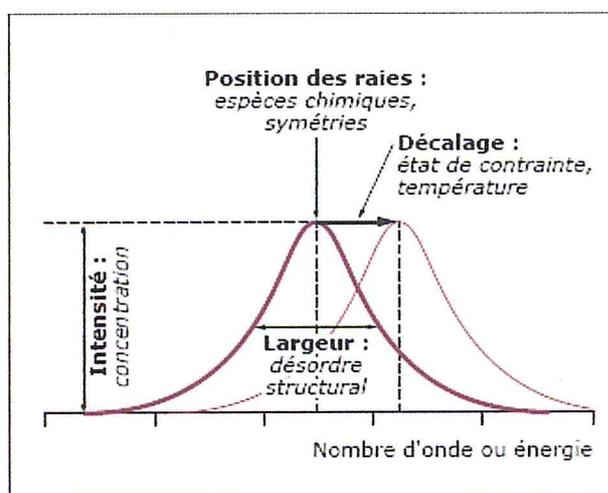


Figure.1.9 : Différentes informations données par le spectre RAMAN (D'après Barbillat)

Chapitre II

Elaboration des Tri tungstates

$Y_2(WO_4)_3$ dopé Er, Tm et

Caractérisations

Chapitre II

Élaboration des Tri tungstates $Y_2(WO_4)_3$ dopé Er, Tm et Caractérisations

Ce chapitre présente l'élaboration des matériaux par la préparation sous forme de poudres (la matière première) de différentes matrices, et les techniques de caractérisations structurales (diffraction des rayons X) et les méthodes d'analyses spectroscopiques utilisées sont présentées (Raman et photoluminescence).

II-1-Elaboration des échantillons :

Les produits de départ, sous forme de poudre, sont d'origines commerciales et présentent des puretés annoncées supérieures à 99,9% (réaction 99,99%) pour WO_3 , Y_2O_3 , Tm_2O_3 , Er_2O_3 .

II-1-1 Matériel utilisé :

Le four tubulaire FRH-40/250/1500, appartient au laboratoire LASICOM de l'USDB Saad Dahleb, L'ensemble FRH-40/250/1500 est constitué de deux parties séparées, d'un système d'alimentation, de commande et du four. La température maximale du four peut atteindre $1500^\circ C$ et travaille sous une tension triphasée, 400V/50Hz/16A. Un affichage et une commande nous permettent de choisir une rampe de chauffage de $0^\circ C$ à $9999^\circ C/mn$.

II-1-2-Synthèse effectué au laboratoire LASICOM :

La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$ à $850^\circ C$, $950^\circ C$ et $1100^\circ C$

La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$ $Y_{2(1-x)}Er_{2x}(WO_4)_3$: (Er) et Tm (2%) et 5(%)

II-1-3 Préparation du composé :

La méthode de préparation des composés est le mélange des quantités stœchiométriques des produits réactifs. Pour réaliser la réaction chimique à l'état solide nous appliquons un traitement thermique.

II-1-3.a .La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$ à $850c^\circ$:

La synthèse utilisée pour aboutir au composé a été obtenue suivant la réaction chimique :



Première étape la pesée :

matériaux	La masse pour 1.5g
WO3	1.132 g
Y2O3	0.368 g

Pour une charge 1.5 g d' $Y_2(WO_4)_3$

- Nous allons broyer la poudre dans un mortier on agate avec le billon pour avoir un mélange homogène
- La coulure de la poudre est verte d'âtre
- On utilise le papier aluminium et la nacelle pour pesée les poudres
- L'aluminium à une masse 0.201g
- La nacelle à une masse 23.641 g
- Nous tarons la balance $m_{ch} = 1.5$ g

Nous réglons le four à une température de $850C^\circ$, nous réglons aussi la rampe $120C^\circ$ par heure après nous lançant la synthèse, La durée du traitement sera de 15H après on avoir atteint le $850C^\circ$ Le four atteindra les $850C^\circ$ avec la rampe de $120C^\circ$ par H, nous éteindrons le four le à 7.50min

Nous avons récupérés le produit à 12.50min on poudre après le refroidissement.

La masse de la nacelle charger 25.136g et la masse de produit obtenu est 1.459g, finalement nous broyons la poudre de couleur blanche est en mettre dans une boîte.



Figure.2.1. Le mortier



Figure.2.2. Le produit



Figure.2.3. Le four

II-1-3.b. La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$ à $950c^\circ$:

- Nous avons récupéré le produit en poudre à (12.50min) après le refroidissement,



Figure.2.4. Le produit dans le four

Et après on a mesuré la masse de la nacelle chargée est de 25.136g



Figure.2.5. La masse de la nacelle chargée 25.36g



Figure.2.6. La masse de la charge obtenue 1.484g

- la couleur est blanche comme le composé obtenu d'après la référence de Gallucci (Figure. 1.6) nous prélevons la moitié de la poudre obtenu est 0.742g
Que nous allons traiter thermiquement à la température de $950c^\circ$ est ambiante $53c^\circ$ et une rampe de $120c^\circ /h$, nous lançant le traitement à (13h ; 25) pour une durée de 24



Figure.2.7. La moitié de la charge obtenu



Figure.2.8. Le broyage de poudre



Fig.2.9. La rampe est 120°C /h



Fig.2.10. Température de synthèse et de consigne

II-1-3.c. La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$ à 1100°C

On prépare l'échantillon N°3 à température élevée $T^\circ=1100^\circ\text{C}$

-Première étape du départ nous avons nettoyé tous les matériels (le mortier, la nacelle, la balance,.....)

-Deuxième étape la pesée

La nacelle utilisée a une masse de 23.641 g. Nous tarons la balance :

$$m_{\text{charge}} = 0.305\text{g}$$

Nous réglons le four à une température de 1100°C. Nous réglons aussi la rampe, 120°C/h.

Zone 1	Zone 2	Zone 3
28°C°	31 C°	32 C°
500 C°	1100 C°	500 C°

-Nous lançons la synthèse, le dimanche 03 mars 2015 à 10h 00mn

-La durée du traitement sera de 21h, après avoir atteint les 1100°C.

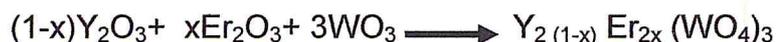
-Le four atteindra les 1100°C avec la rampe de 120°C/h au bout de 07h 30mn.

-Nous avons récupéré le matériau en poudre, après refroidissement à 14h 25 mn. La couleur du produit est blanche.

-La masse de la nacelle chargée est de 23.926g. La masse de la charge obtenue est de 0.292g.

II-1-3.d. La synthèse de $Y_2(WO_4)_3$: dopé Er à 2%

- La préparation d'un composé est faite par réaction à l'état de poudre d'un mélange stoechiométrique :



matériaux	La pesée pour 2g de composé $Y_{2(1-x)}Er_{2x}(WO_4)_3$
$Y_{2(1-x)}Er_{2x}(WO_4)_3$	—
$(1-x)Y_2O_3$ (blanche)	0.4787g
xEr_2O_3 (rousse)	0.0165g
$3WO_3$ (verdâtre)	1.5047g

Pour X=0.02

La nacelle utilisée à une masse de 18.318g. (vide)

Zone 1	Zone 2	Zone 3
160 C°	232 C°	213 C°
400 C°	1000 C°	400 C°

Nous tarons la balance : $m_{charge} = 1.984g$

-Nous lançons la synthèse, à 14h05mn à T°1000C°

-La durée du traitement sera de 21h, après avoir atteint les 1000°C.

Rq : coupure de courant à 16h10mn et aussi à 5h00mn de mataient à T°294C°

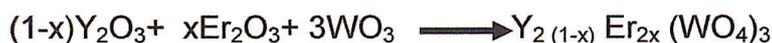
- Nous avons récupéré le matériau en poudre, après refroidissement à 11h 25 mn. La couleur du produit est blanche.

Zone 1	Zone 2	Zone 3
198 C°	297 C°	230 C°
400 C°	1000 C°	400 C°

-La masse de la nacelle chargée est de 20.266g. La masse de la charge obtenue est de 1.983g

II.1.3.e. La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$: dopé Er 5%

- La préparation d'un composé est faite par réaction à l'état de poudre d'un mélange stoechiométrique :



matériaux	La pesée pour 1.5g de composé $Y_{2(1-x)}Er_{2x}(WO_4)_3$
$Y_{2(1-x)}Er_{2x}(WO_4)_3$	–
$(1-x)Y_2O_3$ (blanche)	0.3462g
xEr_2O_3 (rousse)	0.0308g
$3WO_3$ (verdâtre)	1.1228g

Pour X=0.05

La nacelle utilisée a une masse de 18.349g. (vide)

Nous tarons la balance : $m_{charge} = 1.489g$

-Nous lançons la synthèse, le mercredi 29 avril 2015 à 13h58mn à $T^\circ 1000C^\circ$

Zone 1	Zone 2	Zone 3
106C°	154 C°	128 C°
400 C°	1000 C°	400 C°

-La durée du traitement sera de 22h, après avoir atteint les 1000°C.

Nous avons éteint le four à 12h05mn

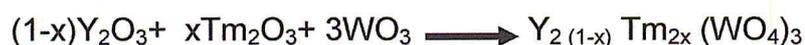
-Nous avons récupéré le matériau en poudre, après refroidissement à 09h 15 mn.

La couleur du produit est blanche

-La masse de la nacelle chargée est 19.850 g. La masse de la charge obtenue est de 1.510g

II.1.3.f. La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$: dopé Tm 2%

La préparation d'un composé est faite par réaction à l'état de poudre d'un mélange stoechiométrique :



matériaux		La pesée pour 1.5g de composé $Y_{2(1-x)} Tm_{2x} (WO_4)_3$
$Y_{2(1-x)} Tm_{2x} (WO_4)_3$		—
$(1-x)Y_2O_3$	(blanche)	0.3590g
xTm_2O_3	(blanche)	0.0125g
$3WO_3$	(verdâtre)	1.1284g

Pour x=0.02

La nacelle utilisée a une masse de 13.921g. (vide)

Nous tarons la balance : $m_{charge} = 1.492g$

Nous lançons la synthèse, à 14h54mn à $T^\circ 1000C^\circ$

Zone 1	Zone 2	Zone 3
122C°	175 C°	149 C°
400 C°	1000 C°	400 C°

-La durée du traitement sera de 23h, après avoir atteint les 1000°C.

Nous avons éteint le four à 13h05mn

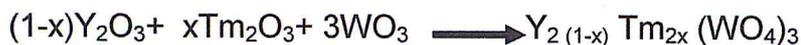
-Nous avons récupéré le matériau en poudre, après refroidissement à 09h15mn.

La couleur du produit est blanche (pour une rampe 120C°/h)

-La masse de la nacelle chargée est 15.402 g. La masse de la charge obtenue est de 1.494 g

II-1-3.g. La synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$: dopé Tm 5%

La préparation d'un composé est faite par la réaction à l'état de poudre d'un mélange stœchiométrique :



matériaux		La pesée pour 1.5g de composé $Y_{2(1-x)}Tm_{2x}(WO_4)_3$
$Y_{2(1-x)}Tm_{2x}(WO_4)_3$		—
$(1-x)Y_2O_3$	(blanche)	0.346g
xTm_2O_3	(blanche)	0.0311g
$3WO_3$	(verdâtre)	1.123g

Pour $x=0.05$

La nacelle utilisée a une masse de 18.377g. (vide)

Nous tarons la balance : $m_{charge} = 1.359g$

Nous lançons la synthèse, à 14h53mn à $T^\circ 1100C^\circ$

Zone 1
$77C^\circ$
$1100 C^\circ$

-La durée du traitement sera de 24h, après avoir atteint les $1100^\circ C$.

Nous avons éteint le four à 14h20mn

-Nous avons récupéré le matériau en poudre, après refroidissement à 09h 15 mn.

La couleur du produit est blanche

-La masse de la nacelle chargée est 19.744 g. La masse de la charge obtenue est 1.410 g

Tableau 2.1: L'évolution de refroidissement du four au cours du temps pour Tm
2%

horaire	Zone1 C°	Zone2 C°	Zone3 C°
13h10mn	497	997	544
13h40mn	456	766	511
13h55mn	435	700	485
14h15mn	402	620	449
14h35mn	370	552	412
14h55mn	340	499	378
15h15mn	314	459	351
15h30mn	292	423	327

Tableau 2.2: L'évolution de refroidissement du four au cours du temps pour Tm
5%

horaire	Zone1
14h20mn	998
14h40mn	717
15h00mn	575
15h20mn	472
15h30mn	421
1100	1100

II-2-Techniques expérimentales de caractérisation

II- 2- 1- Diffraction des rayons X

Pour caractériser les échantillons élaborés et suivre l'évolution de leurs Structure en fonction des traitements thermiques subis, on a mis en ouvre la Technique de diffraction des rayons X (DRX). a été réalisée sur un Diffractomètre de poudres de type Philips PW 3710 à (Univers. C. Bernard). Les mesures on été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D3 ADVANCE et de la raie Ka du cuivre ($\lambda= 1.5418 \text{ \AA}$) avec une tension d'accélération de 35 kV et un courant de 25 mA. Un tel appareillage est essentiellement composé de trois parties :

- La source des rayons X ;
- L'échantillon ;
- Le détecteur ;

Le faisceau incident est diffracté sur les seuls plans atomiques d'indices (hkl) vérifiant la loi de Bragg suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \dots \dots \dots 1-2$$

Ou d_{hkl} est la distance inter-réticulaire des plans (hkl) et θ_{hkl} l'angle que fait cette famille de plans avec la direction du faisceau incident.

La source est constituée par un tube à rayons X, tandis que l'échantillon peut être disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée par un compteur (détecteur) de photons en balayant le domaine angulaire 2θ . [28]

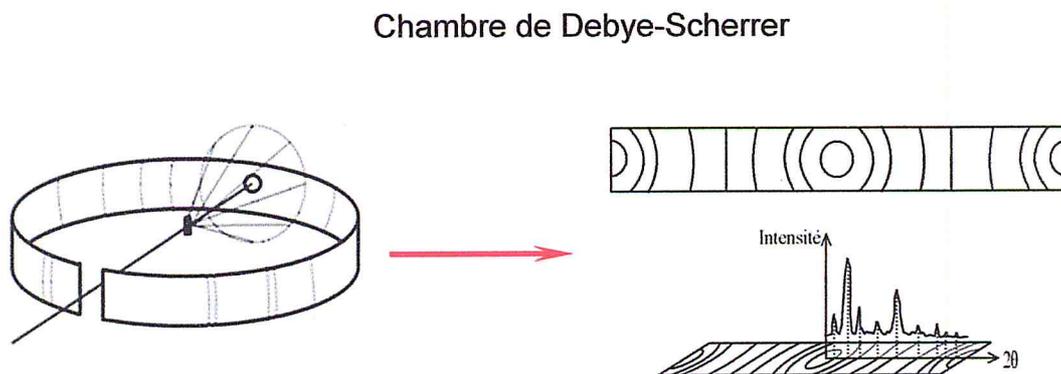


Figure 2.11 : diagramme de poudre $I = f(\theta)$.

II-2-2-Le logiciel Celref V3

Le logiciel utilisé pour l'affinement de nos spectres de diffraction est le Celref V3. C'est un programme D'affinement des paramètres de mailles cristallines pour les rayons X diffractés par les poudres ou les diagrammes neutroniques. Il a été développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique à l'Université de Grenoble, Il est basé sur la méthode non linéaire des moindres carrés (Gauss) proposée dans la référence

L'expression des angles de Bragg θ mesurés est donnée par :

$$\theta = \Delta\theta + \arcsin(\lambda/2d)$$

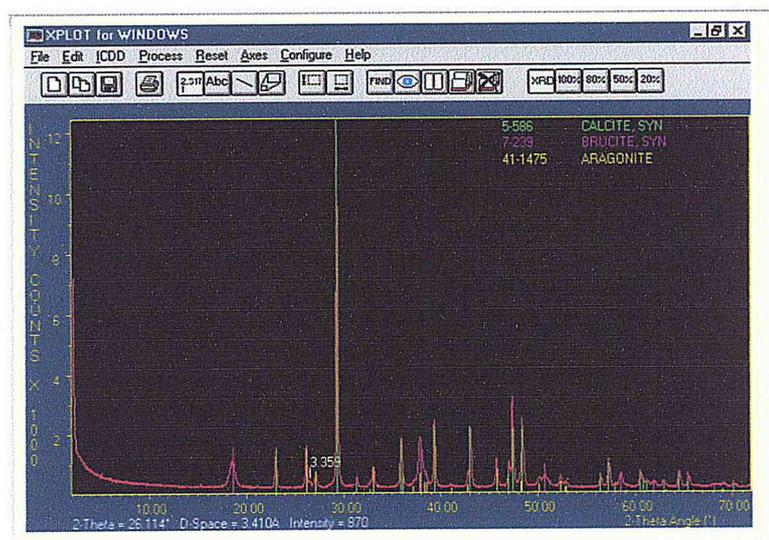
où d est la distance inter-réticulaire pour les indices (h,k,l) , λ est la longueur d'onde et $\Delta\theta$ est l'erreur (décalage) sur θ . Cette erreur peut être constante (erreur du goniomètre) ou variable en fonction de θ si l'échantillon se déplace

Afin d'affiner les paramètres de maille d'un composé à partir de l'enregistrement de son spectre en poudre, nous avons utilisé le logiciel CELREF V3 dont le programme permet de choisir automatiquement les raies et les indices de Miller correspondant. Il est capable, entre autre, de traiter un certain nombre de formats d'entrée : Philips, Brücker, Rietveld, PCI, etc. Les positions des raies peuvent être déterminées par le programme ou bien acquises à partir de fichiers provenant d'autres logiciels. Les raies observées sont figurées sur un diagramme de barres verticales, auquel on peut juxtaposer le diagramme calculé à partir des paramètres approximatifs de départ et, éventuellement, le diagramme observé. L'utilisateur peut ainsi choisir les raies sur lesquelles va s'effectuer l'affinement. Si le diagramme observé provient d'un mélange de phases ou bien si certains groupes de raies sont difficiles à indexer, l'affinement pourra s'opérer au départ sur des raies non ambiguës, puis après affinement et simulation du diagramme recalculé, l'utilisateur choisira d'autres raies pour lesquelles l'ambiguïté a été levée et relancera l'affinement. De proche en proche, l'affinement converge sans risque d'erreur d'indexation [29].

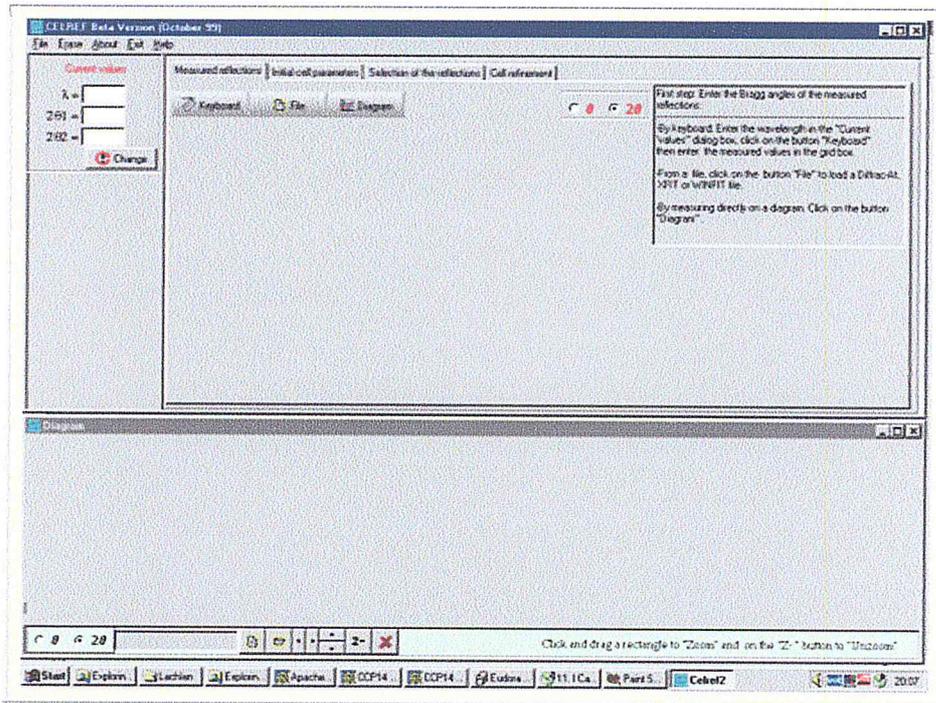
-La Précision du raffinement des paramètres de maille sont pas proportionnel au nombre de pics traitées par le programme. Il est toujours préférable, lorsque cela est possible, d'utiliser des pics au-dessus de 45° , principalement parce que la divergence verticale change à cette valeur. Pour une structure cubique, par exemple, il est préférable de mesurer un seul pic à l'angle Theta maximale que d'utiliser Celref v3 avec beaucoup de sommets, si le décalage du zéro est faible ou connu!

-Dans La méthode des moindres carrés, on suppose que les erreurs sont aléatoires et dans un schéma expérimental totalement les erreurs sont systématiques! Il est nécessaire de se méfier sur les paramètres des précisions données par le programme.

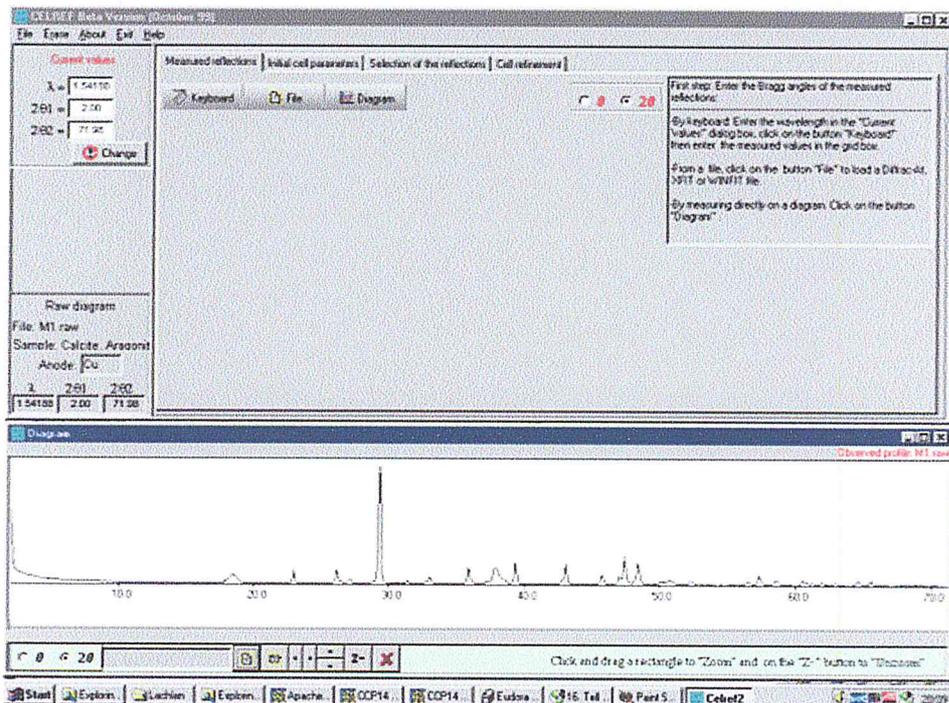
-La Méthode mathématique ne fonctionne pas très bien avec les structures cubiques, si le démarrage d'une valeur est très différent de la valeur réelle. il est toujours préférable d'affiner le décalage de zéro dans ce cas.



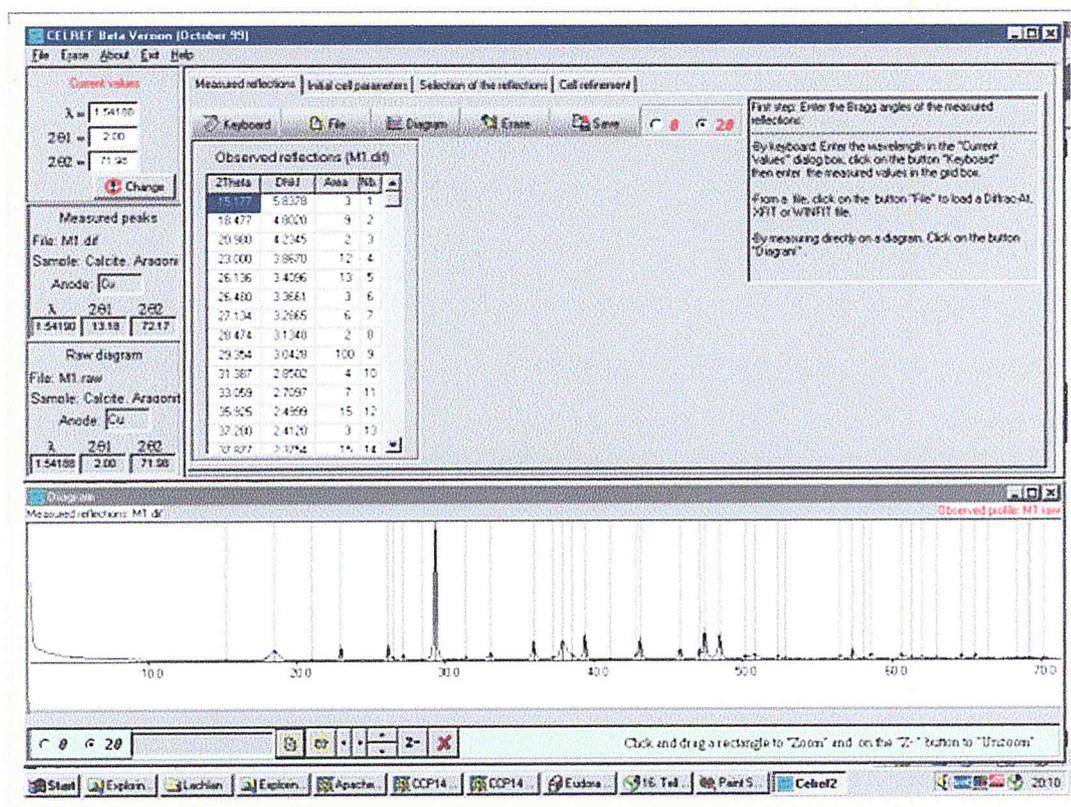
Cliquez sur l'icône de CELREF ou exécutez le programme via le gestionnaire de l'Explorateur Windows fichier / fenêtres pour faire apparaître le CELREF l'interface de départ.



Vous pouvez ensuite ouvrir un fichier de données de diffraction de poudre en utilisant soit le Fichier, Ouvrir, option de menu Profil ou l'ensemble de la main gauche en bas d'icônes (Celref peut actuellement utiliser Siemens / Bruker RAW, IPC ou RIET7 DAT fichiers de données brutes).

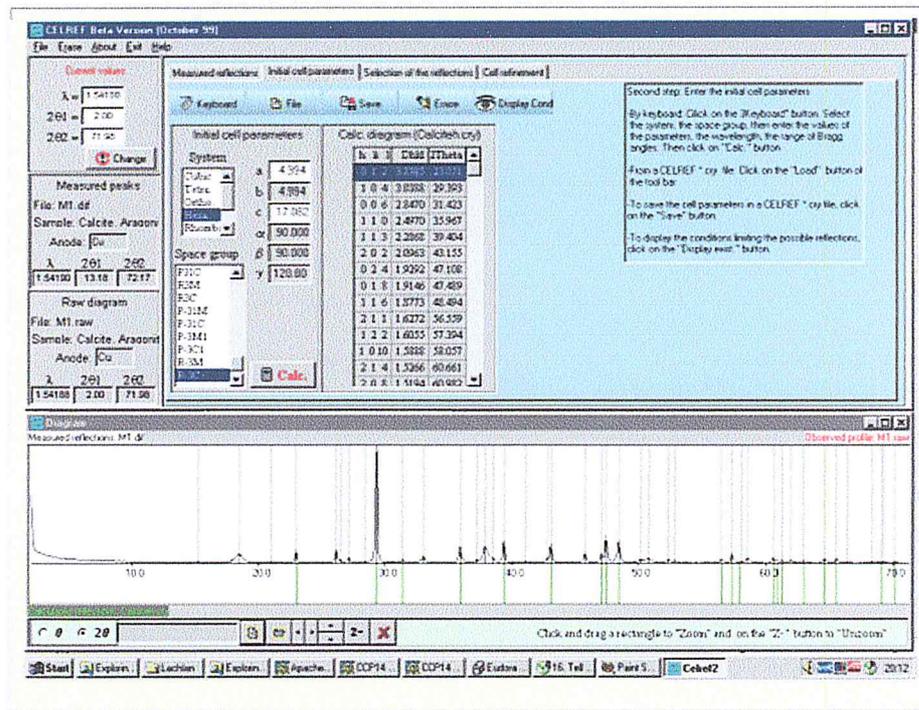


Soit vous tapez les réflexions à la main ou ouvrir une trouvaille / pic fichier de profil de pic soit via le Fichier, Ouvrir, Peaks fichier ou l'icône sous l'onglet Réflexions mesurée. Les pics seront affichés sur la fenêtre du bas. (Celref peut actuellement importer Siemens / Bruker DIF, Winfit * .DAT ou XFIT les fichiers * .TXT profil pic find / de crête de sortie). Si le chargement d'un fichier lié ou XFIT, CELREF demandera la longueur d'onde du fichier de crête (qui va correspondre espérons que des données).



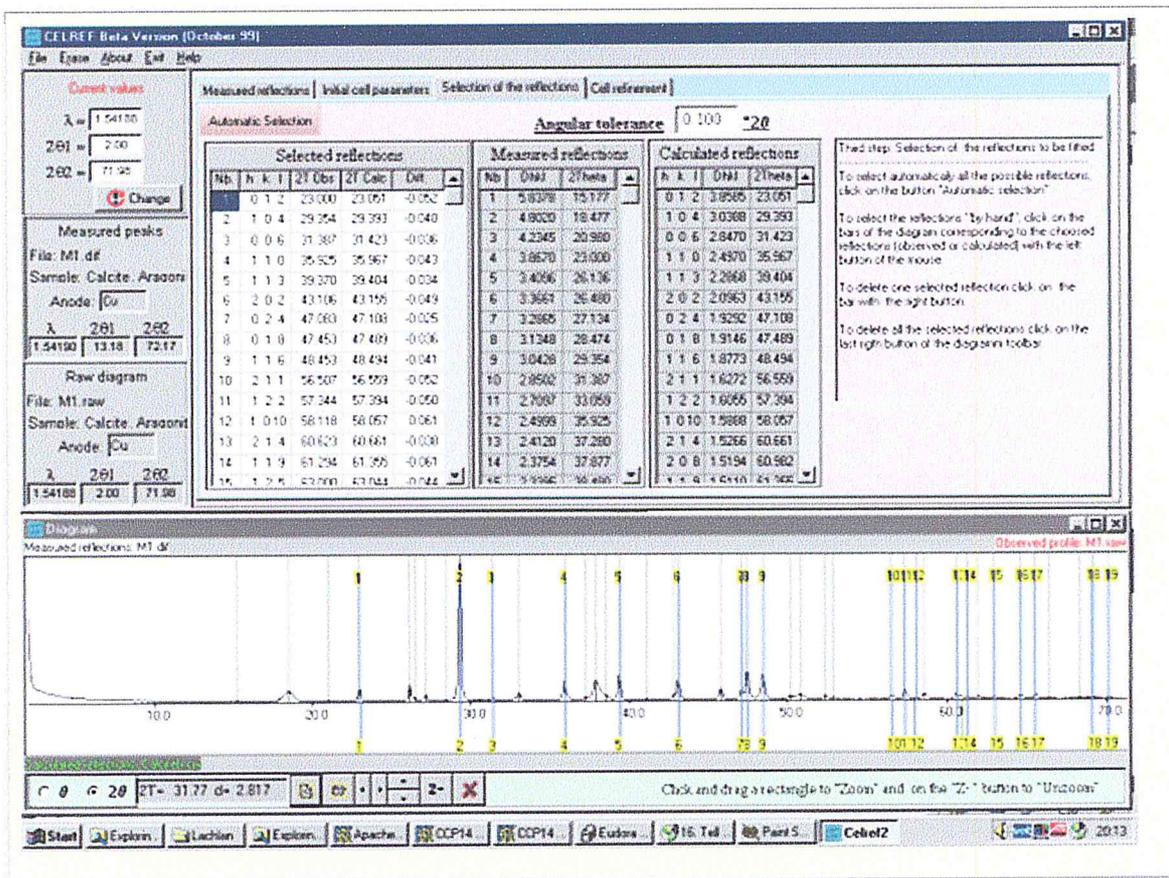
Sélectionnez l'onglet Paramètres initiale cellulaires.

Entrez le (approximative) Cell, Space group et de l'information de plage de calcul, puis appuyez sur le bouton Calc pour générer la fiche HKL. Il est également possible de charger cette partir d'un fichier si cette information existe. Il suffit de cliquer sur l'onglet Fichier sous l'onglet «sélectionnés» des paramètres initiaux cellulaires.



Sélectionnez la Sélection de l'onglet Réflexions.

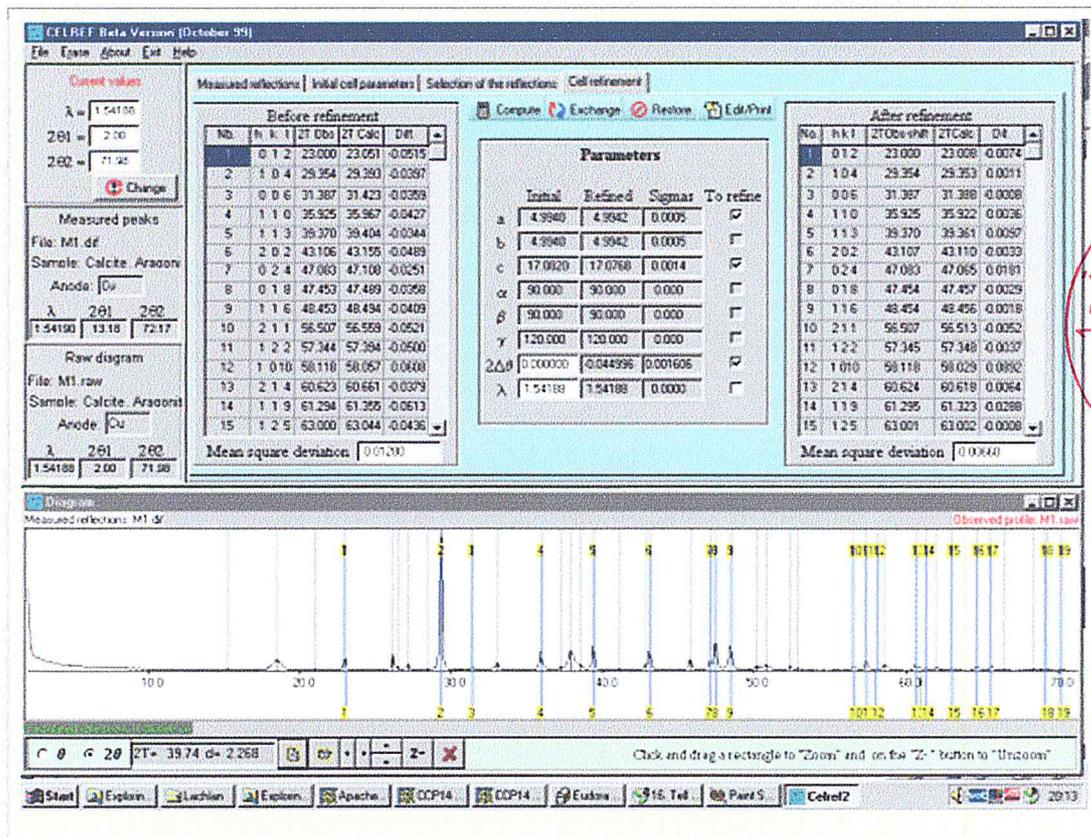
Afin de sélectionner les pics correspondant, cela peut être fait manuellement ou automatiquement (avec une tolérance angulaire contrôlable). Cliquez sur le bouton de sélection automatique pour sélectionner automatiquement les pics correspondants. vérifier la fois la liste sommet du pic et de la représentation graphique de fond pour voir ce que la sélection a eu lieu appropriatiately. Peaks peuvent être ajoutés ou supprimé manuellement. Soyez prudent de vérifier que Celref n'a pas duplique HKLs en raison de mauvaises données d'entre de la qualité.



Sélectionnez l'onglet Raffinement cellulaire.

Si vous souhaitez modifier la longueur d'onde, vous pouvez le faire dans la zone supérieure gauche actuelle de l'option Valeurs et cliquez sur le bouton rouge changement.

Cliquez sur le bouton Calculer pour effectuer le raffinement unitcell. Deux-thêta décalage peut également être affiné. Si vous cliquez sur ce, Celref vous demandera si vous souhaitez utiliser modèle d'un décalage constant zéro. Si vous gardez les constantes de paramètres de maille des valeurs connues, la longueur d'onde peut être affinée.



جامعة البليدة
 مكتبة
 الكليية
 كلية العلوم

Vous pouvez voir tous les résultats dans un fichier en utilisant l'icône d'impression. Qui est normalement délivré dans un celref.out de fichier appelé

Calcite (B thermiques bidon)maille hexa

Number of reflections : 19

Max. number of refinement cycles 10

Refinement constraints : A=B

Initial values :

Zero Lambda a b c alpha beta gamma
 .00000 1.54188 4.9940 4.9940 17.0820 90.00 90.00 120.00
 1. 0. 1. 0. 1. 0. 0. 0.

Recipr.lattice : .2312 .2312 .0585 90.00 90.00 60.00

Volume (a**3) : 368.949

Number of refinement cycles : 3

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero Lambda a b c alpha beta gamma
-.00079 1.54188 4.9942 4.9942 17.0768 90.00 90.00 120.00
.00161 .00000 .0005 .0005 .0014 .00 .00 .00

Recipr.lattice : .2312 .2312 .0586 90.00 90.00 60.00

Volume (a**3) : 368.863

H K L 2Th(obs) 2Th-Zero 2Th(Calc) diff.

0	1	2	23.000	23.000	23.008	-.007
1	0	4	29.354	29.354	29.353	.001
0	0	6	31.387	31.387	31.388	-.001
1	1	0	35.925	35.925	35.922	.004
1	1	3	39.370	39.370	39.361	.010
2	0	2	43.106	43.107	43.110	-.003
0	2	4	47.083	47.083	47.065	.018
0	1	8	47.453	47.454	47.457	-.003
1	1	6	48.453	48.454	48.456	-.002
2	1	1	56.507	56.507	56.513	-.005
1	2	2	57.344	57.345	57.348	-.004
1	0	10	58.118	58.118	58.029	.089
2	1	4	60.623	60.624	60.618	.006
1	1	9	61.294	61.295	61.323	-.029
1	2	5	63.000	63.001	63.002	-.001
0	3	0	64.599	64.599	64.609	-.010
0	0	12	65.524	65.525	65.561	-.036
2	1	7	69.122	69.123	69.135	-.012
0	2	10	70.172	70.173	70.189	-.016

Sqrt(Sum(Th O-C)**2)/(Nref-Npar) = .006602

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) = .003301

II-2-3 Mesures de diffusion Raman :

L'interaction entre un réseau cristallin et une excitation par un photon d'énergie E , peut se schématiser par l'introduction d'un état virtuel par lequel les atomes transiteraient, avant de retourner vers l'état fondamental (ou vers un état vibrationnel). Le premier processus correspond à la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh, alors que le second, beaucoup moins intense, correspond à la diffusion Raman (figure). La diffusion Raman révèle donc les différents modes vibratoires actifs du réseau cristallin.

La diffusion élastique (Rayleigh) n'implique pas de changement de nombre quantique vibrationnel. Le processus de diffusion faisant intervenir un photon diffusé d'énergie supérieure ($E+e$) est dénommé diffusion anti-Stokes. Le passage d'un niveau vibrationnel à un niveau $+1$ conduisant à la diffusion Stokes, plus probable que le processus anti-Stokes, s'accompagne de l'absorption d'un photon ainsi que de la diffusion d'un photon d'énergie inférieure ($E-e$).

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre RAMAN Horiba Jobin-Yvon ARAMIS (figure 2.12).

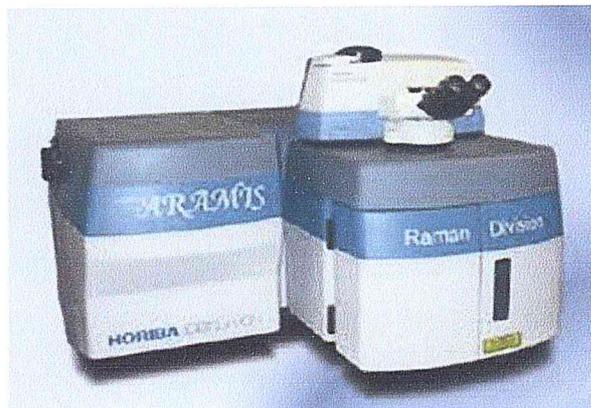


Figure 2.12: Micro-spectromètre Raman LabRam ARAMIS Horiba Jobin Yvon

Ce Spectromètre à trois étages, est équipé d'un double monochromateur et d'un spectrographe munis de réseaux holographiques à 1800 trits/mm. Le faisceau incident délivré par un laser He-Ne Spectra-physics à 633 nm, de 17mw sortie de laser, à une résolution spectrale 0.5 cm^{-1} à 670 nm réseau 1800 trits/mm et 1.5 cm^{-1} /pixel à 360 nm réseau 2400 trits/mm et une résolution spatiale : 1 μm avec objectif x100

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif du microscope Olympus BH20, celui-ci collecte également le faisceau rétrodiffusé. Après dispersion, les photons sont analysés par le détecteur CCD refroidi à l'zote liquide.

Cette méthode nécessite une très petite quantité de matière (masse $1\mu\text{g}$) et ne requiert pas de préparation de l'échantillon.

Nous disposons au laboratoire d'un micro-spectromètre (Figure.1.10) de type Labram ARAMIS (Horiba Jobin-Yvon) équipé d'une caméra CCD et d'une source laser infra-rouge à diode de 785 nm de longueur d'onde. Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope (diamètre de la tache de focalisation : $1\mu\text{m}$). La résolution spectrale est d'environ $1,1\text{cm}^{-1}$, en utilisant un réseau à 1800 traits/mm (un autre réseau de 600 traits/mm est également disponible). C'est une méthode rapide puisque le temps d'acquisition est d'environ 1s. Etant équipé d'un microscope confocal, et de translations motorisées, cet appareil permet de réaliser des cartographies ou même tomographies 3D, avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Cette technique non destructive nous permet à la fois d'évaluer les variations de composition tout le long de la fibre et nous sert de sonde de défauts ponctuels, puisqu'elle permet de détecter aussi bien les défauts intrinsèques qu'extrinsèques comme les mâcles dans des cristaux dopés ou purs.[27]

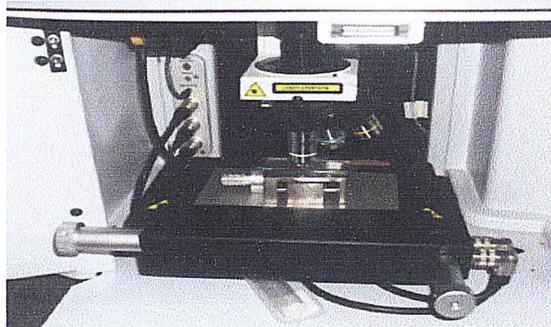


Figure.2.13 : Micro-spectromètre Raman LabRam ARAMIS Horiba Jobin Yvon

II.2.4. La photoluminescence résolue en temps :

Les ions luminescents présents dans l'échantillon sont portés dans un état excité après absorption de photons d'une longueur d'onde donnée. Ils se désexcitent ensuite de façon radiative et non radiative. Le rayonnement radiatif correspond à la fluorescence.

La spectroscopie d'émission, ou photoluminescence résolue en temps, est très utile lorsqu'on veut départager des éléments luminescents d'une même matrice ayant des durées de vie différentes. La photoluminescence résolue en temps nécessite un laser pulsé.

Le dispositif de luminescence résolue en temps utilisé au LPCML comprend les éléments suivants :

- Un laser pulsé de nature variable suivant l'excitation désirée (lasers Oscillateur paramétrique optique à 589nm.
- Un spectromètre Oriel ($f=125\text{mm}$) doté de réseaux interchangeables (400 et 1200 traits/mm), associés à des résolutions spatiales de 0.5 et 0.1 nm.
- Un détecteur d'intensité CCD (Charge Coupled Device) de type INSTASPEC V (Oriel Andor), refroidi par effet Peltier.
- Un générateur de délais STANFORD DG535 permettant de définir des portes temporelles d'enregistrement P et des délais D compris entre 1 ns et 9ms.
- Un moniteur pilotant l'ensemble et permettant l'acquisition des spectres.

La flexibilité et la rapidité d'exécution constituent les avantages majeurs de ce dispositif par rapport à des systèmes plus classiques. L'ICCD permet en effet d'acquérir des spectres en quelques seconds et la récupération par fibre épargne les délicates opérations d'alignement optique. Les spectres d'émission enregistrés sous excitation à 960 nm que nous avons utilisés à côté du laser YAG (Nd^{3+}) est un système optique de cheminement. Le faisceau laser passe à travers un diaphragme, et tombe sur une lentille convergente ($f_1=250\text{mm}$), puis il est focalisé sur la poudre à l'aide d'un prisme. Le support de la poudre est incliné de façon à ce que l'incidence soit rasante pour éviter les réflexions de la fluorescence émise. L'énergie du faisceau exciteur a toujours été réglée à environ 1 mJ par impulsion (figure 2.14).

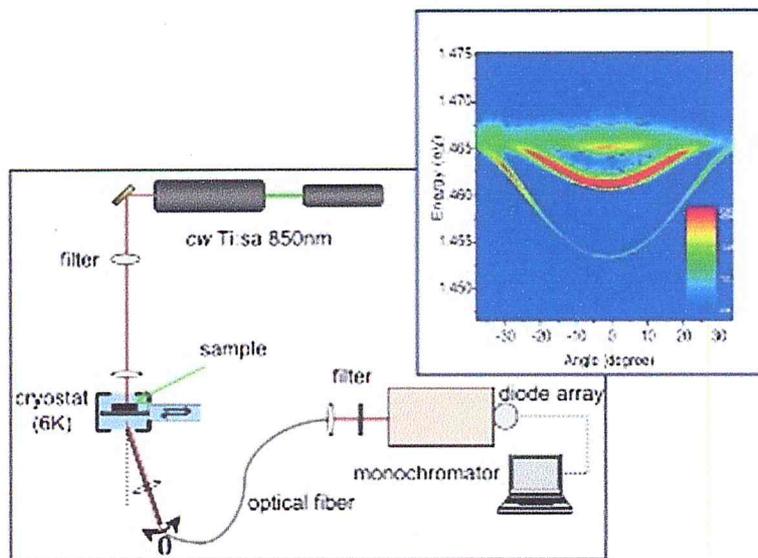


Figure 2.14 : Dispositif expérimental de la méthode de micro- photoluminescence résolue en temps.



Figure 2.15 : appareillage de la méthode résolue en temps d'analyse par Photoluminescence

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

L'objectif principal de ce chapitre est d'explorer les résultats de la préparation des matériaux étudiés : $Y_2(WO_4)_3$ et $Y_2(WO_4)_3$ dopé Tm et Er, sous forme de poudre avec déférant dopages et en fonction de la température, puis leur caractérisations structurales, phononiques et spectroscopiques.

Les résultats accomplis dans le présent travail ont été réalisés en deux étapes : formation des phases, et les caractérisations.

III-1-Résultats structurales

III.1.1. Formation des phases

L'identification des phases a été effectuée par la comparaison de notre spectre avec les fiches JCPDS, ou par l'utilisation du programme CELREF V3 pour identifier la phase et voir les changements polymorphique des structures à travers les paramètres structuraux de diffraction Rayon X.

Ces deux programmes permettent d'affiner les spectres expérimentaux, et les modéliser suivant une base de donnée, afin d'afficher les nouveaux paramètres structuraux correspondants à nos matériaux.

III.1.2. Etude du domaine de phase de $Y_2(WO_4)_3$ dopé et non dopé

Afin d'obtenir le composé recherché, c'est-à-dire à l'état monophasé, plusieurs traitements thermiques ont été nécessaires. Ces traitements consistaient en des maintiens successifs et progressifs à différentes températures sous air. Entre chaque étape, la poudre était broyée dans le but d'obtenir une meilleure homogénéisation du mélange.

III.1.2.1. $Y_2(WO_4)_3$ non dopé

Afin de préparer la phase $Y_2(WO_4)_3$, nous avons suivi la procédure et le mode opératoire présentés précédemment, alors que l'évolution de la phase (en fonction de la température de traitements thermiques effectués) a été contrôlée par diffraction des rayons X.

Pour confirmer la nature des phases en présence au cours du traitement thermique, il faut pouvoir enregistrer leur diagramme de diffraction X.

Nous donnons (Figure. 3.1 et 3.2), les diagrammes indexés de diffraction des rayons X sur poudre de $Y_2(WO_4)_3$ non dopé, préparé à 850C° et 950C°.

III -1-2-1- a. $Y_2(WO_4)_3$ à 850 C° :

Les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) des échantillons élaborés sont regroupés dans les figures (3.1),

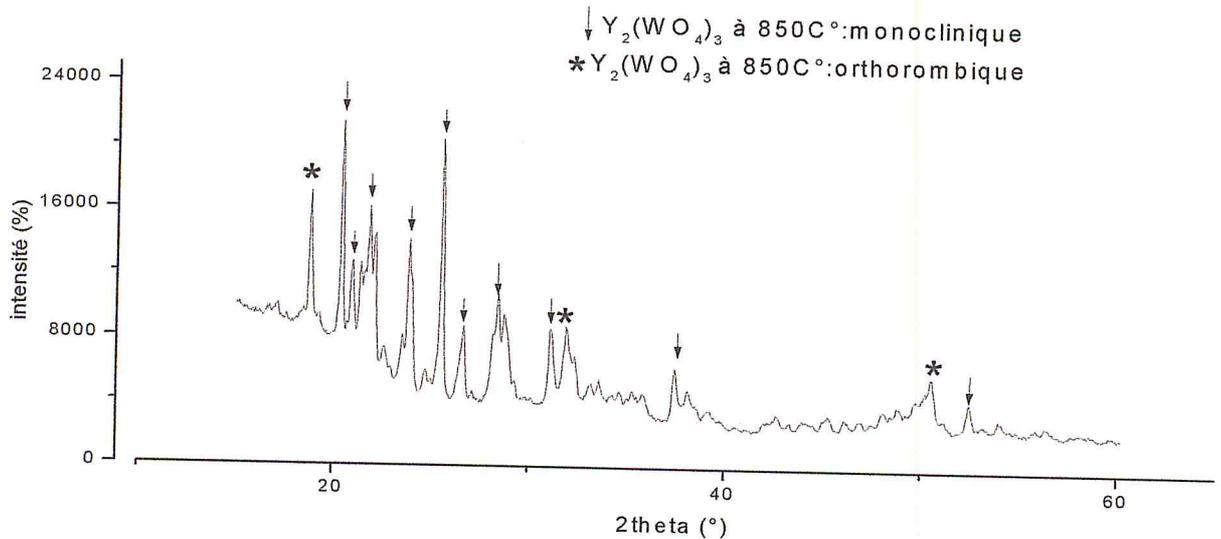


Figure-3.1- : Diffractogramme de DRX, enregistré à 300K, sur le $Y_2(WO_4)_3$ à 850 C°

Sur le spectre (figure 3.1), nous pouvons remarquer :

L'indexation des spectres d' $Y_2(WO_4)_3$ avec le fichier CELREF V3 nous montre que l'échantillon préparé à 850C° est un composé biphasé monoclinique et orthorhombique avec une phase majoritaire monoclinique.

L'indexation hkl des raies est réalisée à l'aide du logiciel CELREF V3. L'affinement des paramètres est fait dans le réseau monoclinique de groupe d'espace C2/c.

Measured reflections						Initial cell parameters		Selection of the reflections				Cell refinement						
Before refinement						Parameters						After refinement						
Nb	h	k	l	2 θ Obs	2 θ Calc	Diff.	Initial	Refined	Sigma	To refine	Vo	h	k	l	2 θ Obs-shift	2 θ Calc	Dif.	
1	-3	0	1	18.816	18.816	0.0543	14.3107	14.3107	0.0145	✓	18.758	-3	0	1	18.816	18.758	0.0586	
2	0	1	0	20.382	20.382	-0.0148	4.3540	4.3586	0.0021	✓	20.375	2	0	1	20.382	20.375	0.0071	
3	1	0	2	21.011	21.011	0.0491	12.4300	12.4248	0.0097	✓	20.967	3	1	0	21.011	20.967	0.0439	
4	-1	1	1	21.859	21.859	0.0148	90.000	90.000	0.000	☐	21.825	4	-1	1	21.859	21.825	0.0345	
5	-2	1	1	23.917	23.917	-0.0345	β	119.780	0.043	✓	23.932	5	-2	1	23.917	23.932	-0.0148	
6	0	0	3	24.770	24.770	0.0128	γ	90.000	0.000	☐	24.767	6	0	0	3	24.770	24.767	0.0027
7	-4	0	1	25.543	25.543	-0.0712	$\Delta 2\theta$	0.000000	0.000000	☐	25.608	7	-4	0	1	25.543	25.608	-0.0649
8	3	0	1	26.603	26.603	-0.0183	λ	1.54180	0.00000	☐	26.619	8	3	0	1	26.603	26.619	-0.0163
9	2	1	1	28.570	28.570	0.0485	Vol	672.09	0.9623	☐	28.508	9	2	1	28.570	28.508	0.0645	
10	-3	1	3	31.155	31.155	-0.0472					31.191	10	-3	1	3	31.155	31.191	-0.0364
11	-5	0	3	32.110	32.110	0.0619					32.046	11	-5	0	3	32.110	32.046	0.0645
12	3	0	2	33.182	33.182	-0.0025					33.186	12	3	0	2	33.182	33.186	-0.0038
13	-3	1	4	35.902	35.902	0.0267					35.871	13	-3	1	4	35.902	35.871	0.0310
14	1	0	4	37.469	37.469	-0.0026					37.484	14	1	0	4	37.469	37.484	-0.0152
15	-5	1	3	38.236	38.236	-0.0523					38.274	15	-5	1	3	38.236	38.274	-0.0379

Mean square deviation: 0.03694 (Before refinement), 0.03279 (After refinement)

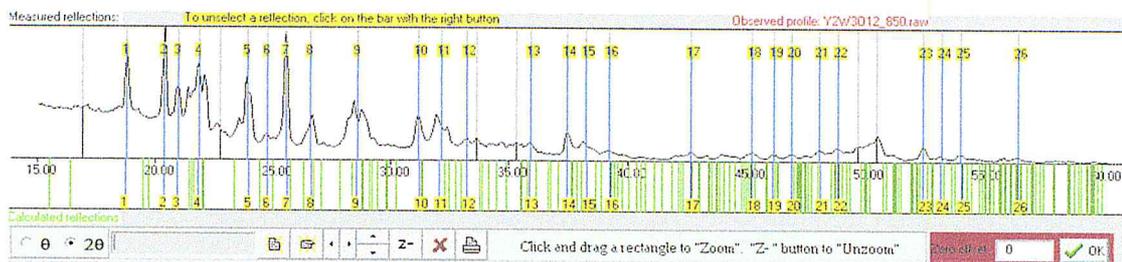


Tableau 3.1: l'affinement des paramètres de maille d' $Y_2(WO_4)_3$ à 850 C° par CELREF V3

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

----- :

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	14.3080	4.3540	12.4300	90.00	119.78	90.00	672.09
0	0	1	1	1	0	1	0	

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff
-3	0	1	18.8165	18.8165	18.7622	0.0543
0	1	0	20.3819	20.3819	20.3966	-0.0147
1	0	2	21.0107	21.0107	20.9616	0.0491
-1	1	1	21.8594	21.8594	21.8447	0.0147
-2	1	1	23.9173	23.9173	23.9518	-0.0345
0	0	3	24.7697	24.7697	24.7568	0.0129
-4	0	1	25.5431	25.5431	25.6143	-0.0712
3	0	1	26.6030	26.6030	26.6214	-0.0184
2	1	1	28.5700	28.5700	28.5216	0.0484
-3	1	3	31.1550	31.1550	31.2022	-0.0472
-5	0	3	32.1100	32.1100	32.0481	0.0619
3	0	2	33.1818	33.1818	33.1843	-0.0025
-3	1	4	35.9016	35.9016	35.8749	0.0267
1	0	4	37.4692	37.4692	37.4718	-0.0026

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0402

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0369

Tableau 3.2: l'affinement des paramètres de maille d' $Y_2(WO_4)_3$ à 850 C° par
CELREF V3

Final values : (Standard errors on 2 nd line)								
Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	14.3107	4.3586	12.4248	90.00	119.78	90.00	672.66
0.0000	0.00000	0.0145	0.0021	0.0097	0.000	0.043	0.000	0.962

H	K	L	2Th(obs)	2Th-obs- shift	2Th(Calc)	diff.
-3	0	1	18.8165	18.8165	18.7579	0.0586
0	1	0	20.3819	20.3819	20.3748	0.0071
1	0	2	21.0107	21.0107	20.9668	0.0439
-1	1	1	21.8594	21.8594	21.8249	0.0345
-2	1	1	23.9173	23.9173	23.9321	-0.0148
0	0	3	24.7697	24.7697	24.7670	0.0027
-4	0	1	25.5431	25.5431	25.6080	-0.0649
3	0	1	26.6030	26.6030	26.6193	-0.0163
2	1	1	28.5700	28.5700	28.5055	0.0645
-3	1	3	31.1550	31.1550	31.1914	-0.0364
-5	0	3	32.1100	32.1100	32.0455	0.0645
3	0	2	33.1818	33.1818	33.1856	-0.0038
-3	1	4	35.9016	35.9016	35.8706	0.0310
1	0	4	37.4692	37.4692	37.4844	-0.0152

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0356

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0328

III-1-2-1- b. DRX $Y_2(WO_4)_3$ à 950 C° :

De la même manière, on a fait une synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$ non dopé qui a été recuit à $T=950C^\circ$. La température de recuit joue un rôle important dans l'obstination de nos phases

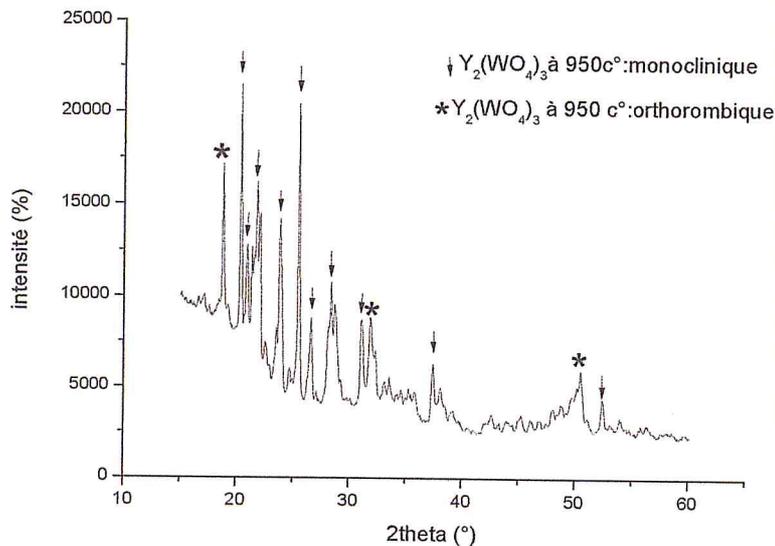


Figure-3.2 : Diffractogramme de RX, enregistré à 300K, sur le $Y_2(WO_4)_3$ à 950 C°

On reprend le même logiciel avec un traitement à $T= 950C^\circ$ pour l'indexation hkl des raies. L'affinement des paramètres est fait dans le réseau orthorhombique de groupe d'espace Pnca.

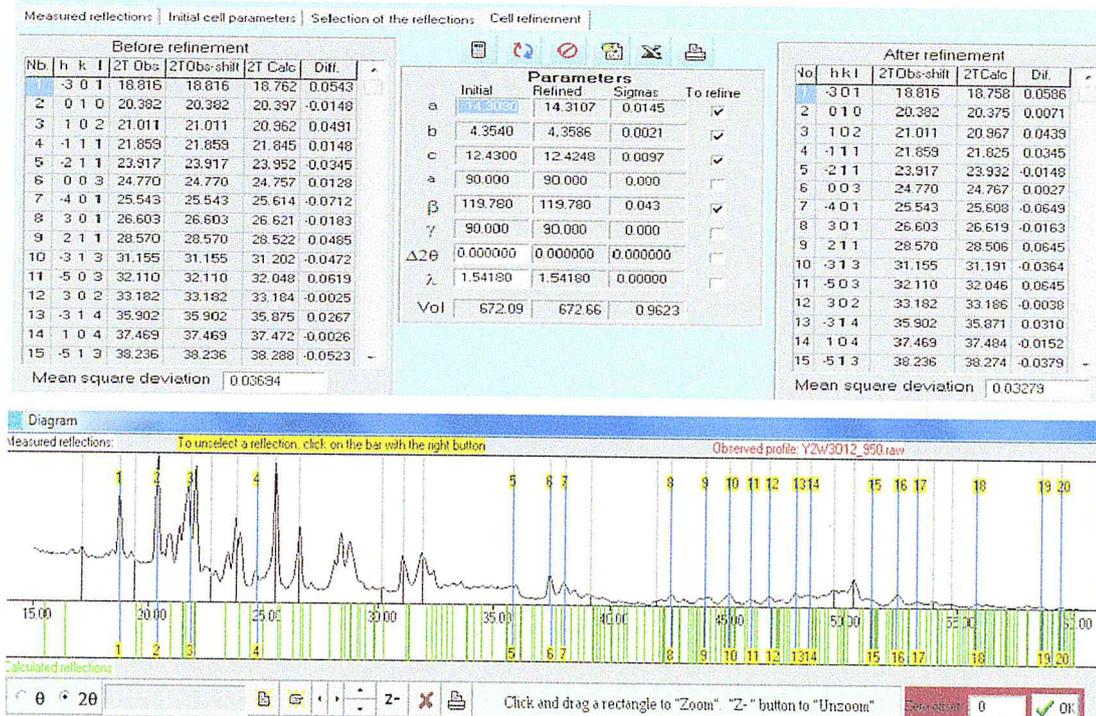


Tableau 3.3: l'affinement des paramètres de maille d' $Y_2(WO_4)_3$ à 950 C° par
CELREF V3

CELREF Version 3. 01/10/2015 12:21:26

Initial values : (Refinement keys on 2nd line)

----- :
Zero Lambda a b c alpha beta gamma volume
0.000 1.54180 14.3000 4.3500 12.4300 90.00 119.78 90.00 671.10
0 0 1 1 1 0 1 0

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs- shift	2Th(Calc)	diff.
-3	0	1	18.7415	18.7415	18.7734	-0.0319
0	1	0	20.3796	20.3796	20.4156	-0.0360
-1	1	1	21.8038	21.8038	21.8630	-0.0592
0	0	3	24.7175	24.7175	24.7568	-0.0393
1	1	3	35.8348	35.8348	35.7952	0.0396
1	0	4	37.3944	37.3944	37.4744	-0.0800
-6	0	2	38.0645	38.0645	38.0758	-0.0113
2	0	4	42.6412	42.6412	42.6752	-0.0340
2	2	0	44.1113	44.1113	44.1198	-0.0085
-7	0	4	45.1454	45.1454	45.1360	0.0094
1	0	5	46.0740	46.0740	46.1399	-0.0659
1	2	2	46.8704	46.8704	46.9567	-0.0863
-6	1	5	48.0323	48.0323	48.0373	-0.0050
3	0	4	48.6290	48.6290	48.5963	0.0327
-2	2	4	51.3077	51.3077	51.3152	-0.0075
-7	1	1	52.4055	52.4055	52.3651	0.0404
3	1	4	53.2672	53.2672	53.2341	0.0331
-8	0	6	55.8199	55.8199	55.8195	0.0004
5	1	3	58.6359	58.6359	58.6592	-0.0233
3	2	3	59.4640	59.4640	59.4663	-0.0023

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0454

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0406

Tableau 3.4: l'affinement des paramètres de maille d' $Y_2(WO_4)_3$ à 950 C° par
CELREF V3

Final values : (Standard errors on 2nd line)

Zero	Lambda	a	b	c	alpha	beta	gamma	volume
0.000	1.54180	14.2943	4.3526	12.4418	90.00	119.80	90.00	671.76
0.0000	0.00000	0.0156	0.0022	0.0132	0.000	0.058	0.000	1.145

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff
-3	0	1	18.7415	18.7415	18.7831	-0.0416
0	1	0	20.3796	20.3796	20.4031	-0.0235
-1	1	1	21.8038	21.8038	21.8498	-0.0460
0	0	3	24.7175	24.7175	24.7372	-0.0197
1	1	3	35.8348	35.8348	35.7753	0.0595
1	0	4	37.3944	37.3944	37.4522	-0.0578
-6	0	2	38.0645	38.0645	38.0962	-0.0317
2	0	4	42.6412	42.6412	42.6582	-0.0170
2	2	0	44.1113	44.1113	44.0977	0.0136
-7	0	4	45.1454	45.1454	45.1441	0.0013
1	0	5	46.0740	46.0740	46.1098	-0.0358
1	2	2	46.8704	46.8704	46.9290	-0.0586
-6	1	5	48.0323	48.0323	48.0191	0.0132
3	0	4	48.6290	48.6290	48.5851	0.0439
-2	2	4	51.3077	51.3077	51.2754	0.0323
-7	1	1	52.4055	52.4055	52.3881	0.0174
3	1	4	53.2672	53.2672	53.2181	0.0491
-8	0	6	55.8199	55.8199	55.8100	0.0099
5	1	3	58.6359	58.6359	58.6616	-0.0257
3	2	3	59.4640	59.4640	59.4434	0.0206

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0395

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0353

III-1-2-2 DRX $Y_2(WO_4)_3$ dopé Er et Tm :

De la même manière, on fait une synthèse d' $Y_2(WO_4)_3$ dopé Er et Tm (2%,5%) qui à été recuit pour différentes températures allant de 1000C° jusqu'à 1100C°. La température de recuit joue un rôle important dans l'obtention de nos phases.

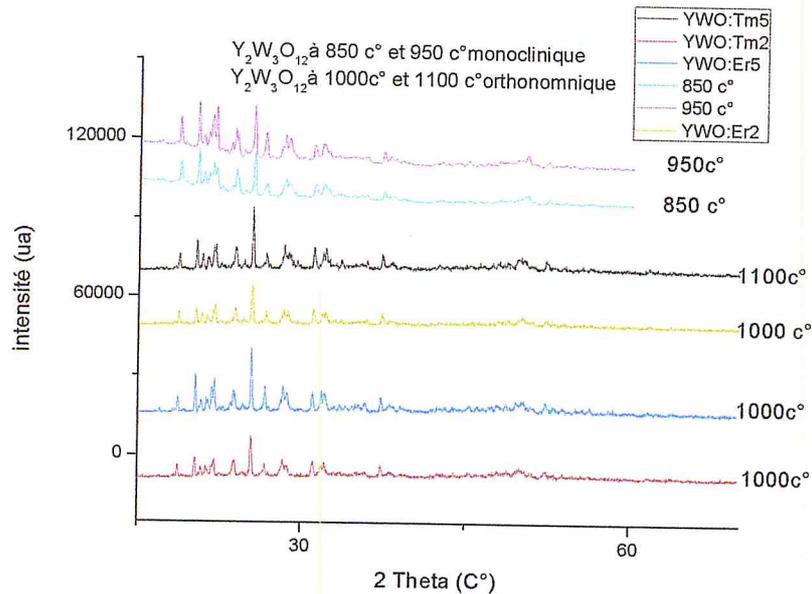


Figure-3. 3- : Diffractogramme de RX, enregistré à 300K, sur le $Y_2(WO_4)_3$ dopé (2%,5%) Er et Tm, préparés à différentes températures.

Tableau-3 .3 : les paramètres de maille d' $Y_2(WO_4)_3$ dopé Er et Tm (2 et 5 %) :

	a (Å°)	b (Å°)	c (Å°)	α, β, γ	système	Groupe d'espace	Ref
$Y_2(WO_4)_3$ dopé Er, Tm2%et5% à 1000 et 1100 c°	9.99	13.95	10.08	90	orthorhombique	Pnca	[30]

Le produit est monophasé (monoclinique à 850 c° et 950 c° et orthorhombique à 1000 c° et 1100 c°) [31] [45]

D'après ces études, le composé $Y_2(WO_4)_3$ cristallise dans la structure orthorhombique (Pnca) iso-structural de $Sc_2(WO_4)_3$ de groupe d'espace C_{4h}^{18} , avec quatre entités formulaires par cellule unitaire ($Z=4$) avec Densité $\rho=4.36 \text{ g.cm}^{-3}$. L'arrangement des tétraèdres WO_4 et octaèdres Y_2O_6 est représentées sur la Figure 3.4.

La phase $Y_2(WO_4)_3$ de structure orthorhombique et de paramètre de maille : $b=9.99 \text{ \AA}$, $a=13.95 \text{ \AA}$, $c= 10.08 \text{ \AA}$, $\alpha, \beta, \gamma= 90^\circ$.

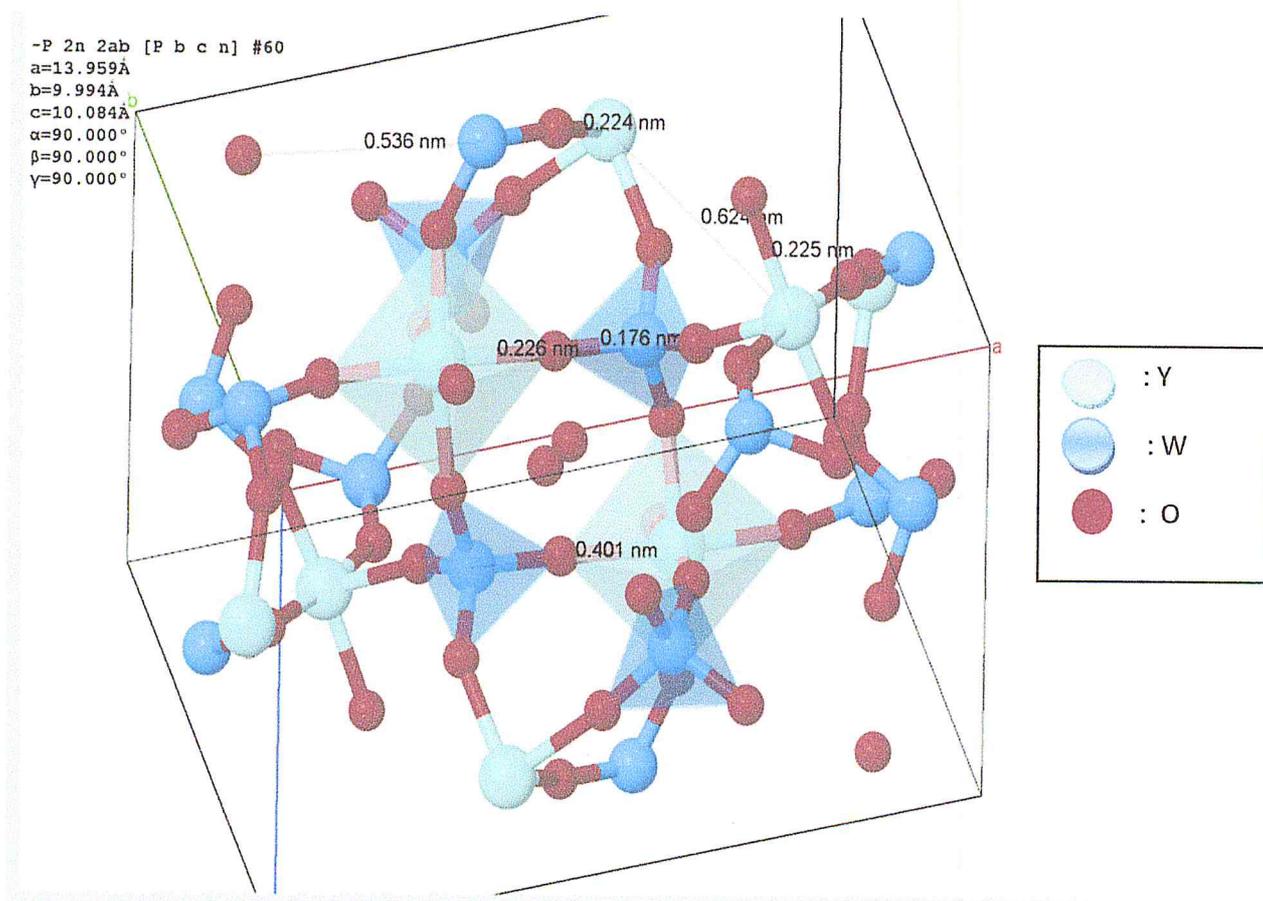


Figure : 3.4 : représente des distances des liaisons dans $Y_2(WO_4)_3$

III-2-Résultats par analyse Raman (vibrationnelle) :

L'analyse des matériaux en micro-spectroscopie Raman polarisée à permet de tester l'homogénéité en composition. La spectroscopie Raman détecte les interactions élastiques entre les atomes dans la structure. Chaque pic correspond à un mode de vibration entre deux atomes de la structure. L'étalonnage puis l'étude de ces pics nous permet de détecter les défauts intrinsèques.

Les tungstates doubles et les tritungstates sont typiquement des cristaux hétérodesmiques c'est-à-dire des solide dans lesquels des entités distincte peuvent être identifiées .en conséquence, leurs spectres de vibration sont formés de deux composante aux origines bien différentes : les modes internes générés par les vibrations des molécules elles mêmes et les modes externes provenant des mouvements de ces molécules et des ions les uns par rapport aux autres.

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 primordiaux :

-le champ cristallin, qui traduit l'influence de l'environnement immédiat du cluster moléculaire. Sa contribution dite symétrique décale faiblement les niveaux d'énergie vibrationnelle de leur position non perturbée. sa contribution distordue, observée si le site ou se situe la molécule est de symétrie inférieure à la molécule elle-même, induit un décalage des niveaux d'énergie, une levée de la dégénérescence et peut éventuellement modifiée les règles de sélection de la molécule.

-le champ de corrélation qui couple les molécules équivalentes et induit la multiplicité des modes internes (dédoublément du groupe facture).

-le champ de polarisation à longue distance (effet dynamique), généré par la séparation de charges durant la vibration et isolant les modes de vibration transversaux et longitudinaux.

L'analyse du groupe facture tient compte à la fois des effets du champ cristallin et du champ de corrélation mais ignore le champ de polarisator à longue distance. Déplus, on admet dans la plupart des cas que l'influence du champ de corrélation est négligeable par rapport à celle du champ cristallin [32]

Ce dernier sera donc considéré comme seul responsable des principales perturbations des modes internes de vibration des composés étudiés.

Les paramètres physico-chimiques ayant une influence sur le mode respiratoire de ces tungstates sont par conséquent intimement liés à l'environnement des anions WO_4^{2-} .

Dans les tungstates, les blocs constitutifs sont les anions WO_4^{2-} isolés, ces anions sont tétraédriques et montrent quatre modes vibrationnels fondamentaux répertoriés dans le tableau.3.4 d'après ces données, on a observée bien des liaisons fortes entre le tungstène et les oxygènes formant le polyèdre de coordination. il s'agit donc maintenant d'évaluer l'évolution des propriétés vibratoires de ces liaisons en fonction de la nature des cation entrant avec les groupements WO_4^{2-} dans la composition des doubles et des tritungstates.

Tableau3.4-Fréquences et constantes de force des liaisons(UBFF) de l'ion WO_4^{2-} isolé [33]

	Stretching	Bending
Fréquence (cm^{-1})	$\nu_{1(A_1)}$:931 $\nu_{3(F_2)}$:833	$\nu_{2(E)}$:324 $\nu_{4(F_2)}$:324
Const. force(mdyne/A°)	K : 5.01	H : 0.10

III-2-2 les effets influents sur les modes de vibrations des doubles tungstates:

III-2-2-a l'effet de système cristallin :

- Cas de LGW quadratique et LBW monoclinique pour même concentration et excitation

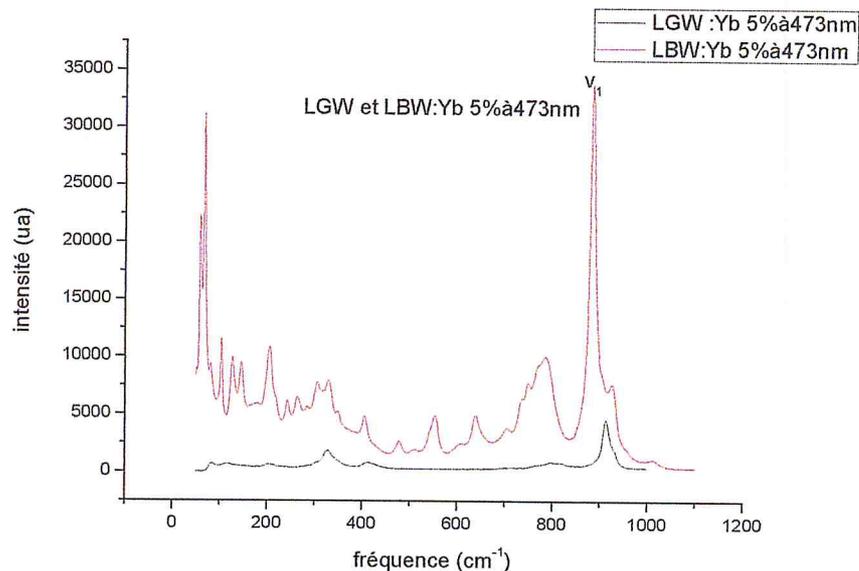


Figure : 3.7 : Spectre de Li Gd (WO₄)₂ et Li Bi (WO₄)₂ : Yb 5% à 473nm

Les dérivés de type scheelite révèlent dans cette région deux modèles correspondant à l'étirement et de flexion modes de l'ion WO₄²⁻, les deux modèles sont divisés en deux sous-groupes $\nu_{1,2}$ et $\delta_{2,4}$ comme prédit par le groupe analyse théorique . L'intervalle marqué dans la région de 420-740 cm⁻¹ ou la distribution d'énergie des k = 0 phonons sont clairement observés dans les spectres de type scheelite comme le composé LiGd (WO₄)₂ [34].

Le nombre de lignes est doublé en raison de la séparation des bandes dans les composants wolframites.

Pour les wolframites les bandes supplémentaires se présentent dans la région de l'écart de Energie 420-740 cm⁻¹ en raison des interactions intermoléculaires dans la structure de type wolframite.

III-2-2-b l'effet de prototype iso-structural pour les WOLFRAMITE : (Li Lu W (P₂/n) et Li In W (C₂/c)) :

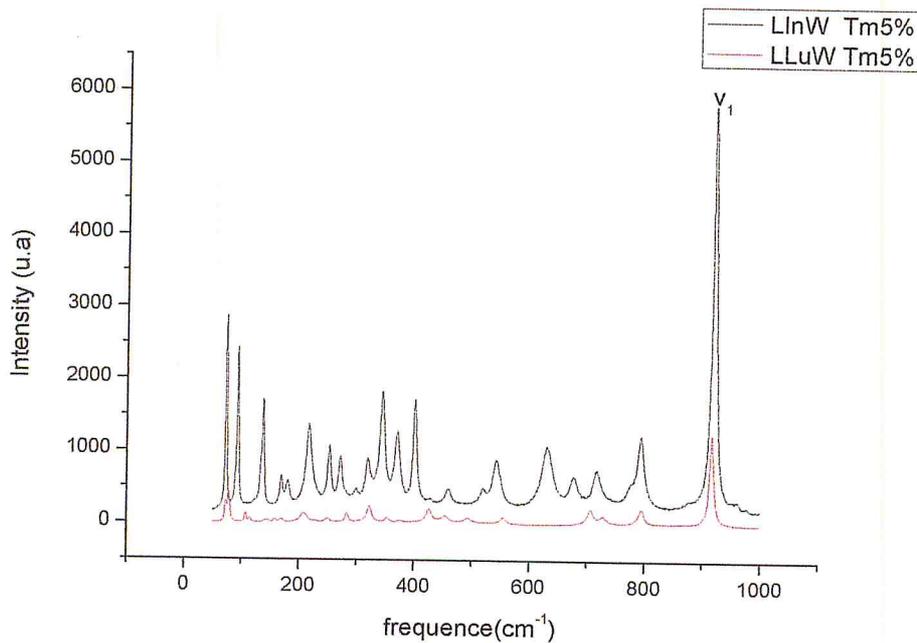


Figure : 3.8 : Spectre de Li In (WO₄)₂ et Li Lu (WO₄)₂ : Tm à 633nm

- On trouve sur la figure cette différence de pic entre les deux composés en raison des caractères suivants :
- Dans le cas de LiLuW qui a un groupe d'espace (P₂/n), L'ion M^I (Li dans notre cas) est entouré par quatre ions M^{III} (Lu) par une coordinance deux dans la sphère formant une structure de la β-Li Yb (WO₄)₂ Type Li Lu (WO₄)₂ est un exemple d'un tel arrangement.
- pour le cas de LiInW qui a un groupe d'espace (C₂/c), chaque cation M^I (Li) est entouré par 2 M^I (Li) et 2M^{III} (In) ions caractéristiques du Li In (WO₄)₂ par une coordinance deux dans la sphère.

III-2-2- c l'effet de l'élément trivalent :

Pour une excitation de 633 nm

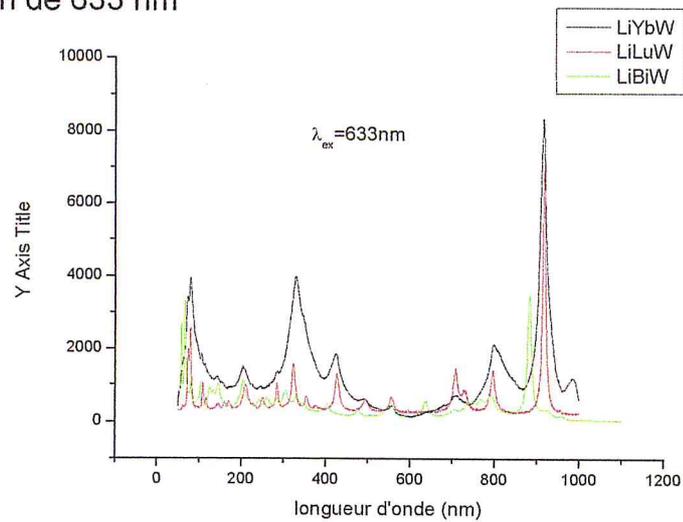


Figure3.9 : Spectre de Li Yb (WO₄)₂, Li Lu(WO₄)₂ et Li Bi(WO₄)₂, pour même excitation 633nm

Avec même iso-structure et même groupe d'espace P2/n et pour des éléments trivalent différents (Lu, Bi, Yb) on trouve de différences de point de vue de

- De décalage de fréquence ν_1
- L'intensité.

III-2-2-d l'effet de dopage (différents dopants) :

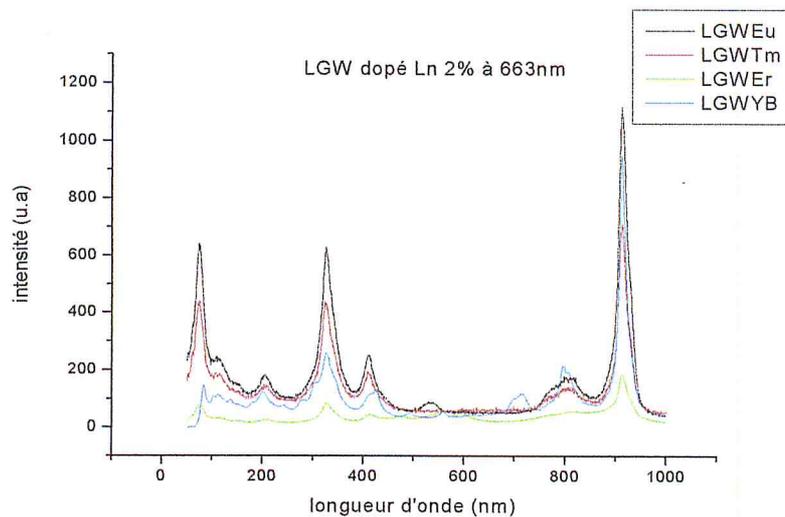


Figure.3.10 : Spectre de Li Gd (WO₄)₂:(Eu, Tm, Er et Yb) 2% à 633nm

Pour un même composé et pour certains dopants, faible intensité par rapport aux autres avec une apparition de quelques pics pour certains d'autres.

Cette influence pourra être importante dans un cas où la concentration est forte (changement de phase) comme le cas de LInW dopé Tm à 10% ou LGW dopé Yb 10-15% comme le montre ce qui suit.

III-2-2-e l'effet de la concentration pour un même composé :

Cas de LGW : Yb (10% et 15%) à 633nm

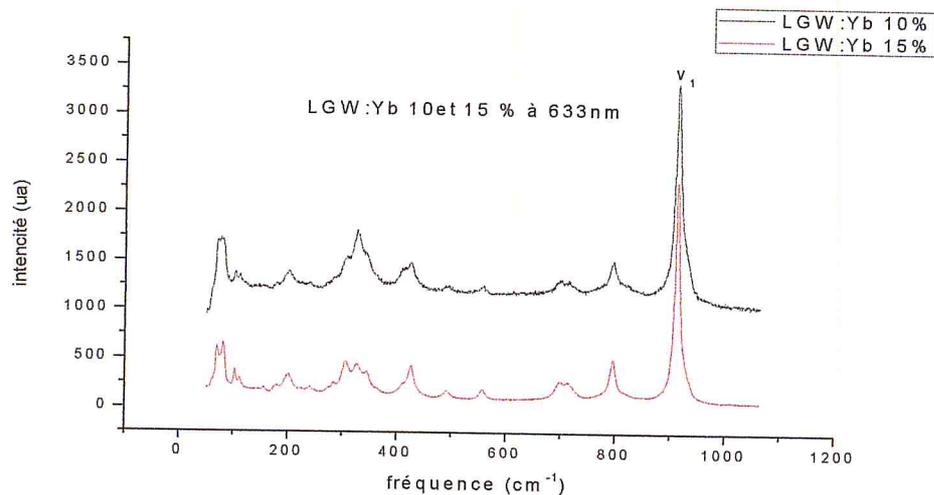


Figure.3.11 : Spectre de Li Gd (WO₄)₂ : Yb pour différentes concentrations (10% et 15%)

Ces deux spectres de diffusion Raman dans le LGW, pour les deux concentrations 10% et 15% montrent très clairement un petit changement lorsqu'on augmente la concentration d'Yb, pour 15% puisqu'il y a un changement de phase [35]

III-2-2- f l'effet de la longueur d'onde d'excitation :

Pour même composé et même dopant

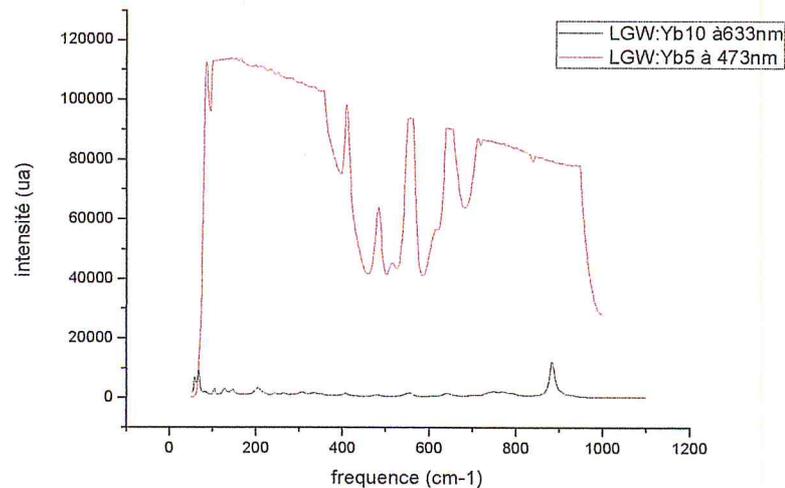


Figure.3.12 : Spectre de $\text{Li Gd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}$ (10% et 5%) pour différentes longueurs d'onde d'excitation

Si on fait varier la valeur de la longueur d'onde excitatrice, pour un même composé et avec même dopant et même concentration de dopage :

Cas de LGW : Yb à 633 et 473 nm pour une même concentration de Yb 15%, on trouve que pour l'excitation bleu (473nm) ; les intensités sont très élevées –parfois saturées- par rapport à celle de rouge (633nm), ça peut expliquer par la valeur d'énergie de bleu qui est importante. Cas exceptionnel pour le thulium (Tm) où on ne trouve pas des repenses sur les modes de vibrations qui n'apparaissent pas ; ça donne une explication sur l'absorption la longueur d'onde excitatrice $\lambda=473$ nm par le Tm sous la transition $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$.

III-2-3 : Raman sur les tritungstates :

La vibration ν_1 caractérise l'étirement symétrique des liaisons $W \text{---} O$.

Trois paramètres sont donc susceptibles d'agir sur la fréquence de cette vibration :

- La nature de la liaison (degré d'ionicité).
- Les constantes de force.
- La longueur

L'environnement des groupements tungstates évoluant, ces trois paramètres sont susceptibles d'être modifiés et il s'agit donc de définir :

-lequel des trois paramètres cités ci-dessus sera le plus sensible aux variations de l'environnement. Comment il sera modifié.

III-2-4-Influence des cations trivalents :

Une analyse (tableau.3.5) des distances interatomique cation-oxygène-tungstène du groupe des tritungstates montre que :

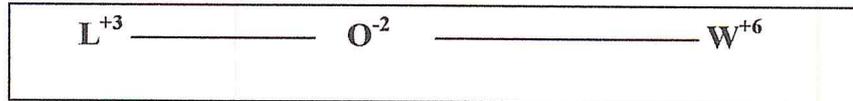
Les distances inter ioniques $W^{+6} \text{---} O^{-2}$ observées sont très inférieures aux sommes des rayons ioniques de W^{+6} et O^{-2} . Ceci était prévisible et s'explique facilement par le fait que le tungstène, petit cation très chargé (+6), polarise fortement ses oxygènes voisins et s'enfonce profondément dans leur nuage électronique. La participation covalente des liaisons tungstène-oxygène est donc relativement importante.

Du tungstate d'aluminium au tungstate de lanthane la distance moyenne $W^{+6} \text{---} O^{-2}$ observée est constante et n'est donc pas sensible à l'environnement cationique.

Les longueurs moyennes des liaisons $L^{+3} \text{---} O^{-2}$ calculées (d_{obs}) à partir des données structurales sont à peine inférieures aux valeurs obtenues en sommant les rayons ioniques (d_{th}) des ions L^{+3} et O^{-2} (rayon ionique tenant compte de la coordinance de L^{+3}).

L'écart entre d_{obs} et d_{th} évolue et est d'autant plus important que le cation trivalent est petit. En première approche, il traduit l'évolution du caractère ion-covalent de la liaison $L^{+3} \text{---} O^{-2}$.

Tableau 3.5 : distance interatomiques théorique et observées dans les tritungstates tous rayons ioniques tirés de [36] et [37] Rayon de O^{-2} : 1.36 Å



Coord	r_{ion}	$d_{\text{théorique}}(\text{Å}^\circ)$	$d_{\text{observée}}(\text{Å}^\circ)$	$d_{\text{théorique}}(\text{Å}^\circ)$	$d_{\text{observée}}(\text{Å}^\circ)$	$E(\nu_1)(\text{cm}^{-1})$
Al^{+3} 6	0.53	1.89	1.83	1.92	1.78	1049
Sc^{+3} 6	0.74	2.15	2.06	1.92	1.76	1024
Lu^{+3} 6	0.86	2.22	2.52	1.92	1.76	1010
La^{+3} 8	1.16	2.52	2.52	1.92	1.77	927

Les observations issues de l'analyse du tableau 3.5 permettent donc de conclure que la distance et la covalence des liaisons $W^{+6} \text{---} O^{-2}$ ne peuvent pas être reliées à l'évolution de décalage Raman des tritungstates. La liaison $L^{+3} \text{---} O^{-2}$ présentant en revanche un caractère ion-covalente évolutif, le degré de covalence augmente au sens inverse du rayon ionique de l'ion trivalent, il semble alors judicieux d'essayer de comparer cette évolution avec celle de la fréquence de vibration du mode ν_1 .

Cette différente évolution entre $W^{+6} \text{---} O^{-2}$ et $L^{+3} \text{---} O^{-2}$ est due de la variation de la Charge partielle de $L^{\delta+}$ et $(WO_4)^{\delta-}$ (l'ionicité de la liaison $L^{\delta+} \text{---} (OWO_3)^{\delta-}$) qui augmente avec R^{3+} par rapport à celle de $W^{\delta+}$ et $(LO_6)^{\delta-}$ (l'ionicité de la liaison $W^{\delta+} \text{---} (OLO_5)^{\delta-}$) qui est peu sensible au changement de cation L [38].

Nous avons donc choisi de traduire l'influence du cation L^{+3} en terme de polarisabilité (ou densité de charge), cette propriétés tenant compte des degrés de covalence et d'ionicité des liaisons elle est décrite comme une fonction de la charge et du rayon du cation L [39,40] par la relation $p = \frac{z}{\alpha, r^n}$ (1)

Ou Z est la charge du cation α une constante et $n=1, 2, 3$.

En première approche, si l'on considère que tous les cations L portent une charge formelle égale à 3, P est alors réduite à une fonction du rayon ionique de L uniquement.

La figure 3.13 Propose l'évolution du mode ν_1 en fonction de P et de r_{A+} (alcalin). Pour chaque série (alcalin invariant), cette représentation met en évidence une augmentation progressive et continue de la fréquence avec le caractère polarisons du cation L^{+3} , augmentant depuis Bi^{+3} jusqu' Al^{+3} . Cette évolution est identique pour les cinq séries considérées et tend vers des valeurs limites.

De cette approche, il apparait que le décalage Raman maximum pour les deux familles de tungstates étudiés est atteint avec le tungstate d'aluminium ($Al_2(WO_4)_3$) dont le ν_1 est mesuré à (1049 cm^{-1}) et ne sera pas dépassé. Cette valeur fixe par conséquent une limite aux espoirs portés sur ces matériaux : il est certes possible d'égaliser le nitrate de baryum (1047 cm^{-1}) mais il ne sera pas possible d'augmenter significativement les phénomènes de conversion de fréquences par des effets non-linéaires du troisième ordre grâce aux deux familles envisagées ici. Pour des raisons de stabilités thermique et chimique des matériaux, l'Eude des tungstates reste néanmoins d'intérêt.

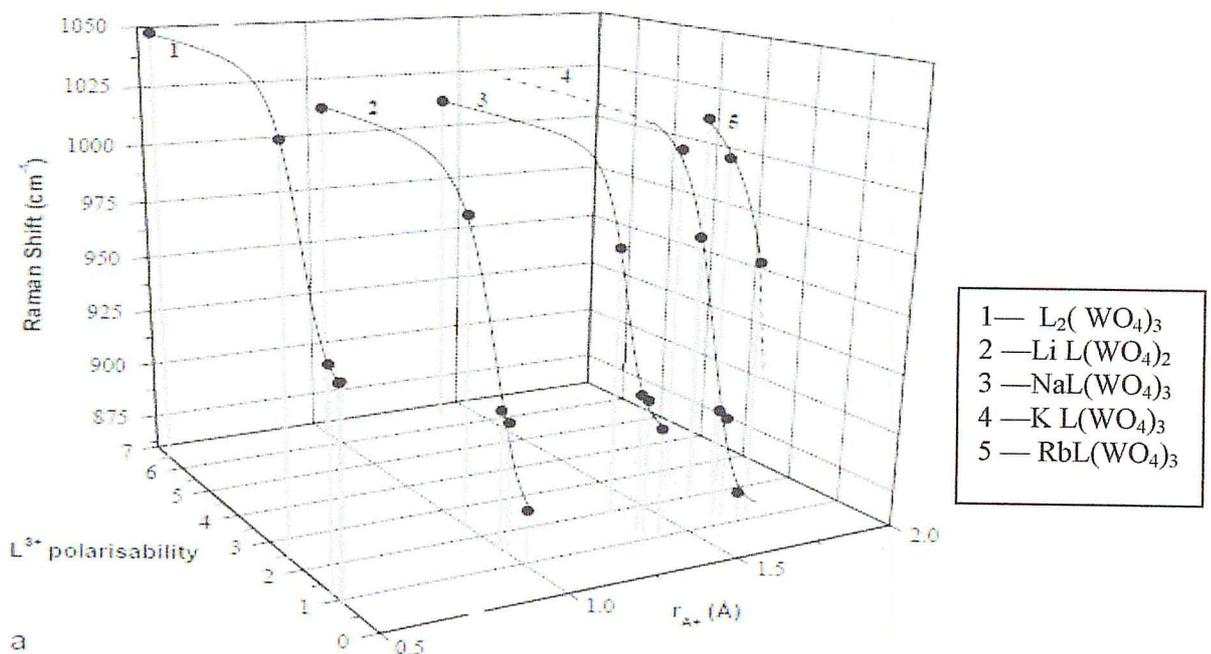


Figure 3.13— représentation de $E(\nu_1) = f(p_{L^{+3}}, r_{A^{+}})$

Une autre simulation consiste à considérer la relation entre le rapport décalage Raman / polarisabilité (D/P) et les rayons ioniques des cations A et L. On observe alors une évolution plus monotone des courbes de la figure 3.13. Ce second graphique présente deux intérêts :

- L'évolution rationnelle du décalage Raman en fonction des rayons cationiques apparaît très nettement.
- La prédiction du décalage Raman d'un composé quels que soient les cations A et L est possible. On peut en effet utiliser la figure 3.14 comme un abaque, la seule connaissance des rayons ioniques de A et L étant suffisante pour estimer la valeur du rapport D/P .

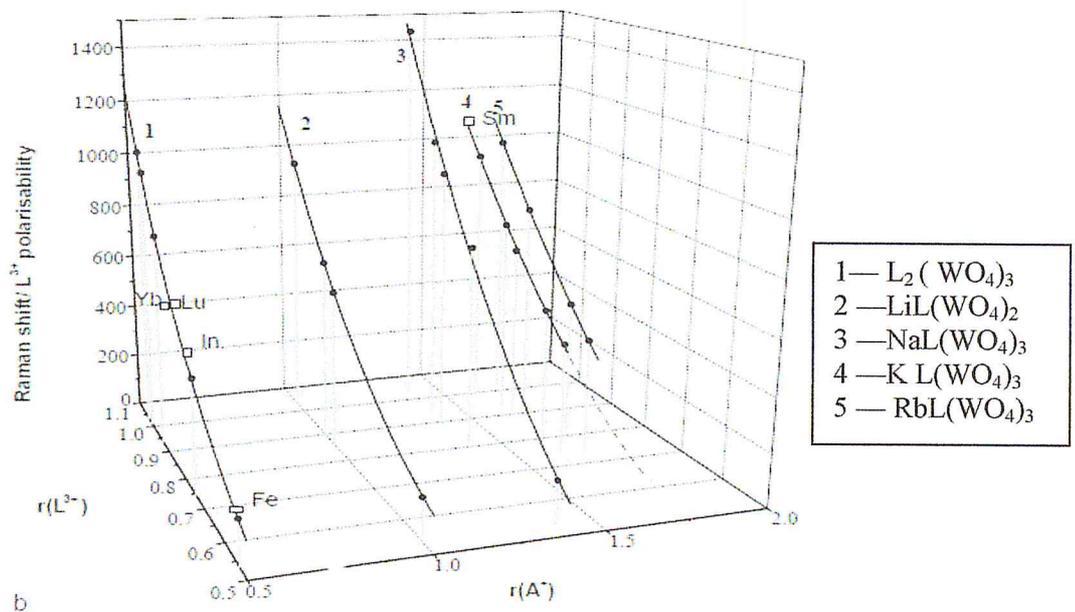


Figure 3.14- Représentation de $E(\nu_1)/P_{L+3} = f(r_{L+3}; r_{A+})$

III-2-5-Analyse et critique de la corrélation :

Il apparaît que l'énergie de vibration du mode ν_1 des doubles et tritungstates exclusivement régit, en première approximation, par le pouvoir polarisant volumique des cations trivalents L^{+3} qui se manifeste par une légère variation du degré de covalence des liaisons $L^{+3} \text{ --- } O^{-2}$.

Chacune des courbes traduisant l'évolution du décalage Raman en fonction de P peut être représentée par la relation semi-empirique :

$$Y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (2)$$

Dans laquelle les paramètres A_1 , A_2 , x_0 et Dx ont été ajustées à partir des résultats expérimentaux et sont regroupé dans le tableau 3.4.

Tableau 3.6 : paramètre ajustés des fonctions de Boltzmann :

	A1	A2	X0	Dx	χ^2
LiL(WO ₄) ₂	870.3	1014.5	1.80	0.4	79.7
NaL(WO ₄) ₂	906.4	1014.0	1.835	0.227	12.45
KL(WO ₄) ₂	851.7	1032.8	1.66	0.39	73.38
RbL(WO ₄) ₂	630.4	1024.3	0.45	0.44	16.24
L ₂ (WO ₄) ₃	938.7	1048.2	1.6368	0.2208	14.6

La corrélation proposée ci-dessus relie l'évolution du décalage Raman (propriété intrinsèque de la liaison $W \text{ --- } O$ à la variation de la polarisabilité du cation trivalent).

III-2-6- Identification des spectres Raman sur le $Y_2(WO_4)_3$ non dopé et dopé Tm et Er

Dans la figure 3.4 [41] nous avons présenté les distances de la liaison Y—O ($d_{obs}=2.26 \text{ \AA}$) par rapport à la sommation des deux rayons ioniques ; Y^{+3} et O^{-2} ($d_{th}=1.36+0.90 \text{ \AA}$) en tenant compte les coordinations de L^{+3} et la distance de W—O qui reste constant inchangé, il est bien claire que l'écart est nul puisque le rayon de cation Y est important contrairement à celle de Al et Sc qui ont faibles rayons.

De plus et pour le même composé $Y_2(WO_4)_3$ nous retrouvons une variation de la distance de la liaison L—O—W en fonction de la pression [42] la pression augmente implique que la liaison L—O—W c'étale En conséquence, l'énergie répulsive augmenté donc les fréquences décale vers les grandes valeurs.

Maintenant Es ce qu'il existe une influence sur ces liaisons, si on dope cette matrice par des ions ont faible rayon ionique ? Il semble alors judicieux d'essayer de comparer cette évolution avec celle de la fréquence de vibration de mode ν_1

Nous avons donc entrepris d'affiner notre compréhension des phénomènes en essayant d'évaluer la variation des distances ioniques et la nature de la liaison par un dopage des éléments trivalents (thulium et Erbium) avec différents pourcentages, dans la matrice $Y_2(WO_4)_3$ pour avoir l'effet de chacun des ces ions intervenants dans les liaisons L—O—W à travers les spectres de diffusion Raman.

III-2-7-Interprétation des résultats :

Les spectres de diffusion Raman obtenus expérimentalement de $Y_2(WO_4)_3$ dopé Er et Tm pour deux valeurs de longueurs d'onde excitatrices, au cours de cette étude sont présentés dans les figures (3.15, 3.16 et 3.17)

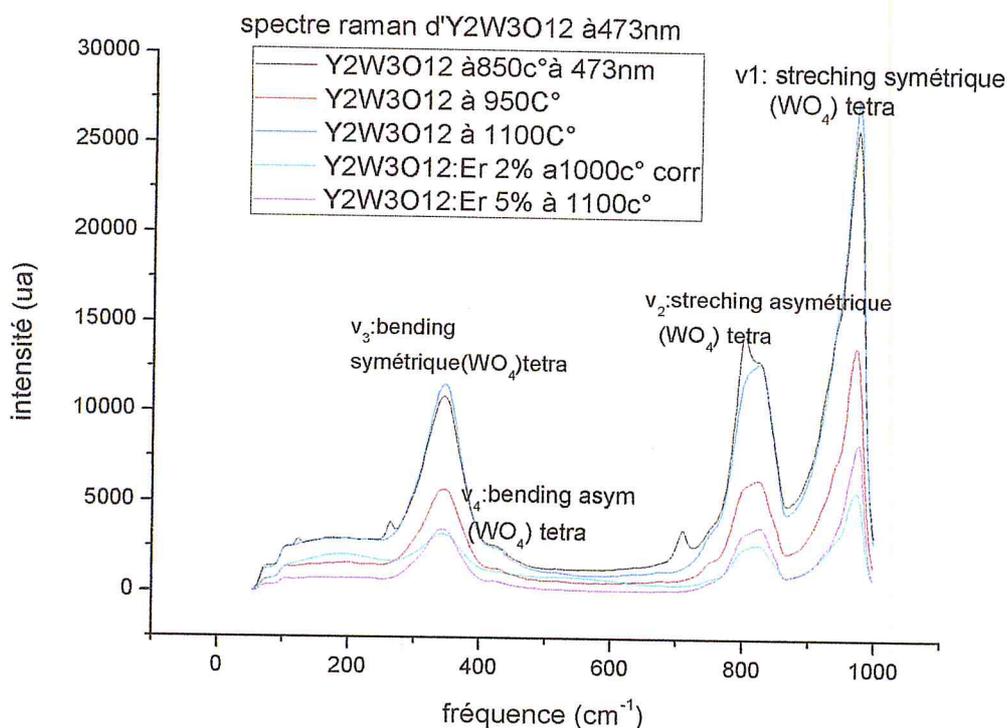


Figure.3.15 : Spectre Raman d'Y₂(WO₄)₃ non dopé et dopé Er (2% et 5%) à 473 nm

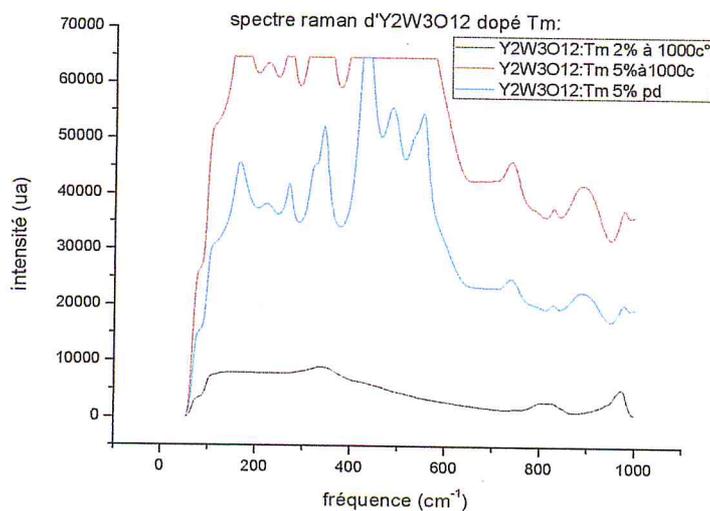


Figure.3.16 : Spectre Raman d'Y₂(WO₄)₃ : Tm (2% et 5%) à 473 nm

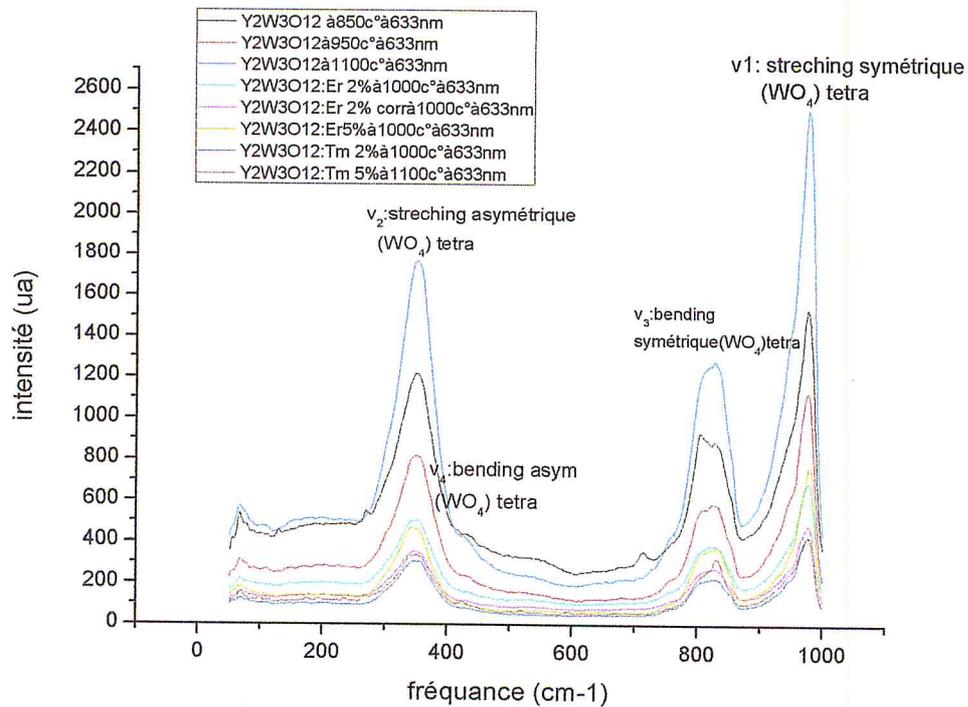


Figure.3.17 : Spectre Raman d' $Y_2(WO_4)_3$ non dopé et dopé (Tm2% et Er5%) à 633 nm

III-2-7-a-Etude du décalage de fréquence du stretching symétrique (ν_1) du tungstate $Y_2(WO_4)_3$:

Les spectres de Raman sur le tri tungstates $Y_2(WO_4)_3$ dopé Ln à la température ambiante et à pression atmosphérique, montrent très clairement l'existence de 4 modes internes $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ avec des intensités plus élevées pour celle qui sont pas dopés.

Pour une faible température de synthèse à 850°C, le spectre montre des pic additives, probablement correspondent aux phases monocliniques $P2/n$, ces phases vont disparaître au fur et à mesure qu'on augmente la température de la synthèse.

Les figures montre les spectres pour 2 excitations le rouge à 633nm et le bleu a 473 nm Pour le cas de l'élément thulium comme dopant dans ce composé, les modes de vibrations n'apparus pas ; soit sont saturées ou sont disparues, ça donne une explication sur l'absorption la longueur d'onde excitatrice $\lambda=473$ nm par le Tm sous la transition $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$.

Pour les composées $Y_2(WO_4)_3$ dopées par Er et Tm ont des intensités faibles surtout pour le faible dopage avec même modes de vibration ν_1 mais avec un décalage de pic lié a la nature de cation et la concentration de dopage, le tableau 3.7 montre cette évolution.

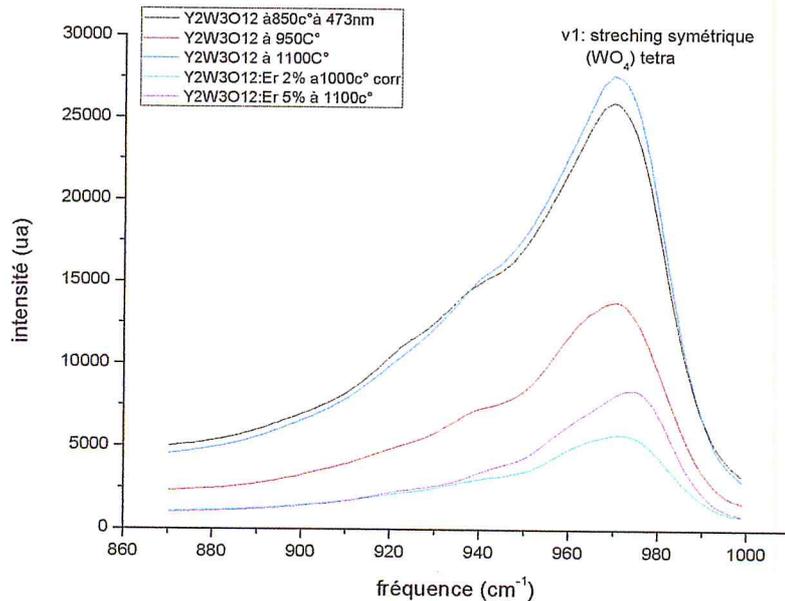


Figure.3.18 : représente pic ν_1 de composé $Y_2(WO_4)_3$ non dopé et dopé Er (2% et 5%) à 473 nm

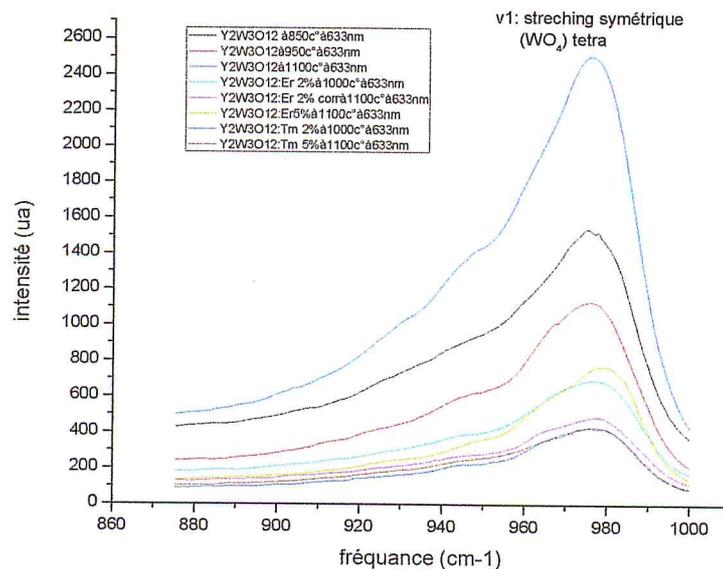


Figure.3.19 : représente pic ν_1 de composé $Y_2(WO_4)_3$ non dopé et dopé Er et Tm (2% et 5%) à 633 nm

Tableau.3.7- comparaison des intégrales de pic du ν_1 de $Y_2(WO_4)_3$ des différentes concentrations :

	$Y_2(WO_4)_3$ à 850C°	$Y_2(WO_4)_3$ à 950C°	$Y_2(WO_4)_3$ à 1100C°	$Y_2(WO_4)_3:Er$ 2%à1000C°	$Y_2(WO_4)_3:Er$ 2% corr à 1000C°	$Y_2(WO_4)_3:$ Er5% à 1000C°	$Y_2(WO_4)_3:$ Tm2% à 1000C°	$Y_2(WO_4)_3$:Tm5% à 1100C°
ν_1 à 633 nm	974.64	976.08	975.60	977.04	977.04	979.43	977.04	979.16
ν_1 à 473 nm	969.65	970.70	969.65	971.75	X	973.85	X	x

D'après le Tableau.3.7 on a des valeurs de ν_1 presque égaux pour $Y_2(WO_4)_3$ non dopé, et cette fréquence de ν_1 augmente au cours de dopage avec Er et Tm. Ce décalage est influencé par le rayon ionique de (Y et Tm et Er).

On observe aussi qu'avec l'augmentation de concentration de dopant ν_1 décale vers les hautes fréquences.

Nous avons vu que lors de la substitution du cation trivalent, l'évolution des distances $L - O$ Traduit une évolution de la covalence de ces liaisons. Parallèlement, les distances $W - O$ ne varient pas significativement et cela se traduit par une très faible évolution de la nature de cette même liaison. La distance et le degré d'ionicité étant quasiment constants, ce sont donc les constantes de forces des liaisons $W - O$ Qui sont sensibles à la variation de l'environnement cationique et à l'origine de l'évolution du décalage Raman de tungstates.

On peut proposer une interprétation simple de ce résultat en considérant que plus le cation L est petit, plus son interaction avec le nuage électronique de ses oxygènes voisins sera importante et plus le degré de covalence des liaisons qu'il forme avec ces derniers sera important. La liaison covalente est, de par sa nature, directionnelle, contrairement à la liaison ionique. Ceci aura donc pour

conséquence de freiner et de limiter les mouvements des oxygènes impliqués, autour de leur position d'équilibre Figure 3.20

Les oxygènes ayant pour premiers voisins à la fois L et W, si leur liberté est limitée vis-à-vis du cation trivalent L, elle le sera aussi vis-à-vis de W, entraînant ainsi une rigidité des liaisons W — O. Ce phénomène induira alors une augmentation des constantes de force de ces liaisons mais n'aura aucune influence sur leur longueur et leur nature.

Les constantes de forces augmentant, ceci se répercute naturellement en spectroscopie vibrationnelle par une augmentation de la fréquence de vibration de ces liaisons.

Ça ce qu'on a vue pour le Tm ($r^{3+}=0.89$) et Er ($r^{3+}=0.88$) [36] $\nu_1 = 977.04 \text{ cm}^{-1}$ à 2% pour chacun de ces 2 éléments et $\nu_1 = 979.43 \text{ cm}^{-1}$ à 5%, alors que ce composé sans dopage à une valeur $\nu_1 = 975.60 \text{ cm}^{-1}$

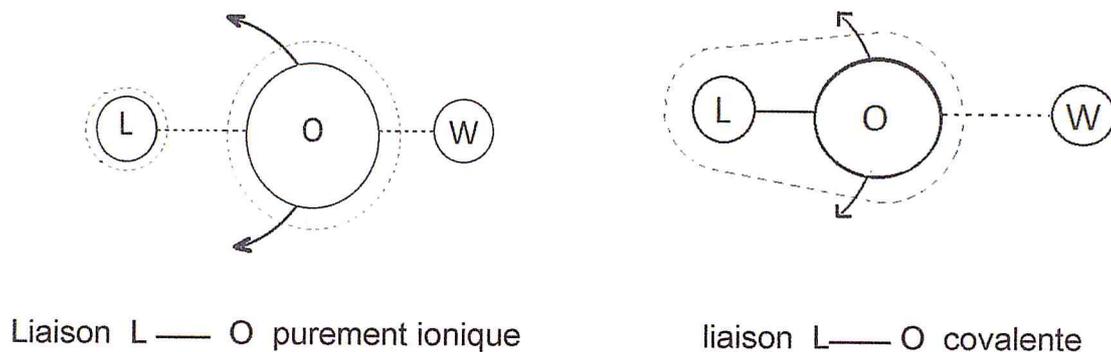


Figure.3.20 : Influence de la nature de la liaison L — O

III-2-7-b-Etude de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur de la bande du stretching symétrique (ν_1) des tungstates $Y_2(WO_4)_3$:

Outre l'énergie de vibration du décalage Raman, primordiale pour les phénomènes de conversion de fréquences, la largeur à mi-hauteur et l'intensité de la bande ν_1 jouent également un rôle important. Ces deux valeurs définissent en fait l'intégrale le pic de la vibration qui est directement proportionnelle au gain Raman, c'est-à-dire l'efficacité en puissance du matériau décaleur Raman.

Il a récemment été montré [43] que le rapport de l'intensité par la largeur à mi-hauteur ($\Sigma = I/\Delta\Omega$), directement proportionnelle au gain Raman, pouvait être utilisé comme critère de comparaison du rendement des matériaux étudiés. L'auteur a proposé un classement du rendement des tungstates en fonction de la valeur du rapport Σ comparé à celui du nitrate de baryum prise comme référence. Nous avons décidé de reprendre en partie cette étude :

En utilisant des matériaux de même texture, le résultat proposé par Bourgeois ayant concerné des matériaux de nature différente : certains étaient des poudres poly cristallines, d'autre des monocristaux broyés.

En effectuant le calcul sur la raie de plus haute énergie correspondant au mode de vibration ν_1 et non sur la raie la plus intense.

Pour rechercher, comme pour le décalage de fréquence, d'éventuelles corrélations entre Σ et des paramètres physico-chimique des cations

Pour cela, nous avons mesuré les spectres Raman de quelques tungstates et du nitrate de baryum, en utilisant des poudres fraîchement synthétisé afin d'éviter une éventuelle évolution des propriétés des composé les moins stable par hydratation, carbonatation,...

Les mesures ont été effectuées sur des pastilles, garantissant ainsi un angle solide d'interaction laser-matière identique pour tous les matériaux. Les bandes correspondant au mode ν_1 ont ensuite été modélisé par des fonctions (Gaussienne ou lorentzienne) à partir des quelles l'intensité et la largeur à mi-hauteur ont été dérivées. Enfin les valeurs du rapport Σ ont été calculées et comparé à celle du nitrate de baryum. Les composées étudiées et les résultats obtenus sont proposés dans le tableau 3.6

L'analyse des résultats conduit aux observations suivantes :

*L'ordre de grandeur des résultats de Bourgeois est confirmé malgré de légères variations des rapports $\Sigma I / \Sigma_{Ba(NO_3)_2}$ dues à une meilleure homogénéité en nature des échantillons Tableau :3.8.

Tableau 3.8: comparaison des intégrales de pic du ν_1 de quelques tungstates et de nitrate de baryum :

composé	fonction	W(cm ⁻¹)	A	I	Ω (cm ⁻¹)	Σ	Σ I / Σ _{Ba(NO₃)₂}
Ba(NO ₃) ₂	Gauss	2.5	15635	15635	2.5	6254	
Al ₂ (WO ₄) ₃	Lorentz	11.6	55037	3023	11.6	261	0.04
Gd ₂ (WO ₄) ₃₍₁₎	Lorentz	5.45	55577	6492	5.45	1191	0.19
Gd ₂ (WO ₄) ₃₍₂₎	Lorentz	5.14	167328	20724	5.14	4032	0.64
KY(WO ₄) ₂	Lorentz	6.87	191732	17767	6.87	2586	0.41
KGd(WO ₄) ₂	Lorentz	6.99	395216	35994	6.99	5149	0.82
KSc(WO ₄) ₂	Lorentz	6.08	72892	7632	6.08	1255	0.20
RbSc(WO ₄) ₂	Lorentz	6.06	89305	9381	6.06	1548	0.25
α-RbGd(WO ₄) ₂	Lorentz	9.40	170078	11519	9.40	1225	0.20
β-RbGd(WO ₄) ₂	Gauss	2.72	33470	33470	2.72	12305	1.96
Kbi(WO ₄) ₂	Lorentz	5.40	64969	7659	5.40	1418	0.23
LiGd(WO ₄) ₂	m-Lorentz	16.39	660822	25667	16.39	1566	0.25
NaGd(WO ₄) ₂	m-Lorentz	16.11	146282	5781	16.11	359	0.06
NaY(WO ₄) ₂	m-Lorentz	16.29	272376	10644	16.29	653	0.10

Fonctions :

$$\text{Lorentz : } y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{W}{4(x-xc)^2 + W^2} \quad \longrightarrow \quad I = \frac{2A}{\pi W} \quad \Omega = w$$

$$\text{Gauss : } y = y_0 + A e^{-\frac{(x-xc)^2}{2W^2}} \quad \longrightarrow \quad I = A \quad \Omega = w$$

Contrairement au décalage Raman, il n'apparaît pas de cohérence dans l'évolution du rapport Σ . Ceci peut aisément se comprendre étant donné la nature des phénomènes à l'origine de l'intensité et de la largeur de la bande de vibration :

Selon la théorie de la mécanique quantique, l'intensité de lumière diffusée est fonction, entre autre, de la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnelles fondamentaux et excités. On pourra donc plus difficilement la relier à des paramètres physico-chimiques simples caractérisant les cations.

Enfin, cette approche permet d'envisager l'aptitude des tungstates à être de bon décaleurs Raman sous un autre angle que la simple fréquence du mode ν_1 : la double considération du décalage Raman et du rapport Σ est le véritable critère d'applicabilité du matériaux (voir Tableau 3.9).

Tableau 3.9 suivent représente la comparaison des intégrales du pic ν_1 de $Y_2(WO_4)_3$ à 633 nm

Composé	W	A	I	$\Sigma_{origine}$	Σ_{man}	Xc
$Y_2(WO_4)_3$ à 850C°	36.00	58445.37	1033.83	28.71	42.50	974.64
$Y_2(WO_4)_3$ à 950C°	32.42	43904.67	862.33	26.59	39.44	976.08
$Y_2(WO_4)_3$ à 1100C°	35.63	106718.91	1907.75	53.69	76.68	976.08
$Y_2(WO_4)_3$:Er2% à 1000C°	33.68	18230.69	344.77	10.23	14.88	977.04
$Y_2(WO_4)_3$:Er5% à 1000C°	30.76	29781.26	616.67	20.04	23.54	979.43
$Y_2(WO_4)_3$:Tm2% à 1000C°	31.96	16939.65	337.60	10.56	13.25	977.04
$Y_2(WO_4)_3$:Tm5% à 1000C°	36.28	17656.74	309.98	8.54	13.17	979.16

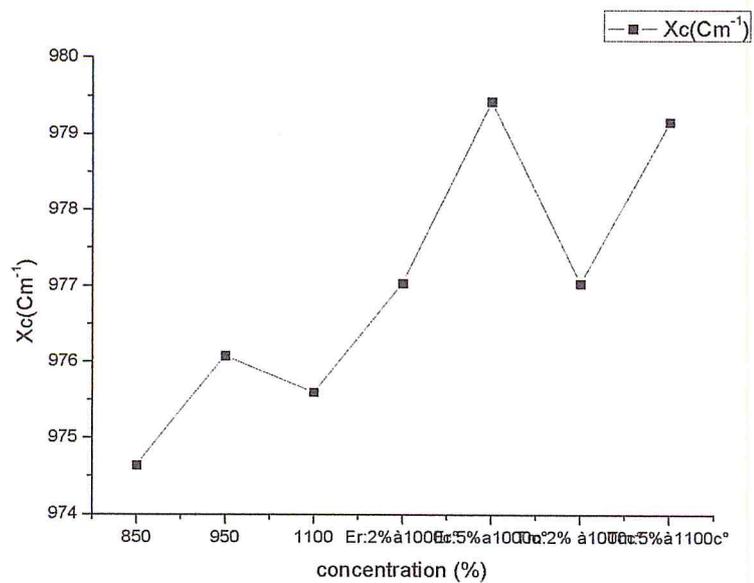


Figure 3.21 : spectre de H_c en fonction de concentration

Le rapport $\frac{\Sigma}{\Delta}$ de l'intensité par la largeur de bande ne peut en revanche pas être corrélé à des paramètres physico chimique aussi simple en raison de la nature des phénomènes qui sont à l'origine

III-3 : résultats optique (photoluminescence) (PL) :

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

La spectroscopie de photoluminescence continue est une technique permettant de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. La Figure 3.21- illustre son principe de fonctionnement : un film mince, caractérisé par une densité N de centres optiquement actifs et une section efficace d'absorption σ , est excité avec un flux continu de photons ϕ de longueur d'onde λ_{exc} . Les centres optiquement actifs sont excités puis se dés excitent avec un temps caractéristique τ en émettant des photons de longueur d'onde λ . L'intensité de la lumière émise par l'échantillon est alors collectée grâce à un système de détection de photons. 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.

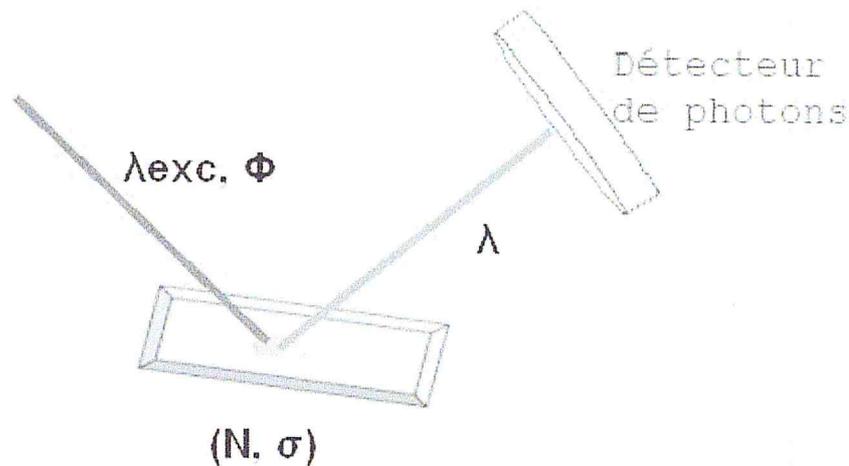


Figure3.22 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence.[44].

Tableau 3.10. Suivant représente les transitions radiative dans le matériau $Y_2(WO_4)_3$ dopé au ion terre rare (Er 2% et 5%), du pic ν_1

composé	transition	Energie (cm ⁻¹)	Longueur d'onde (nm)
Y ₂ W ₃ O ₁₂ : Er 2%et 5%	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	19230.76	520
	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	19083.96	524
	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18939.39	528
	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	18796.99	532
	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18416.20	543
	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18348.62	545
	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18115.94	552

On remarque d'après ce tableau trois transition $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ environ de (520 et 524 et 528nm) et une transition $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ environ de 532 nm et trois transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ environ de (543 et 545 et 552 nm), Ce qui implique l'émission d' Y₂W₃O₁₂: Er 2% et 5% dans ces longueurs d'ondes cités.

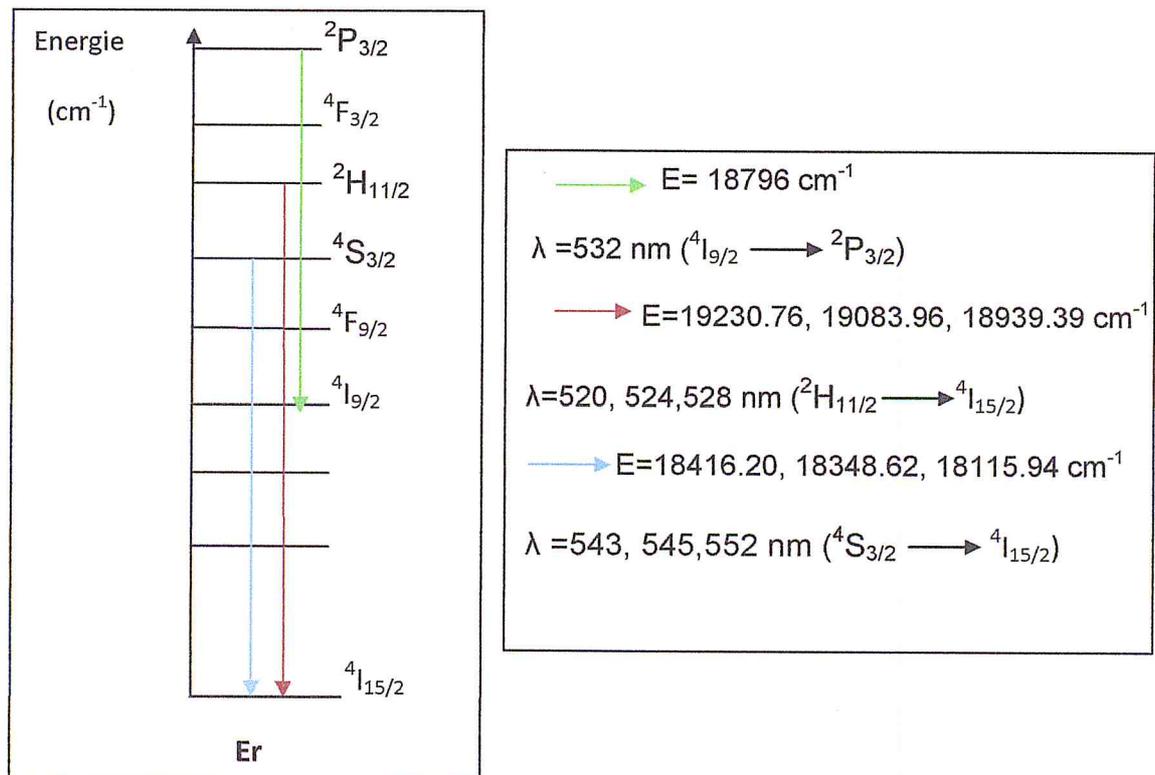


Figure.3.25 : niveaux d'énergie de l'ion Erbium

VI-CONCLUSION

Dans ce travail nous voulons faire une étude profonde sur les propriétés structurale et vibrationnelle et optique d' $Y_2(WO_4)_3$

Nous avons réalisé la phase $Y_2(WO_4)_3$ non dopé et dopé (Er et Tm) 2% et 5% à différent température (850, 950, 1000, 1100 c°), donc on a formé deux phases par passage de monoclinique a850c° vers l'orthorhombique a1100 c°.

Les propriétés structurale d' $Y_2(WO_4)_3$ dopé et non dopé sont confirmé par le DRX, l'affinement des paramètres de maille est fait grâce a un logiciel CELREF et le fichier JCPDS du matériau $Y_2(WO_4)_3$.

En deuxième étape on a fait une étude sur les propriétés vibrationnelle (Raman) de ce dernier composés et voir l'influence de quelques propriétés physiques tell que la température, la concentration du dopant, la longueur d'onde excitatrice ,le rayon ionique sur les modes de vibrations par étude de largeur mi-hauteur ,l'intensité ,et décalage Raman.

L'analyse de la largeur et de l'intensité des bandes a permis de mettre en évidence que le choix des matériaux pour d'éventuelles applications comme décaleurs Raman ne pourra pas être basé uniquement sur la valeur du décalage de fréquence. Ce choix devra tenir compte des effets conjoints de la fréquence et du rapport Σ .

Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence que, parmi tous les composés préparés, quelques uns semblent pouvoir présenter un certain intérêt :

- soit comme matériau décaleur Raman
- soit comme matrice laser acceptrice d'ion luminescent.

Finalement on à jeter un cout d'œil sur les propriétés optique (photoluminescence) par identification des transitions d' $Y_2(WO_4)_3$:Er 2et 5% à l'aide de diagramme de diéke.

Références

1. W.B. White in Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial Minerals, 1: A, P.123 (1993).
2. M. Figlarz, prog. Solid State Chem, 19, P.1 (1989).
3. I.Hargittai, Margittai, V.V.Spiridonov, E.V.Erokhin, J.Mol.Struct., 8, p.31(1971).
4. E. Salje, Ferroelectrics, 12, p.215 (1976).
5. R. Diehl, G. Brandt, E. Salje, Acta Cryst., B34, P.1105(1978).
6. B. O. Loopstra, P. Boldrini, Acta Cryst, 21, P.158(1966).
7. E. Salje, Acta Cryst. B33, p.574 (1977).
8. W. L. Kehl, R. G. Hay, D. Wahl, J. Appl. Phys., 23-2, p.212(1952).
9. P. V. Klevtsov, L. P. Klevtsova, Kristallografiya, 21, P.106(1976).
10. P.V. klevtsov, R.F. Klevtsova, j.Chem.Struct., 18-3, p.419 (1977).
11. José Maria Cano Torres <<double wolframites y Doubles molybdates Tetragonales par Lasers en $\lambda=2\mu\text{m}$ >> Madrid, Juin 2010.
12. P.V Klevtsov, L.P Kozeeva, Kristallografiya, Vol. 15, pp 57-61, January-february, (1970) .)
13. G.E. Peterson, P.M. Bridenbrough, Appl.Phys.Lettres, 4, 173(1964).
14. P.V Klevtsov and L.P Kozeeva, Sov. Phys. _Dokl, 14, 185(1969).
15. L.G Van Utter, J. Electrochem. Soc., 110, 46 (1969).
16. L.G Van Utter and R.R Soden, J. Chem. Phys., 36, 517, 1289 (1962).
17. P. V Klevtsov and L. YU Kharchenko, Growth of crystals, vol 7, Nauke, Moscow (1967), P.333
18. A. Maier, M.V Povotorov, and V.A. Balashov, Russian Chemical Reviews, 42 (10), 1973.

19. P.V.Klevtsov, L.P KoZeeva and R .F Klevtsova, IZV .AKad. Nauk SSSR, Neorgan. Mat, 5, 1865 (1969).
20. M.V Mokhosoev, V.L Krivobok, S .M Aleikina, N.S Zhigulina, and K.G. Kisel, Izv, Akad, Nauk SSSR, Neorg. Mater. 3, 1657 (1967).
21. V.L .Spitsyn and V.K Trunov , Dokl .Akad .Nauk .SSSR .185,854 5 (1969)
22. K. Nasseau, J. W. Shiever, E. T. Keve, J.solid State Chem.,3,4119 (171)
23. K. Nasseau,J. W. Shiever, E.T. Keve, J. solid State Chem.,3,411(1971)
24. J.Hanuza, M.Maczka, K.Hermanowicz, M.Andruszkiewicz, A.Pietrasko, W.Strek , P.Deren, J.solid State Chem., 105,p.49(1993)
25. Romain Gaumé :(Relations structure-propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium. Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion). Thèse de doctorat de l'université pierre & Marie Curie (paris 6),2002.
26. P. Maestro, A. Lévêque, *Terres rares*, Techniques de l'Ingénieur.
27. C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* **121** (1928), p. 3048.
- 28 A. Amira, F. Kazoula, R. Harièche, A. Bouabellou, M. F. Mosbah, A. Boultif, Rev. Sci. Tech. 9 (1998) 9.
- 29 . U. D. Altermatt, I. D. Brown, Acta Cryst. A43 (1987) 125
30. fiche JCPDS 00-015-0447
31. Tsuyoshi KANO, Setsuko SEKI and Shing Zhung CHIOU * *Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji, Tokyo. 185, Japan. Journal of Luminescence* 29 (1984) 163-176
32. (w.b.white in Infrared and Raman spectroscopie of Lunar and Terrestrialité Minerals, clarrence karr jr. edutors, academic press,new york 1975).
33. L.W. Levin, S. Abramowitz, J. Chem . Phys , 50,p.4860 (1969).
34. B. Rekik a,n, M.Derbal a, O.Benamara b, K.Lebbou b *Journal of Crystal Growth*405(2014)11–15

35. B. Rekik a, M. Derbal a, L. Guerbous b, D. Ouadjaout c, A. Nehari d, E. Romeo d, A. Brenier d, A. Yoshikawa e, K. Lebbou d, *Optical Materials* 33 (2011) 1638–1642
36. R.D shannon, *Acta crystallogr . part A*.32,p.751(1976) .
37. Y.Q.Jia,*Solid State Chem*, 95, p.184 (1991).
38. E. Gallucci, C. Goutaudier, F. Bourgeois, G. Boulon, and M. Th. Cohen-Adad. *Journal of Solid State Chemistry* 163, 506}512 (2002)
39. K.Fajans, *Naturwissenschaften*, 11, p. 165(1923)
40. K. Fajans, *Struct. Bonding Berlin*, 3, p88(1967)
41. materials .springer.com. www.sndl1.arn .dz/isp/(liaison tritungstates)
42. S. Karmakara,_, S.K. Deba, A.K. Tyagib, Surinder M. Sharmaa *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 4087–4092
43. F. Bourgeois, propriétés optique des cristaux de tungstates ,convertisseur raman et milieux laser ,en vue d'atteindre la sécurité oculaire vers 1.54µm ,thèse, université Claude Bernard Lyon I,n° d'ordre 46-2000 annés 2000.
44. E. STEVELER Thèse doctorat de l'Université de Lorraine 2012.
- 45- T. N. Kol'tsova *Inorganic Materials*, Vol. 37, No. 11, 2001, pp. 1175–1177.
Translated from Neorganicheskie Materialy

