

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



Faculté des sciences
Département de physique

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

Option : Physique des matériaux

Thème :

Synthèse et Propriétés structurales des matériaux double tungstates $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ et oxo tungstates Lu_2WO_6 dopés terres rares

Présenté par :

ABA Rafik

Soutenu le 15 / 11 / 2020 devant le jury composé de :

B. BOUTAHRAOUI	MCB	USDB1	Président
B.REKIK	MCA	USDB1	Examineur
M.DERBAL	Professeur	USDB1	Encadreur

Blida 1-2019/2020-

ملخص

في السنوات الأخيرة، كانت مواد التنغستات والموليبيدات موضوعًا للعديد من الدراسات بفضل أهمية استخدامها في المجالات البصرية (الفسفرة، وتأثير الليزر، والتلألؤ، وما إلى ذلك). في هذه الأطروحة درسنا الخصائص الهيكلية والاهتزازية للمواد التي تنتمي إلى عائلات التنغستات المزدوجة من الصيغة $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ مطعم مع أيون الأرض النادرة Er^{3+} بالإضافة إلى التنغستات السداسية من الصيغة Lu_2WO_6 مطعم بأيونات الأرض النادرة Tb^{3+} و Tm^{3+} . في هذه الدراسة، أجرينا تحليل حيود الأشعة السينية للهياكل البلورية لمركباتنا. استخدمنا أيضًا برنامج تحديد الطور "X'Pert HighScore Plus" والذي سمح لنا بالعثور على المرحلة الأكثر احتمالًا للمواد المركبة. من أجل تحسين الثوابت البلورية لعيناتنا، استخدمنا برنامجًا يسمى "FULLPROF" باستخدام نظرية "ريتفيلد" التي تتكون من محاكاة الانعراج من نموذج بلوري للعينة، ثم ضبط متغيرات هذا النموذج بحيث يكون مخطط الحيود المحاكي أقرب ما يمكن إلى مخطط الحيود المقاس. وهكذا، تمكنا من رسم تطور متغيرات الشبكة وزوايا الخلايا البلورية وأحجام هذه الخلايا بدلالة الكسور المولية.

تم إجراء قياسات Raman الطيفية لمركباتنا لتحديد أوضاع الاهتزازات المختلفة منخفضة التردد وتأكيدها هيكلها.

Résumé

Ces dernières années, les matériaux tungstates et molybdates font l'objet de plusieurs études grâce à l'importance de leurs utilisations dans les domaines optiques (phosphorescence, effet laser, scintillation...). Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales et vibrationnelles de matériaux appartenant aux familles double tungstates de formulation $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopés par l'ion terre rare Er^{3+} ainsi qu'à l'oxo tungstate de formulation Lu_2WO_6 dopé par les ions terres rares Tb^{3+} et Tm^{3+} .

Pour cette étude, nous avons fait l'analyse par diffraction des rayons X des structures cristallines de nos composés. Nous avons aussi utilisé le logiciel d'identification de phases « X'Pert HighScore Plus » qui nous a permis de trouver la phase la plus probable des matériaux synthétisés. Dans le but d'affiner les paramètres cristallins de nos échantillons, nous avons eu recours à un programme dénommé « FULLPROF » utilisant la théorie de Rietveld qui consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Ainsi, nous avons pu tracer l'évolution des paramètres de

mailles, des angles des cellules cristallines et des volumes de ces cellules en fonction des fractions molaires.

Des mesures par spectroscopie Raman de nos composés ont été réalisées pour déterminer les différents modes vibrationnels à basse fréquence et pour confirmer leurs structures.

Abstract

In recent years, tungstates and molybdates materials have been the subject of several studies due to the importance of their use in optical fields (phosphorescence, laser effect, scintillation....). In this memory we have studied the structural and vibrational properties of materials belonging to the double tungstates families of formulation $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ doped by the rare earth ion Er^{3+} as well as the oxo tungstate of formulation Lu_2WO_6 doped by the rare earth ions Tb^{3+} and Tm^{3+} .

For this study, we made the analysis by X-ray diffraction of the crystalline structures of our compounds. We also used the phase identification software «X'Pert HighScore Plus» which allowed us to find the most probable phase of the synthesized materials. In order to refine the crystalline parameters of our samples, we used a program called FULLPROF using the Rietveld theory which consists in simulating a diffractogram from a crystallographic model of the sample, then adjusting the parameters of this model so that the simulated diffractogram is as close as possible to the measured diffractogram. Thus, we were able to plot the evolution of the mesh parameters, the angles of the crystalline cells and the volumes of these cells as a function of the molar fractions.

Raman spectroscopic measurements of our compounds were performed to determine the different low-frequency vibrational modes and to confirm their structures.

Mots clés : synthèse des matériaux doubles tungstates, oxo tungstates, DRX, affinement de Rietveld, Raman des matériaux doubles tungstates, oxo tungstates .

Remerciements

Travail au nom d'une personne mais travail d'une équipe et plus encore.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire "LASICOM" de l'université Saad Dahleb Blida 1.

Je remercie tout d'abord dieu de m'avoir accordé la force, la patience et les capacités pour faire ce travail dans cette période de pandémie de COVID19.

Je tiens à remercier très chaleureusement mes parents qui m'ont toujours encouragé dans la poursuite de mes études, ainsi que pour leur aide, leur compréhension ainsi que leur soutien moral et financier.

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

Je remercie beaucoup monsieur B.BOUTAHRAOUI président de mon jury pour l'honneur qu'il a fait en acceptant de présider ce travail.

Un grand remerciement à monsieur I.REKIK pour leur humilité qui mon honneur de présenté comme jury de soutenance.

Je remercie chaleureusement à mes professeurs, les membres de Laboratoire LASICOM : S.OUIR, F.BOUAMRA, A.BOUMEDIENNE.

Je remercie spécialement les deux professeurs R.BELAL et Z.MELIANI qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Je tiens à remercier avec cœur ma famille, mes amis pour leurs soutiens et encouragements. A toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.

À fin de terminer, Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à cheikh Nouredine IFERHATEN Je le remercie de m'avoir orienté, aidé et conseillé.

Table de matière

Résumé	1
Remerciements	3
Table de matière	4
Table des figures	6
Table des tableaux	9
Introduction	10
CHAPITRE 1 Généralités sur les tungstates	13
CHAPITRE 1	13
1.1 Les tungstates	13
1.1.1 Les doubles tungstates	14
1.1.1.1 Les tungstates de type scheelite AWO_4	17
1.1.1.2 Les tungstates doubles de type scheelite $AB(WO_4)_2$:	17
1.1.1.3 Les tungstates de terres rares $ALn(WO_4)_2$ ($I4_1/a$) :	18
1.1.2 Les oxo tungstates :	19
1.1.2.1 Détermination de la structure de Lu_2WO_6 :	19
1.2 Les lanthanides :	20
1.2.1 Propriétés optiques des lanthanides :	21
1.2.2 Propriétés catalytiques des lanthanides :	21
CHAPITRE 2 Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement 23	
2.1 Techniques de caractérisation	24
2.1.1 Diffraction des rayons X	24
2.1.1.1 Identification de phases	24
2.1.1.2 Appareillage	25
2.1.2 Spectroscopie Raman	26
2.2 Elaboration des matériaux	27
2.2.1 Outils de synthèse	27
2.2.1.1 Mortier	27
2.2.1.2 Nacelles	28
2.2.1.3 La balance	28
2.2.1.4 Four tubulaire de type CARBOLITE	28
2.2.1.5 Le four à moufle de type CARBOLITE	29
2.2.1.6 L'étuve	30
2.2.2 Réalisation de la synthèse	30

2.2.2.1	Choix des produits de base	30
2.2.2.2	Procédé de synthèse	31
2.3	Méthodes	32
2.3.1	Identification des phases (High Score Plus).....	32
2.3.2	L'affinement des structures par la méthode de Rietveld (Fullprof)	33
2.3.2.1	La méthode de Rietveld	33
2.3.2.2	Le logiciel FULLPROF	35
CHAPITRE 3	Résultats et discussions	38
3.1	Introduction	39
3.2	Le composé NaY(WO ₄) ₂	39
3.2.1	Caractérisation structurale par DRX	39
3.2.1.1	Analyse les spectres DRX.....	41
3.2.2	L'affinement de Rietveld par FULLPROF	45
3.3	Le composé Lu ₂ WO ₆	49
3.2.3	Caractérisation structurale par DRX	49
3.2.3.1	Analyse des spectres DRX.....	50
3.2.4	L'affinement de Rietveld par FULLPROF	57
3.3	Spectroscopie de Raman.....	64
3.3.1	Le composé NaY(WO ₄) ₂	64
3.3.2	Le composé Lu ₂ WO ₆	67
Conclusion.....		73
Bibliographies		75
Annexe		77

Table des figures

Figure 1-1: Relations entre les différentes familles structurales des tungstates doubles. A - ion alcalin ; L – ion trivalent ; T - température - ↑augmentation-↓diminution.	15
Figure 1-2 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates [7]..	16
Figure 1-3: Structure cristalline des scheelites AWO_4 . Les atomes A sont représentés en noir et les atomes W sont en gris, et les petites sphères noires correspondent aux atomes d'O. Les liaisons A-O et W-O sont représentées [9].....	17
Figure 1-4 : Structure de Lu_2WO_6 (bleu : Lu , vert : W , rouge : O) [19].....	19
Figure 2-1 : Représentation du chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde λ selon le modèle de Bragg.	24
Figure 2-2 : Schéma de principe du diffractomètre BRUKERPHASER D2.	26
Figure 2-3: un diffractomètre	
Figure 2-4 : Diagramme de relaxation de l'énergie photonique : diffusion élastique et inélastique, correspondant respectivement aux vibrations Rayleigh et Raman.	27
Figure 2-5: Mortier et pilon en agate.....	28
Figure 2-6 : La balance de type Sartorius Basic.....	28
Figure 2-7 : Four tubulaire de marque CARBOLITE.	29
Figure 2-8 : Four a moufle de type CARBOLITE.	29
Figure 2-9 : Etuve de type CARBOLITE PF 60.	30
Figure 2-10 : Identification des phases par High Score Plus.	33
Figure 2-11 : un fichier en format .dat.	36
Figure 2-12 : Un fichier PCR.	37
Figure 3-1 : Diffractogramme de rayons X de $NaY(WO_4)_2$ non dopé.....	40
Figure 3-2 : Diffractogramme de rayons X de $NaY(WO_4)_2$ pour (pure, 1%Er, 3%Er, 5%Er). 40	
Figure 3-3 : Diffractogramme de rayons X de $NaY(WO_4)_2$ pour (0.1%Er, 0.5%Er, 2.5%Er). 40	
Figure 3-4 : Diffractogramme des rayons X de composé $NaY(WO_4)_2$ (pure) est comparé avec la fiche 00-048-0886.	41
Figure 3-5 : Diffractogramme de rayons X de $NaY(WO_4)_2$ non dopé est comparé avec la fiche de données en 2D.	41
Figure 3-6 : Diffractogramme des rayons X de composé $NaY(WO_4)_2$ dopé 1% Er est comparé avec la fiche 00-048-0886.....	42
Figure 3-7 : Diffractogramme des rayons X de composé $NaY(WO_4)_2$ dopé 3% Er est comparé avec la fiche 00-048-0886.	42
Figure 3-8 : Diffractogramme des rayons X de composé $NaY(WO_4)_2$ dopé 5% Er est comparé avec la fiche 00-048-0886.	42
Figure 3-9 : La maille conventionnelle de composé $NaY(WO_4)_2$ avec Z=2 [19].	43
Figure 3-10 : Diffractogramme de rayons X de $NaY(WO_4)_2$ fourni par la fiche 00-048-0886 [30].	44
Figure 3-11 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour $NaY(WO_4)_2$ non dopé.....	45
Figure 3-12 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour $NaY(WO_4)_2$ dopé 0.1%Er.....	46
Figure 3-13 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour $NaY(WO_4)_2$ dopé 0.5%Er.....	46
Figure 3-14 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour $NaY(WO_4)_2$ dopé 1%Er.....	46
Figure 3-15 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour $NaY(WO_4)_2$ dopé 2.5%Er.....	47
Figure 3-16 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour $NaY(WO_4)_2$ dopé 3%Er.	47
Figure 3-17 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour $NaY(WO_4)_2$ dopé 5%Er.	47

Figure 3-18 : Evolution du paramètre de maille "a" en fonction du dopage.	49
Figure 3-19 : Evolution du paramètre de maille "c" en fonction du dopage.	49
Figure 3-20 : Evolution du volume de maille en fonction du dopage.	49
Figure 3-21 : Diffractogramme des rayons X de Lu ₂ WO ₆ (non dopé).	50
Figure 3-22 : Diffractogramme des rayons X de Lu ₂ WO ₆ dopé Tb.	50
Figure 3-23 : Diffractogramme des rayons X de Lu ₂ WO ₆ dopé Tm.	50
Figure 3-24 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ (non dopé) est comparé avec la fiche de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	51
Figure 3-25 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ dopé 0.1% Tb est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	51
Figure 3-26 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ dopé 0.5% Tb est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	52
Figure 3-27 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ dopé 1% Tb est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	52
Figure 3-28 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ dopé 3% Tb est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	52
Figure 3-29 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ dopé 5% Tb est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	53
Figure 3-30 : Diffractogramme de rayons X de Lu ₂ WO ₆ fourni par la fiche 00-023-1211.	55
Figure 3-31 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ dopé 0.1% Tm est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	55
Figure 3-32 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ dopé 0.5% Tm est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	56
Figure 3-33 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ dopé 1% Tm est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	56
Figure 3-34 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ dopé 3% Tm est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	56
Figure 3-35 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu ₂ WO ₆ dopé 5% Tm est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).	57
Figure 3-36 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu ₂ WO ₆ non dopé.	58
Figure 3-37 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu ₂ WO ₆ dopé 0.1% Tb.	58
Figure 3-38 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu ₂ WO ₆ dopé 0.5% Tb.	58
Figure 3-39 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu ₂ WO ₆ dopé 1% Tb.	59
Figure 3-40 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu ₂ WO ₆ dopé 3% Tb.	59
Figure 3-41 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu ₂ WO ₆ dopé 5% Tb.	59

Figure 3-42 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu_2WO_6 dopé 0.1% Tm.....	60
Figure 3-43 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu_2WO_6 dopé 0.5% Tm.....	60
Figure 3-44 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu_2WO_6 dopé 1% Tm.....	60
Figure 3-45 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu_2WO_6 dopé 3% Tm.....	61
Figure 3-46 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu_2WO_6 dopé 5% Tm.....	61
Figure 3-47 : Evolution du paramètre de maille "a " en fonction du dopage.	63
Figure 3-48 : Evolution du paramètre de maille "b " en fonction du dopage.	63
Figure 3-49 : Evolution du paramètre de maille "c " en fonction du dopage.	63
Figure 3-50 : Evolution du volume de maille en fonction du dopage.	63
Figure 3-51 : Evolution du paramètre de maille "a " en fonction du dopage.	63
Figure 3-52 : Evolution du paramètre de maille b en fonction du dopage.	63
Figure 3-53 : Evolution du paramètre de maille "c " en fonction du dopage.	64
Figure 3-54 : Evolution du volume de maille en fonction du dopage.	64
Figure 3-55 : Analyse des groupes de facteurs pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ et $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ [35].	65
Figure 3-56 : Le spectre Raman de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé et dopé Er.....	65
Figure 3-57 : Le spectre Raman de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé.	65
Figure 3-58 : Le spectre Raman de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé 1%Er.....	65
Figure 3-59 : Le spectre Raman de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé 3%Er.	66
Figure 3-60 : Le spectre Raman de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé 5%Er.....	66
Figure 3-61 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 non dopé.....	67
Figure 3-62 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 0.1% Tm.	68
Figure 3-63 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 1% Tm.	68
Figure 3-64 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 3% Tm.	68
Figure 3-65 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 5% Tm.	68
Figure 3-66 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 0.1% Tb.	68
Figure 3-67 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 0.5% Tb.....	68
Figure 3-68 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 1% Tb.	69
Figure 3-69 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 3% Tb.....	69
Figure 3-70 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 5% Tb.	69

Table des tableaux

Tableau 1-1 : Données cristallographiques affinées des exemples d'ALn (WO ₄) ₂ étudiés dans la littérature[16].	18
Tableau 1-2 : Paramètres de collecte de données et de perfectionnement structural de Lu ₂ WO ₆ [20].	20
Tableau 1-3 : Coordonnées atomiques et paramètres thermiques pour Lu ₂ WO ₆ [20].	20
Tableau 2-1 : puretés et origines des produits de base[4].	30
Tableau 3-1 : paramètres cristallographiques [32].	42
Tableau 3-2 : La liste des pics a donné par la base de données [32].	44
Tableau 3-3 : Les résultats de paramètres de maille et les facteurs d'accord de NaY(WO ₄) ₂ pour différents concentrations de dopage	48
Tableau 3-4 : Le pourcentage de présence des trois fiches.	53
Tableau 3-5 : Paramètres cristallographiques.	53
Tableau 3-6 : L'indexation des pics par la fiche de données[32].	Erreur ! Signet non défini.
Tableau 3-7 : Le pourcentage de présence des trois fiches.	57
Tableau 3-8 : Les résultats de paramètres de maille et les facteurs d'accord pour Lu ₂ WO ₆ non dopé et dopé Tb.	61
Tableau 3-9 : Les résultats de paramètres de maille et les facteurs d'accord pour Lu ₂ WO ₆ dopé Tm.	62
Tableau 3-10 : Tableau de comparaison entre l'expérimental et la référence ainsi les modes vibrations correspondant.	66
Tableau 3-11 : L'indexation des pics du spectre Raman pour Lu ₂ WO ₆ non dopé et dopé Tm.	69
Tableau 3-12 : L'indexation des pics du spectre Raman pour Lu ₂ WO ₆ dopé Tb.	71

Introduction

Ça fait des années, on a vu que les gens font des études sur les matériaux tungstates, ils sont basés beaucoup plus sur les propriétés structurales, vibrationnelles, optiques. Tungstate est un excellent matériau d'hôte pour la luminescence et les lasers à l'état solide [1]. Les matériaux luminescents font aujourd'hui, partie intégrante de notre environnement journalier. On les trouve presque partout pour leurs applications à l'éclairage dans les tubes fluorescents ou à la visualisation des écrans de télévision, à celle des écrans des nouveaux calculateurs ainsi que des écrans des machines à traitement de texte ou bien encore en France au Minitel. Il n'existera bientôt plus une maison qui ne les utilise pas sous leur forme polycristalline que l'on appelle soit des luminophores, soit des phosphores [2]. En général, Le luminophore ou scintillateur à rayons X est un matériau qui émet des photons dans le spectre visible ou proche du visible lorsqu'il est stimulé par une énergie de radiation élevée. Dans la plupart des applications typiques, le rendement du scintillateur est conçu pour frapper les matériaux sensibles à la lumière afin de produire un signal de sortie électrique en direct par rapport à l'intensité du bombardement initial de rayons X ou de rayons gamma. Le besoin d'un détecteur à scintillation haute performance a ravivé l'intérêt pour les études de ce matériau luminescent avec plus d'un siècle d'histoire et d'optimisation de son scintillement. Les propriétés des matériaux deviennent un objectif prioritaire et recherche sur la luminescence [3] [4].

Il existe différentes familles de tungstates mais nous nous sommes intéressés seulement aux doubles tungstates (les tungstates binaires) et les oxo tungstates. Dans ce travail, on a choisi le matériau $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ pour la famille double tungstates avec dopage par l'élément trivalent Er (Erbium), et le matériau Lu_2WO_6 pour les oxo tungstates avec différents dopage par les ions trivalents Tb^{3+} (Terbium) et Tm^{3+} (Thulium).

Le travail réalisé a permis de synthétiser les composés doubles tungstates $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Er^{3+} et les composés oxo tungstates Lu_2WO_6 dopé Tb^{3+} et Tm^{3+} par réaction à l'état solide à haute température. Nous avons ensuite caractérisé leurs propriétés structurales et vibrationnelles par diffraction des rayons X et par la spectroscopie Raman.

Ce mémoire, se présente en trois chapitres :

Le premier chapitre représente la recherche bibliographique sur les tungstates généralement, et en particulier sur les doubles tungstates et les oxo tungstates. Dans ce même chapitre nous avons présenté la famille des lanthanides et ses propriétés.

En deuxième chapitre, nous avons présenté les méthodes d'élaborations de nos matériaux ainsi que les différents techniques d'analyse et de caractérisation (la diffraction des rayons X, spectroscopie Raman), ensuite nous avons exposé la procédure pour faire l'identification des phases par logiciel HighScore Plus et l'affinement de Rietveld par logiciel FULLPROF.

Le chapitre trois est consacré a interprété les résultats expérimentaux obtenues avec des discussions qui ont permis de faire l'interprétation.

Enfinement, nous avons terminés par une conclusion générale.

CHAPITRE 1 Généralités sur les tungstates

CHAPITRE 1

Généralités sur les tungstates

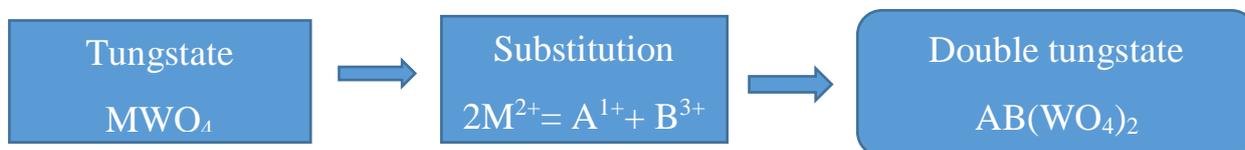
1.1 Les tungstates

Les tungstates constituent une famille très importante de matériaux inorganiques ayant de larges applications dans de nombreux domaines, tels que la photoluminescence, les applications micro-ondes, les fibres optiques, les matériaux scintillateurs, les capteurs d'humidité, la catalyse, la photocatalyse etc... Les tungstates sont considérés comme une source d'auto-

activation de la luminescence ; ils possèdent une grande stabilité chimique, un coefficient élevé d'absorption des rayons X et un rendement élevé de la luminescence. Ils sont divisés en plusieurs familles : les tungstates doubles ou binaires, les tri-tungstates etc....[5]. Dans ce mémoire, on s'intéresse au type tungstate double, et les oxo tungstates.

Les matériaux double tungstates sont des composés dérivant de la structure MWO_4 , où le cation $M^{2+} = Ca^{2+}, Fe^{2+}$, est substitué par deux ions, l'un alcalin et l'autre trivalent. Le composé $CaWO_4$ communément appelé scheelite est de structure quadratique, alors que le composé $FeWO_4$ est connu sous l'appellation Wolframite, et de structure cristalline monoclinique. La substitution des cations Ca^{2+} et Fe^{2+} par des cations A^+ et B^{3+} , mène à la formation de cristaux de formule générale $AB(WO_4)_2$ avec $A^+ = Li^+, Na^+$ ou K^+ , et $B^{3+} = Y, Bi, In, Al, Ag, La$ et les lanthanides ($Ce^{3+}-Lu^{3+}$), qu'on appelle les tungstates double.

On peut résumer la substitution du cation M^{2+} comme suit :[6]



L'étude de tungstates a été limitée aux deux familles répondant à la stœchiométrie : $AL(WO_4)_2$ et $L_2(WO_4)_3$, 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 a montré que dans le cas des nitrates et des carbonates une cohérence et un ordre sont observés dans l'évolution structurale et vibrationnelle de ceux deux familles [7]. 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 nitrates du point de vue de la nature des liaisons interatomiques, on peut alors envisager la possibilité de l'existence de corrélations similaires[8].

1.1.1 Les doubles tungstates

Depuis les années 1960, Klevtsov et Klevtsova ont largement étudié la structure cristalline des tungstates binaires du type $AB(WO_4)_2$ et ont classé ces tungstates en quatre familles type :[9]

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

Plus de 20 structures cristallines dérivent de ces familles. Ce polymorphisme de structure est associé à des modifications structurales dépendant de la température, et liées aux différents rayons des cations A^+ et B^{3+} .

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

Klevtsov et Klevtsova ont construit un « arbre généalogique » représentatif d'une partie de ces structures comme le montre la **figure 1-1**. Ces structures sont très proches les unes des autres bien qu'elles soient différentes[5].

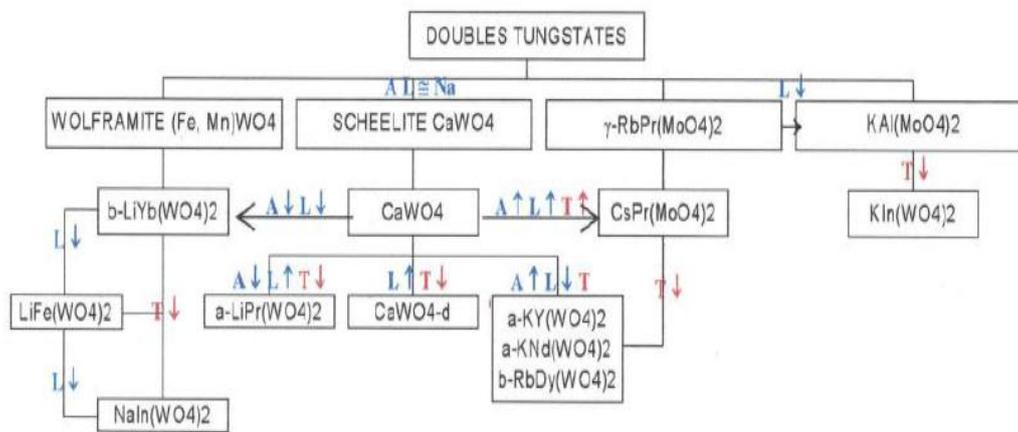


Figure 1-1: Relations entre les différentes familles structurales des tungstates doubles. A - ion alcalin ; L - ion trivalent ; T - température - ↑augmentation-↓diminution.

Klevtsov et Klevtsova ont construit aussi une représentation qui permet de donner une information sur la structure de doubles tungstates et molybdates (**Figure 1-2**).

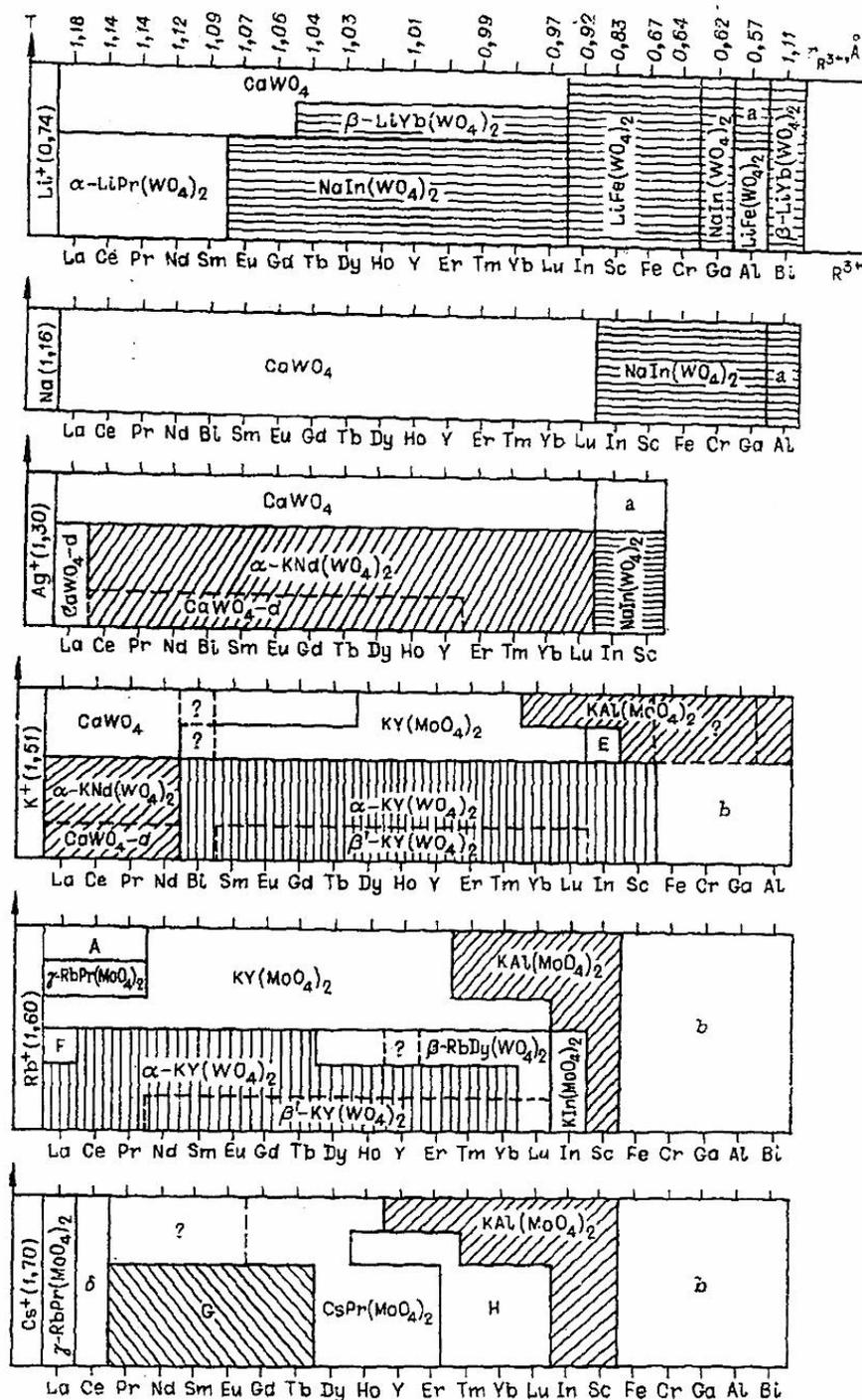


Figure 1-2 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates [7]

Dans ces quatre grandes familles types, la famille la plus représentée est la scheelite type CaWO_4 . Cette famille regroupe les composés à structure scheelite pure, le type scheelite distordue $\text{CaWO}_4\text{-d}$, les pseudo-scheelites monocliniques type $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$, $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$ et $\beta\text{-RbDy}(\text{WO}_4)_2$ et les composés iso structuraux de $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$.

Dans le cas des tungstates de type $AB(WO_4)_2$, deux cations de Ca^{2+} sont remplacés aléatoirement par un alcalin A^+ et par un cation trivalent B^{3+} (le tungstène étant toujours tétracoordiné). Cette substitution donne lieu aux composés $NaB(WO_4)_2$ dans tous les domaines de température où le rayon de B^{3+} est faible, et aux composés $Li(K)B(WO_4)_2$ à haute température dans le cas où le cation B^{3+} est de taille importante[5].

1.1.1.1 Les tungstates de type scheelite AWO_4

Les tungstates de formule générale AWO_4 , sont des semi-conducteurs constitués de cations alcalino-terreux de grand rayon atomique ($r_A > 0,77 \text{ \AA}$) $A = Ca, Sr, Ba$ et Pb . Ces tungstates présentent une structure de type scheelite $CaWO_4$ (**fig. 3**). Elle est caractérisée par un groupe d'espace quadratique $I4_1/a$ (C_{4h}^6).

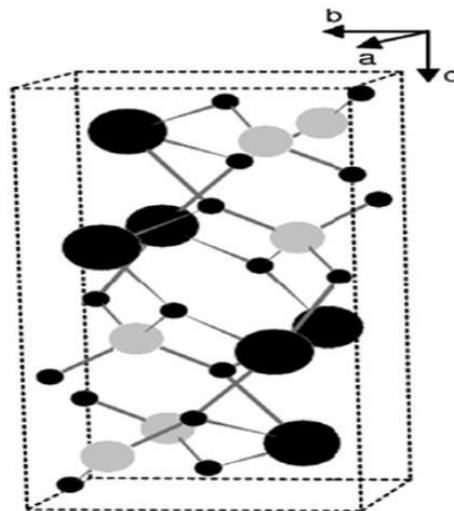


Figure 1-3: Structure cristalline des scheelites AWO_4 . Les atomes A sont représentés en noir et les atomes W sont en gris, et les petites sphères noires correspondent aux atomes d'O. Les liaisons A-O et W-O sont représentées [9].

1.1.1.2 Les tungstates doubles de type scheelite $AB(WO_4)_2$:

Les tungstates de formule $AB(WO_4)_2$ où A est un cation monovalent (typique Li-Cs) et B est un cation trivalent (comprenant les terres rares), impliquent un grand nombre de cations répartis à travers tout le tableau périodique (alcalins, alcalino-terreux, métaux, métaux de transition, lanthanides). À des températures proches de leur point de fusion, ces tungstates cristallisent généralement selon des structures de type scheelite $CaWO_4$ [11]. Parmi ces tungstates, les tungstates de terres rares font l'objet de nombreuses études en raison de leurs propriétés laser extraordinaires, intéressantes pour les dispositifs de sécurité des yeux, et de transmission

optique comme la fibre optique, le laser [12], l'éclairage LED[13], la sonde pour bio-imagerie [14] et les scintillateurs [15]. Ces tungstates sont constitués d'une matrice d'accueil des ions activateurs de lanthanides, ce qui est important pour la préparation de substances luminescentes de haute qualité. Ces composés peuvent avoir également des applications importantes dans le domaine de la catalyse, la photocatalyse et la détection de l'humidité[16].

1.1.1.3 Les tungstates de terres rares $ALn(WO_4)_2$ ($I4_1/a$) :

Les tungstates doubles de type scheelite $ALn(WO_4)_2$ correspondent aux tungstates suivants :

$LiLn(WO_4)_2$ ($Ln = Gd, La, Eu$), $NaLn(WO_4)_2$ ($Ln = Lu, Y, Gd, La, Ce, Eu$) et $KLn(WO_4)_2$, ($Ln = La, Eu$).

Le **tableau 1-1** présente les données cristallographiques affinées des différents composés $ALn(WO_4)_2$ ayant la structure scheelite. Comme on l'a déjà cité, $ALn(WO_4)_2$ cristallise selon la structure de type scheelite $CaWO_4$, où la substitution de Ca^{2+} par des ions monovalents A^+ ($A^+ = Li^+, Na^+, K^+$) et trivalents Ln^{3+} conduit à la formation de la phase $ALn(WO_4)_2$. Cette structure est constituée de tétraèdres $(WO_4)^{2-}$ isolés. Les atomes Ln et Na sont coordonnés à huit oxygènes et occupent les mêmes positions cristallographiques que celles de Ca avec une probabilité de 1/2.

Tableau 1-1 : Données cristallographiques affinées des exemples d' $ALn(WO_4)_2$ étudiés dans la littérature [16].

Composés	Groupe spatial	Paramètres de maille affinés			Beta (°)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
$LiGd(WO_4)_2$	Structure quadratique $I4_1/a$ (88)	5,1968	5,1968	11,2512	90
$LiLa(WO_4)_2$		5,3237	5,3237	11,5358	90
$NaLu(WO_4)_2$		5,1675	5,1675	11,1886	90
$NaY(WO_4)_2$		5,2067	5,2067	11,2814	90
$NaGd(WO_4)_2$		5,2468	5,2468	11,3819	90
$NaLa(WO_4)_2$		5,3595	5,3595	11,6648	90
$KLa(WO_4)_2$		5,445	5,445	12,1414	90

1.1.2 Les oxo tungstates :

Cette invention se rapporte au phosphore à rayons X, aux matériaux de scintillation et au phosphore de décharge de mercure à basse pression. En général, le phosphore à rayons X ou scintillateur est un matériau qui émet des photons dans le spectre visible ou proche du spectre visible lorsqu'il est stimulé par le rayonnement à haute énergie. Ainsi, ces matériaux sont d'excellents choix pour une utilisation comme détecteurs dans la physique des hautes énergies, les rayons X médicaux ou les équipements d'imagerie gamma et toutes sortes d'inspections de sécurité en utilisant des méthodes de transmission [17]. De nombreux scientifiques ont été attirés par ce domaine et un grand nombre de matériaux ont été trouvés. Dans la plupart des applications typiques, la sortie des matériaux scintillateurs est faite pour empiéter sur des matériaux photoélectriquement sensibles afin de produire un signal de sortie électrique en relation directe avec l'intensité du bombardement initial de rayons X ou gamma. La nécessité d'un détecteur de scintillation de haute performance a renouvelé l'intérêt pour les études de ce matériau luminescent avec plus d'un siècle d'histoire et d'optimisation de ses propriétés de scintillation devient un foyer principal de la recherche sur les matériaux et la luminescence [3], [4].

1.1.2.1 Détermination de la structure de Lu_2WO_6 :

La structure cristalline de Lu_2WO_6 a été déterminé à partir du raffinement de Rietveld des données de diffraction de poudre de rayon X. Il se cristallise dans le système monoclinique appartenant au groupe spatial P2/c (no.13) avec des paramètres de maille : $a = 7,5180(1) \text{ \AA}$, $b = 5,2675(1) \text{ \AA}$, $c = 11,2245(2) \text{ \AA}$, $\beta = 104,61(0)^\circ$, $V = 430,14(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Les indices R conventionnels obtenus sont $R_P = 0,090$, $R_{Wp} = 0.119$ et $R_B = 0.075$ [18]. **Figure 2-4**

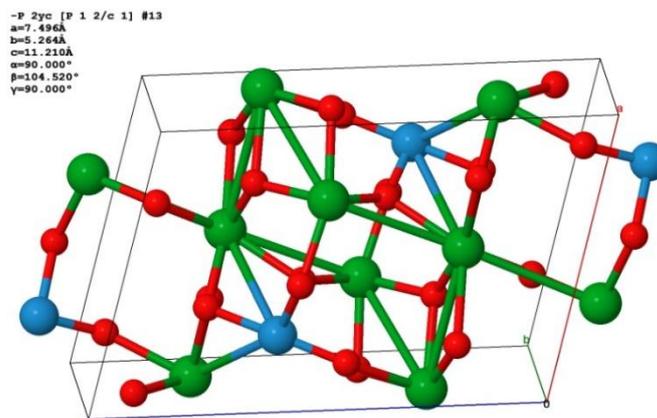


Figure 1-4 : Structure de Lu_2WO_6 (bleu : Lu , vert : W , rouge : O) [19].

Tableau 1-2 : Paramètres de collecte de données et de perfectionnement structurel de Lu₂W₆O₆ [20].

Composition chimique	Lu ₂ W ₆ O ₆
Groupe spatial	P2/c
Paramètres cellulaires	
<i>a</i> (Å)	7.5180
<i>b</i> (Å)	5.2675
<i>c</i> (Å)	11.2245
<i>B</i> (°)	104.61
<i>Z</i>	4
Volume (Å ³)	430.14
<i>D</i> _{Cal} (g/cm ³)	9.72446
<i>R</i> _P (%)	9.01
<i>R</i> _{Wp} (%)	11.9
<i>X</i> ²	2.6
<i>R</i> _B (%)	7.47
<i>R</i> _F (%)	10.3

Tableau 1-3 : Coordonnées atomiques et paramètres thermiques pour Lu₂W₆O₆ [20].

Atome	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> (Å) ²
W	0.28044	0.2545	0.38723	0.0189
Lu ₁	0	0.7387	0.25	0.0165
Lu ₂	0.5	0.6842	0.25	0.0166
Lu ₃	0.20084	0.1885	0.07840	0.0193
O ₁	0.372	0.129	0.5515	0.0151
O ₂	0.507	0.401	0.3933	0.0151
O ₃	0.155	0.523	0.4462	0.0151
O ₄	0.289	0,009	0.2635	0.0151
O ₅	0.080	0.010	0.3982	0.0151
O ₆	0.192	0.482	0.2158	0.0151

1.2 Les lanthanides :

Les Lanthanides sont des terres rares, du lanthane (*Z*=57) au lutécium (*Z*=71). Il existe deux types de configuration électroniques pour les lanthanides : [Xe] 4f^{*m*}6s² et [Xe] 4f^{*m*-1}d¹6s² où [Xe] est la configuration électronique du Xénon et *m* est un nombre entier de 1 à 14. L'yttrium (*Z* = 39) et le scandium (*Z* = 21) de configuration électronique (*n*-1) d¹ ns² sont considérés comme des terres rares : bien qu'ils n'aient pas d'électrons dans l'orbitale 4f, ils présentent toutefois des propriétés chimiques similaires à celles des lanthanides. Ces éléments ont une grande importance technologique dans le domaine de la catalyse, la métallurgie et aussi des matériaux optiques et magnétiques, importance justifiée par leurs excellentes propriétés

physiques et chimiques à l'état solide. L'état d'oxydation des lanthanides le plus favorisé en solution aqueuse est l'état d'oxydation +III ; la configuration électronique des ions trivalents des lanthanides est d'une grande importance [98]. Certains lanthanides sont stables dans leur état bivalent, c'est le cas du samarium, de l'euprimum, du thulium et de l'ytterbium, ou même dans leur état quadrivalent, c'est le cas du cérium, du praséodyme.

Les ions lanthanides Ln^{3+} peuvent former des liaisons chimiques avec la plupart des éléments non métalliques. Comme ce sont des acides durs, ils tendent à former des liaisons chimiques avec les atomes qui appartiennent au groupe basique.

1.2.1 Propriétés optiques des lanthanides :

Les ions lanthanides donnent lieu à trois types de transitions électroniques.

Entre deux niveaux au sein du même ion Ln^{3+} : [5]

- Les transitions *f-f*. Ces transitions sont assez étroites avec un coefficient d'absorption inférieur à $10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ce type de transitions rend les ions lanthanides candidats idéaux pour les sondes optiques.
- Les transitions *f-d*. Ces transitions sont permises, plus larges que les transitions *f-f*. Les transitions *4f-5d* ont des énergies élevées, et sont observées couramment dans les ions Ce^{3+} , Pr^{3+} et Tb^{3+} .

Entre l'ion et son ligand ou ion voisin :

- Les transitions de transfert de charge. Ce type de transition concerne le passage d'un électron O2p vers un niveau W5d dans le cas des tungstates, mais est moins répandu que les deux autres types de transition [20].

1.2.2 Propriétés catalytiques des lanthanides :

Les composés des lanthanides, présentent un intérêt potentiel considérable du point de vue de la catalyse hétérogène [21]. Les propriétés catalytiques des lanthanides proviennent principalement de leur acidité selon Lewis. L'addition des lanthanides aux catalyseurs des métaux de transition améliorent la performance et la stabilité de ces derniers [22]. Elle améliore aussi la sélectivité de ces catalyseurs envers les hydrocarbures et les gaz polluants. Les propriétés catalytiques des divers oxydes (MgO , MnO et Fe_3O_4) ont été caractérisées par l'hydrogénation des oléfines. Tous ces oxydes ont montré une activité catalytique négligeable

ou très faible. L'addition des lanthanides dans les mêmes conditions expérimentales a nettement amélioré leur activité catalytique. L'activité spécifique des oxydes « dopés » par les lanthanides est beaucoup plus élevée que celle observée pour chaque composant individuel [23].

L'interaction entre les lanthanides et les métaux de transition entraîne une modification de la taille et de la texture des surfaces des particules métalliques induites, et également une création de nouveaux sites de réaction à l'interface entre les particules métalliques et le polluant [22].

En résumé, les lanthanides possèdent des propriétés chimiques et physiques intéressantes qui leur donnent une importance technologique dans le domaine de la catalyse, de la métallurgie des matériaux optiques et magnétiques.

Le développement des réactifs de déblindage pour la spectroscopie RMN, des agents de contraste et luminescents pour l'imagerie et le diagnostic médical, des capteurs chimiques, ainsi que la recherche de nouveaux photocatalyseurs à base des terres rares, a cependant accru la nécessité de les incorporer avec d'autres éléments du tableau périodique, afin de trouver des matériaux constitués d'une matrice accueillant des ions activateurs de lanthanides. Les matériaux solides à base d'ions complexes de WO_4^{2-} sont actuellement largement étudiés dans ce sens. Les tungstates scheelite de terres rares de stœchiométrie $ALn(WO_4)_2$ répondent aux besoins de ce type de matériaux et sont bien connus pour leurs intéressantes propriétés optiques.

CHAPITRE 2 Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

CHAPITRE 2

Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

2.1 Techniques de caractérisation

2.1.1 Diffraction des rayons X

2.1.1.1 Identification de phases

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation couramment utilisée pour identifier les phases cristallines d'un matériau en poudre, en couche mince et en pastille. C'est une méthode d'analyse physico-chimique non destructive qui peut fournir aussi des informations sur la pureté des phases, la taille des cristallites, la position des atomes et les paramètres de maille d'un matériau. Chaque matériau a un diagramme de diffraction caractéristique ; il peut être identifié en le comparant à un diagramme de référence dans les bases de données internationales (JCPDS© Joint Committee For Powder Diffraction Standards et ICSD© Inorganic Crystal Structures Diffraction et la COD© Crystallography Open Database). Le principe de diffraction des rayons X est basé sur l'interaction d'un faisceau monochromatique de rayons X avec les atomes d'un réseau cristallin ordonné caractérisé par des distances réticulaires d_{hkl} . Les rayons diffusés qui satisfont à la condition de Bragg donnent lieu à des pics de diffraction (**Figure 2-1**).

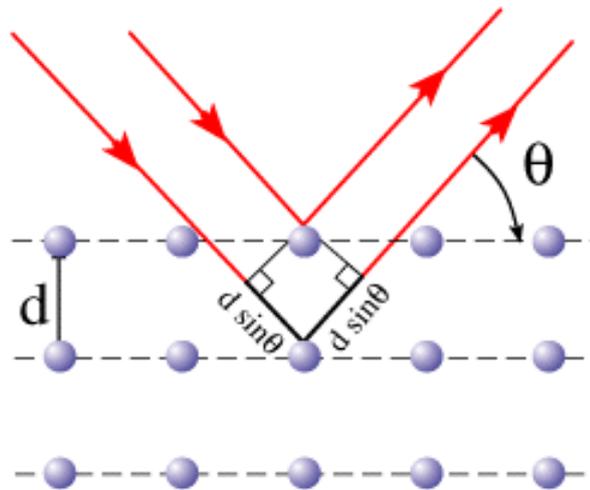


Figure 2-1 : Représentation du chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde λ selon le modèle de Bragg.

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

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

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

La loi de Bragg peut être décrite de manière vectorielle, utile lors d'études sur monocristal ou en diffraction d'électrons. Le vecteur $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ (avec les modules : $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$) est défini comme étant la différence entre les vecteurs impulsion \mathbf{k}_0 incident et \mathbf{k} émergent (λ étant la longueur d'onde du rayonnement incident). Il est relié aux vecteurs du réseau réciproque $\mathbf{r}_{hkl}^* = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$ où h , k et l sont les indices de Miller traditionnels, \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque, par la relation :

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k} = 2\pi \mathbf{r}_{hkl}^*$$

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

2.1.1.2 Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de rayons X type BRUKER PHASER D2. La source de rayons X est généralement une plaque de cuivre (ou chrome ou cobalt) appelée anticathode. Les rayonnements (K_α et K_β) sont produits par bombardement de l'anticathode par des électrons, eux-mêmes émis et accélérés par l'application d'une tension électrique entre la source d'électrons (filament de tungstène par exemple) et l'anticathode. Ces rayons X, avant d'atteindre l'échantillon, peuvent être traités par un monochromateur, ce qui a pour effet de ne conserver qu'une seule longueur d'onde du faisceau initial, au détriment de l'intensité du signal reçu par le détecteur. Lorsqu'ils arrivent sur l'échantillon, ils sont réfléchis et diffractés vers un détecteur. Cela permet d'obtenir un diffractogramme, qui est une fonction $I = f(2\theta)$, où I est l'intensité, et θ l'angle du faisceau incident avec l'échantillon. **Figure 2-2, Figure 2-3.**

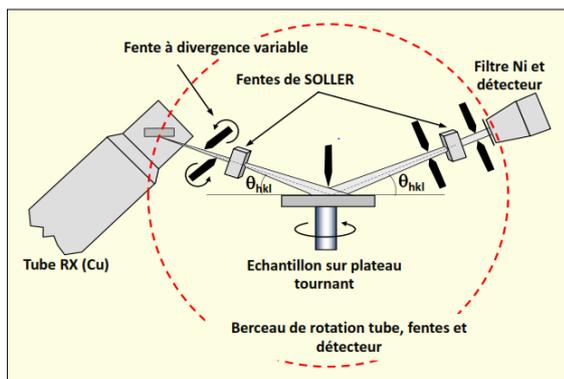


Figure 2-2 : Schéma de principe du diffractomètre

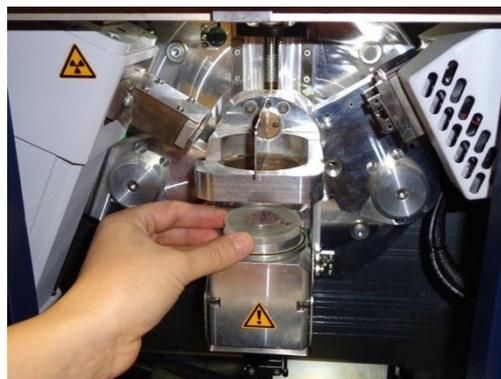


Figure 2-3: un diffractomètre BRUKERPHASER D2. de rayon x.

2.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui peut fournir rapidement des informations chimiques et structurales sur tous les matériaux. En utilisant cette technique, il est possible d'observer les différents modes vibrationnels, rotationnels et les modes à basse fréquence d'un système donné. Pour obtenir les données de la spectroscopie Raman, la diffusion inélastique de la lumière avec l'échantillon est effectuée en utilisant une source monochromatique de lumière, généralement un laser d'énergie $h\nu_0$. Les photons laser interagissent avec les vibrations moléculaires, ou d'autres phonons présents dans le système, entraînant la variation de leur énergie. Le changement dans l'énergie de ces photons donne des informations sur les modes de vibration dans le système, ces photons peuvent soit augmenter leur énergie, soit la diminuer, soit traverser le matériau sans interagir pour donner lieu à trois types de radiations : la raie Raman anti-Stokes, la moins intense ($E' = h\nu_0 + \Delta E$), la raie Raman Stokes la plus intense ($E'' = h\nu_0 - \Delta E$) **figure2-4**. Ces deux raies encadrent la raie de diffusion élastique de Rayleigh, de nombre d'onde ν , qui correspond au retour des photons au niveau électronique fondamental sans qu'ils interagissent avec le matériau.

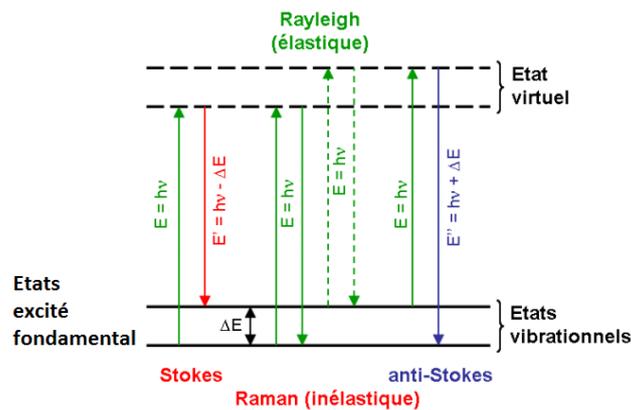


Figure 2-4 : Diagramme de relaxation de l'énergie photonique : diffusion élastique et inélastique, correspondant respectivement aux vibrations Rayleigh et Raman.

Pratiquement, le rayonnement électromagnétique du spot lumineux est recueilli avec une lentille et envoyé à travers un monochromateur. Le rayonnement élastique diffusé (diffusion Rayleigh) est filtré, tandis que le reste de la lumière collectée est dispersé sur un détecteur. Les bandes dans les spectres Raman enregistrés représentant les « empreintes digitales » caractéristiques du composé chimique.

2.2 Elaboration des matériaux

2.2.1 Outils de synthèse

La synthèse a besoin des différents outils pour élaborer nos matériaux, nous avons utilisé une balance de précision pour faire les pesées, un mortier en agate pour broyer les différentes poudres, des nacelles en alumine pour porter les produits mélangés, un four à moufle et un four tubulaire résistif pour faire réagir les produits et enfin une étuve à 300°C afin de sécher nos produits de base avant les pesées.

2.2.1.1 Mortier

Le choix du mortier, pour la préparation de la poudre est très important. En effet un mortier doit être fabriqué de bons matériaux, car l'ensemble mortier-pilon doit être assez dur pour écraser les poudres, et être cohésif, de sorte que les éléments chimiques du mortier ou du pilon n'entre pas dans le mélange avec les poudres écrasées. Donc à la fabrication des mortiers, nous choisissons des matériaux doux et non poreux qui n'absorbent pas ou n'emprisonnent pas la poudre à broyer et indécomposables. L'agate (**Figure 2-5**) satisfait tous ces conditions pour mélanger et broyer les réactifs.



Figure 2-5: Mortier et pilon en agate.

2.2.1.2 Nacelles

Les nacelles utilisées sont en alumine. Parfois on utilise des creusets en platine pour éviter toute attaque (contamination) par les produits de ses parois. Cependant les diffractogrammes des rayons X des poudres ont montrés que la bonne phase a été obtenue.

2.2.1.3 La balance

Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type Sartorius Basic à 3 décimales (1mg) pour les pesées **Figure 2-6**.

Les pesées sont effectuées en tarant d'abord la balance puis en effectuant une lecture en tenant compte de tous les chiffres de la précision de la balance.



Figure 2-6 : La balance de type Sartorius Basic.

2.2.1.4 Four tubulaire de type CARBOLITE

Le four utilisé est un four tubulaire résistif de marque CARBOLITE **Figure 2-7** est constitué de deux parties séparées :

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

La température maximale que le four peut atteindre est de 1500°C, le four équipé d'un régulateur de la gamme Eurotherm 3216 PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée), avec rampe simple à la consigne et un minuteur. Le régulateur PID permet d'effectuer jusqu'à 8 programmes successifs.



Figure 2-7 : Four tubulaire de marque CARBOLITE.

2.2.1.5 Le four à moufle de type CARBOLITE

Le four à moufle résistifs de type CARBOLITE a été utilisé, soit pour les synthèses soit pour faire des traitements thermiques. Qui fonctionne sous une tension à 380V, il comporte ; un affichage et une commande qui nous permettent de choisir une rampe de chauffage en C°/mn. Une température maximale de 1200C°, une capacité volumique de 23 litres, une porte ouvrante vers le haut permettant de garder la surface chauffée loin de l'opérateur, une uniformité thermique de $\pm 5C^\circ$ (dans la zone uniforme), un large choix de programmations et d'enregistrements de données sont disponible (**Figure 2-8**).



Figure 2-8 : Four à moufle de type CARBOLITE.

2.2.1.6 L'étuve

L'étuve utilisée est une étuve de type CARBOLITE PF 60 munie d'un régulateur Eurotherm 301 PID R38 et d'une ventilation forcée pour le contrôle de surchauffe **Figure 2-9**. La température maximale de cette étuve est de 300 C°. La convection forcée peut être utilisée pour un chauffage rapide et une excellente uniformité au sein de son enceinte.



Figure 2-9 : Etuve de type CARBOLITE PF 60.

2.2.2 Réalisation de la synthèse

Dans ce travail, toutes les opérations de préparations des échantillons ont été effectuées déjà dans laboratoire LASICOM.

2.2.2.1 Choix des produits de base

Nous avons élaboré tous nos composés à partir de produits de base de haute pureté. Ces produits se présentent sous forme de poudres dont les puretés et l'origine sont indiqués sur le tableau suivant :

Tableau 2-1 : puretés et origines des produits de base [4].

Produit	Origine	Pureté %
Na ₂ CO ₃	Cheminova	85.0
WO ₃	Ventron	99.7
Er ₂ O ₃	Aldrich	99.9
Lu ₂ O ₃	Rhodia	99.99
Tm ₂ O ₃	Aldrich	99.99
Eu ₂ O ₃	Fluka	99.99
Y ₂ O ₃	Biochem	99.999
Na ₂ CO ₃	Alpha Aesar	99.0

2.2.2.2 Procédé de synthèse

Les synthèses ont toutes été réalisées dans des fours à résistance tubulaires ou bien à moufle en atmosphères confinées et contrôlées. Les pesées sont effectuées sur une balance de type Sartorius Basic 1 mg ; les capsules de pesées sont en aluminium et sont systématiquement changées pour de nouvelles pesées et de nouveaux produits. Les poudres ainsi pesées sont mélangées dans un mortier en agate et sont finement broyées. Les mortiers et pilons en agate sont parfaitement adaptés aux procédés de broyage, concassage et mélanges dans les laboratoires.

Nous avons utilisé des creusets en alumine afin d'éviter toute réaction avec les produits au cours des élaborations de nos composés. Les creusets sont tarés à vide puis pesés avec les poudres. Cette opération est faite systématiquement avant chaque réaction ce qui nous permet, après obtention des composés de vérifier la conservation des masses conformément à la réaction établie. Nous pesons les creusets contenant les produits obtenus après réaction à l'état solide, ensuite, nous les comparons au poids d'avant réaction. Le calcul de la différence de poids nous confirme le bon déroulement de la synthèse des composés comme première étape dans le processus d'obtention de la bonne phase désirée.[6]

Nous avons fait un traitement thermique de composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ avec température 900°C pour 48h, et le composé Lu_2WO_6 avec température 900°C pour dizaine d'heures. Tous les opérations ont été faites avec une rampe de montée et de descente en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

● On a fait la synthèse de deux composés selon l'équation stœchiométrique suivante :

- [Composé \$\text{NaY}\(\text{WO}_4\)_2\$](#)

Sans dopage: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + 4 \text{WO}_3 \rightarrow 2 \text{NaY}(\text{WO}_4)_2 + \text{CO}_2$

Avec dopage (Erbium): $\text{Na}_2\text{CO}_3 + (1-x) \text{Y}_2\text{O}_3 + (x) \text{Er}_2\text{O}_3 + 4 \text{WO}_3 \rightarrow 2 \text{NaY}_{(1-x)}\text{Er}_{(x)}(\text{WO}_4)_2 + \text{CO}_2$

X=0.1%,0.5%, 1%,2.5%, 3%, 5%.

- [Composé \$\text{Lu}_2\text{WO}_6\$](#)

Sans dopage : $\text{Lu}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Lu}_2\text{WO}_6$

Avec dopage : $(1-x) \text{Lu}_2\text{O}_3 + (x) \text{A}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{Lu}_2(1-x)\text{A}_x\text{WO}_6$

A: Tb (Terbium); Tm (Thulium); X= 0.1%, 0.5%, 1%, 3%, 5%.

2.3 Méthodes

On représente dans cette partie deux méthodes pour faire l'étude structurales de nos composés, la première c'est l'identification de phase par logiciel « High Score Plus », et le deuxième c'est l'affinement des structures par la méthode de Rietveld, le calcul de Rietveld est fait par le logiciel « FullPROF ».

2.3.1 Identification des phases (High Score Plus)

La diffraction des poudres est la méthode de choix pour identifier qualitativement des échantillons cristallisés. Elle s'effectue en routine dans les laboratoires à l'aide de diffractomètres des rayons X. Les diffractogrammes de poudre sont caractérisés par une succession de pics plus ou moins discrets ; leur position varie en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Pour ces expériences de routine, le domaine angulaire (2θ) examiné est souvent compris entre 10° et 80° . En général, les pics aux très grands angles sont de très faible intensité et n'apportent pas d'informations supplémentaires pour l'identification des phases. La position des pics $2\theta(^\circ)$ ou $d(A^\circ)$ est directement liée du système cristallin et des paramètres de maille et les valeurs des intensités sont fonction de la structure (nature et mode d'empilement des atomes). Ces diagrammes de poudre constituent donc une empreinte unique, spécifique à la structure du composé étudié. Les différents matériaux cristallisés ont ainsi été répertoriés dans des bases de données maintenues par l'ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) regroupées dans les fichiers PDF (*Powder Diffraction File*) qui recensent plus de 100 000 diagrammes. Ces bases sont mises à jour chaque année et sont maintenant informatisées. Le plus souvent, ces fiches indiquent la liste des distances inter-réticulaires indexées et des renseignements tels que les paramètres de maille, le groupe spatial, l'origine du composé. L'identification des phases s'effectue très rapidement par superposition du diagramme expérimental avec celui contenu dans la base (**figure 2-10**). Cette opération permet de vérifier qualitativement la pureté de l'échantillon ou, dans le cas de mélange, de connaître les autres phases présentes. Cependant, il sera impossible de détecter des phases amorphes ou des impuretés à moins de 5 % environ. En cas de mélange, il peut être effectué des mesures des intensités des raies de diffraction afin de connaître quantitativement les proportions relatives de différentes phases. On procède souvent avec un étalon dont on compare les intensités avec celles des autres phases.

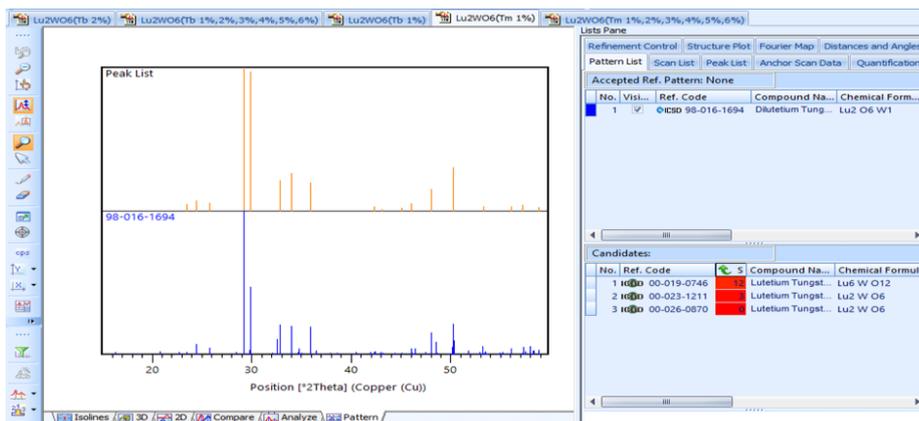


Figure 2-10 : Identification des phases par High Score Plus.

2.3.2 L'affinement des structures par la méthode de Rietveld (Fullprof)

2.3.2.1 La méthode de Rietveld

Cette méthode qui fut proposée par Rietveld [24] [25] constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction (ou des phases présentes dans le cas cristallin multi phases) est connue approximativement de nos jours, elle est un outil de base dans la résolution *ab initio* de structures cristallines.

Le caractère essentiel de la méthode est d'utiliser toutes les réflexions, même les informations négatives n'appartenant pas au pic de diffraction. L'algorithme de Rietveld ajuste le diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables :

- les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution de diffractomètre).
- les paramètres structuraux (les paramètres de la maille, position atomique et paramètres de déplacement comme la transparence et le décentrement de l'échantillon)
- les paramètres micro structuraux (taille et déformation des cristallites).

Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement :

- Les facteurs d'accord de profil

R-pattern :

$$R_p = \frac{\sum_N |y_{iobs} - y_{scale}|}{\sum_N y_{iobs}}$$

R-weighted patter :

$$R_{WP} = \left[\frac{\sum w_i [y_i - (1/c)y_{ci}]^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

Goodness of Fit :

$$G_{OF} = \left[\frac{\sum_N \omega_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{N - P + C} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Avec :

N : le nombre de points de la partie du diagramme affinée.

P : le nombre de paramètres ajustés.

C : le nombre des contraintes appliquées.

Yi_{obs} et **yi_{cal}** : sont les intensités observées et calculées au point $2\theta_i$.

Le facteur pondéré R_{wp} et le facteur GoF (*Goodness of Fit*) sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le résidu χ^2 qui est minimisé. La valeur théorique minimale de R_{wp} est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique R_{expo} ($= R_{WP} / GoF$).

- Les facteurs d'accord de structure :

R_{B} Bragg factor :

$$R_B = \frac{\sum_N |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum_N I_{obs}}$$

On utilise aussi le "R-structure factor" défini par :

R_{F} structures factor :

$$R_F = \frac{\sum_N \left| \frac{1}{I_{obs}^2} - \frac{1}{I_{calc}^2} \right|}{\sum_N \frac{1}{I_{obs}^2}}$$

Le R_B constitue probablement le meilleur critère pour juger la qualité de l'affinement. Par contre, la valeur R_{wp} est dominée par la fonction de profil et elle est peu sensible aux paramètres structuraux, il est donc préférable de l'utiliser pour juger le profil. Parmi les autres facteurs utilisés, on peut également mentionner :

$$\chi^2 = (R_{wp} / R_{exp})^2$$

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i [y_i - (1/c)y_{i,c}]^2}{(N - P + C)}$$

$$R_{expo} = R_{wp} / \sqrt{\chi^2} = \left[\frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Où N, P et C sont respectivement le nombre d'informations utilisées, le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

Le "Goodness-of-Fit" χ^2 devrait tendre vers l'unité pour un affinement réussi mais n'a plus aucun sens s'il est inférieur à 1. Dans la pratique sa valeur est beaucoup plus élevée.

On peut classer les facteurs d'accord en deux catégories :

- les facteurs de profil (R_p , R_{wp} , R_{exp} , et GoF) se définissent comme les critères les mieux adaptés pour juger de la qualité d'un affinement. D'un point de vue purement mathématique, le facteur pondéré, R_{wp} , est celui qui reflète le mieux l'avancement global d'un affinement puisqu'il fait intervenir à son numérateur la quantité minimisée χ^2 ; il sera en conséquence plus sensible à la fluctuation du fond continu. Il a pour forme limite, R_{exp} le facteur attendu en absence de Toutes les erreurs systématiques, pour N observateurs et P paramètres variables. GoF permet de vérifier si les écarts sont purement statistiques, il informe sur la présence d'erreurs systématiques induites par mauvais choix du modèle.

- les facteurs R_B et R_F sont utilisés pour juger de la qualité du modèle structural. Ils s'avèrent de ce fait les mieux adaptés pour comparer des affinements à partir d'origines différentes. En effet, les expressions ne prennent pas en compte la contribution du fond continu.

La méthode Rietveld est une technique d'affinement de structure et non une méthode de détermination de structure[26].

2.3.2.2 Le logiciel FULLPROF

Parmi les nombreux programmes d'affinement de profil de type Rietveld, il existe le logiciel FULLPROF (Rodrigues-Carjaval, 1990). Il permet de traiter des diagrammes de diffraction de poudre obtenus avec les rayons X ou des neutrons. Le code source de FULLPROF est écrit en Fortran 90. Pour faire fonctionner le programme, deux fichiers d'entrée sont au moins nécessaires.

L'un est le fichier de contrôle dans lequel l'utilisateur doit consigner toutes les données cristallographiques et instrumentales (fichier PCR). L'autre contient l'ensemble des intensités individuelles enregistrées (fichier.dat). Ce fichier est optionnel si on souhaite simuler un diagramme donné dans des conditions de mesure définies[26].

Le programme FULLPROF le plus largement utilisé et celui de Wiles et Young [27]. Plusieurs versions de celui-ci existent et sont offertes gratuitement, elles permettent de faire l'analyse de données obtenues par rayons X ou par neutrons et permettent de traiter plusieurs phases simultanément. Le programme FULLPROF que nous avons utilisé est un programme récent offre désormais la possibilité d'ajuster le profil de raie d'un diagramme de diffraction sans connaissance la structure. Pour assurer le succès de l'affinement, il est impératif que les paramètres de profil tels que le fond continu, les dimensions de la maille élémentaire et les coefficients U, V, W de la relation de Cagliotti[28] soient correctement initialisées. Le principe a été introduit par Pawley [29].

La figure suivante montre la fenêtre de FULLPROF avec les différentes entrées possibles :



WinPlotr: on peut tracer le spectre analysé et faire plusieurs opérations (Background, search peaks....) 

DICVOL04 : est un programme pour l'indexation d'un diagramme de poudre. 

FULLPROF STUDIO : logiciels de dessin. 

ED PCR : pour faire la création de PCR. 

a) Présentation du fichier fichier.dat :

Ce fichier contient des données délivré par la technique de diffraction des rayons x. Pour un format très universel, remplacer toutes les lignes d'en-tête par une première ligne unique-chiffres séparés par des espaces :

2θ (min).....step.....2θ (max)

La **Figure 2-21** suivante représente le fichier .Dat :

```

01 - Bloc-notes
Fichier Edition Format Affichage Aide
10.000 0.0205 70.0044
1805
1834
1860
1864
1803
1856
1836
1852
1803
    
```

Figure 2-11 : un fichier en format .dat.

b) Présentation du fichier .PCR :

Le fichier .PCR s'écrit en Fortran 90, il contient des données expérimentales et des informations de plusieurs paramètres pour faire l'affinement de Rietveld. Ce fichier est nécessaire pour démarrer l'affinement et il faut le créer pour chaque nouvel affinement. Dans l'écriture suivante, nous présentons un modèle de fichier PCR qu'ont fait ultérieurement :

```

COMM 01
! Current global Chi2 (Bragg contr.b.) = 17.95
! Files => DAT-file: 01.dat; PCR-file: 01
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
! 0 5 1 54 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1
!
! Npr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
! 0 0 1 0 1 0 4 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolazr 2nd-muR -> Patt# 1
! 1.540600 1.544390 -0.50000 35.0000 8.0000 0.9100 0.0000 0.00 0.0000 0.0000
!
! INCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
! 20 0.30 0.65 0.65 0.35 0.65 10.0000 0.020500 70.0044 0.000 0.000
!
! 2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
!
! 10.7790 1813.5746 121.00
! 11.6400 1772.6952 131.00
! 12.4395 1813.7087 141.00
! 14.2435 1745.7792 151.00
! 15.4735 1646.0288 161.00
! 16.6420 1536.6200 171.00
! 17.7080 1427.1001 181.00
! 18.0360 1440.8610 191.00
! 19.9220 1161.7379 201.00
! 21.0700 992.0485 211.00
! 21.5620 973.2966 221.00
! 22.2795 948.0064 231.00
! 23.8990 1005.5526 241.00
! 24.9855 887.3932 251.00
! 26.2155 897.8881 261.00
! 27.3635 859.4792 271.00
! 27.8760 1191.1293 281.00
! 29.8850 1240.3530 291.00
! 30.9305 852.2487 301.00
! 31.1765 893.5570 311.00
! 33.1035 746.6219 321.00
! 33.4315 923.3527 331.00
! 35.4815 714.8950 341.00
! 36.6090 606.1148 351.00
! 37.7570 573.7154 361.00
! 37.8185 527.8248 371.00
! 38.9460 686.5941 381.00
! 41.0985 605.8555 391.00
! 42.1030 595.4520 401.00
! 42.9435 581.5728 411.00
! 44.1735 618.8471 421.00
! 44.5835 604.2020 431.00
! 46.4285 732.6799 441.00
! 46.7360 948.0049 451.00
! 48.6630 940.9855 461.00
! 48.9090 932.3721 471.00
! 50.9385 713.6166 481.00
! 51.6765 607.7683 491.00
! 52.6605 624.1227 501.00
! 53.9725 792.1339 511.00
! 55.4895 894.5405 521.00
! 55.7970 894.4561 531.00
! 57.3960 920.6077 541.00
! 57.8060 1221.2620 551.00
! 59.3640 1111.6937 561.00
! 61.0860 787.5256 571.00
! 62.0905 662.4735 581.00
! 63.1565 641.9477 591.00
! 63.5665 614.8467 601.00
! 64.4890 670.0129 611.00
! 65.8010 678.1909 621.00
! 67.4410 629.4275 631.00
! 68.8760 645.6129 641.00
! 69.0195 657.3369 651.00
!
!
! 66 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE -> Patt# 1
! -0.01812 111.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.93
!
! phase1
!
! Nsk Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt lrf lay Str Furth ATZ Nvk Npr More
! 0 0 0.0 0.0 1.0 2 2 0 0 0 0.000 0 5 0
!
! I41/a <-Space group symbol
!
! Profile Parameters for Pattern# 1
! Scale Shape1 Bw Str1 Str2 Str3 Strain-Model
! 0.10000E-02 0.92197 0.45026 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
! 0.00000 61.000 661.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSz Size-Model
! 0.001539 0.005391 0.001260 0.002698 0.000000 0.000000 0.000000 0
! 41.000 51.000 31.000 101.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
! 5.203023 5.203023 11.267485 90.000000 90.000000 90.000000 0.000000
! 11.00000 11.00000 21.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
! 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Additional U,V,W parameters for Lambda2
! 0.001087 0.005051 0.001632 <- U2,V2,W2 for lambda(2)
! 81.000000 91.000000 71.000000
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
! 10.000 70.004 1

```

Figure 2-12 : Un fichier PCR.

CHAPITRE 3

Résultats et discussions

CHAPITRE 3

Résultats et discussions

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons des résultats expérimentaux ainsi qu'aux discussions relatives aux propriétés structurales, vibrationnelles pour les composés $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ et Lu_2WO_6 .

On a dopé le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ avec l'Erbium (Er) par différentes concentration ($x=0.1\%, 0.5\%, 1\%, 2.5\%, 3\%, 5\%$), et le composé Lu_2WO_6 avec l'Europium (Eu), Terbium et Thulium par différentes concentration ($x=0.1\%, 0.5\%, 1\%, 3\%, 5\%$).

La caractérisation des échantillons élaborés se fait par l'identification des phases pour laquelle deux méthodes sont possible, la comparaison avec les fiches JCPDS, ou par l'utilisation du programme High Score Plus. Ce programme permet de calculer les positions atomiques, les paramètres de maille et le groupe d'espace du composé.

Les paramètres cristallins ont été calculés à partir des diffractogrammes de rayons X, en utilisant le programme d'analyse Rietveld, ce dernier permet par affinement par la technique moindres carrés chacun des points du diagramme calculé à ceux du diagramme expérimental.

Ce programme permet d'affiner les diffractogrammes expérimentaux, et les modéliser dans une base des données, afin d'afficher les nouveaux paramètres structuraux correspondants à nos matériaux.

3.2 Le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

3.2.1 Caractérisation structurale par DRX

La diffraction des rayons X a donné les spectres de la **Figure 3-1** pour le composé non dopé, et la **Figure (3-2 ; 3-3)** le composé est dopé aux concentrations : 0.1%, 0.5%, 1%, 2.5%, 3%, 5%.

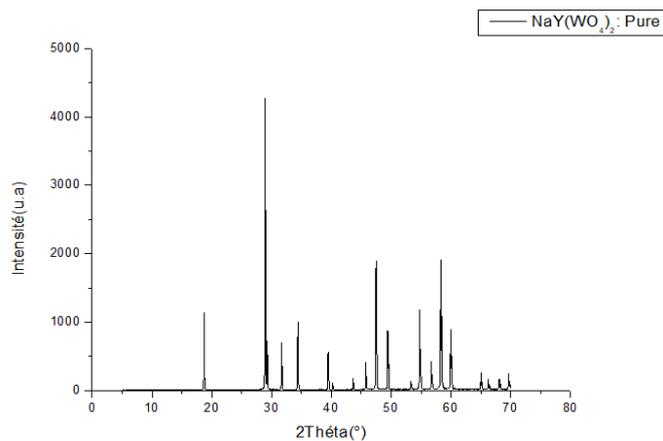


Figure 3-1 : Diffractogramme de rayons X de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé.

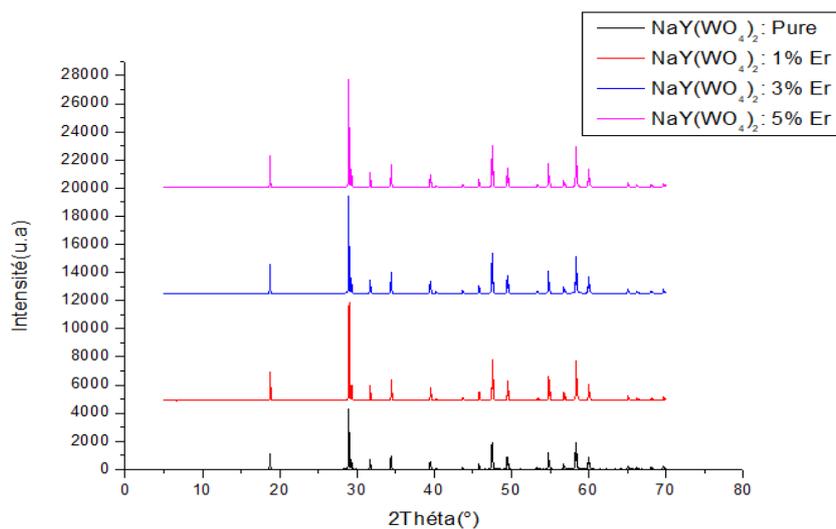


Figure 3-2 : Diffractogramme de rayons X de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ pour (pure, 1%Er, 3%Er, 5%Er).

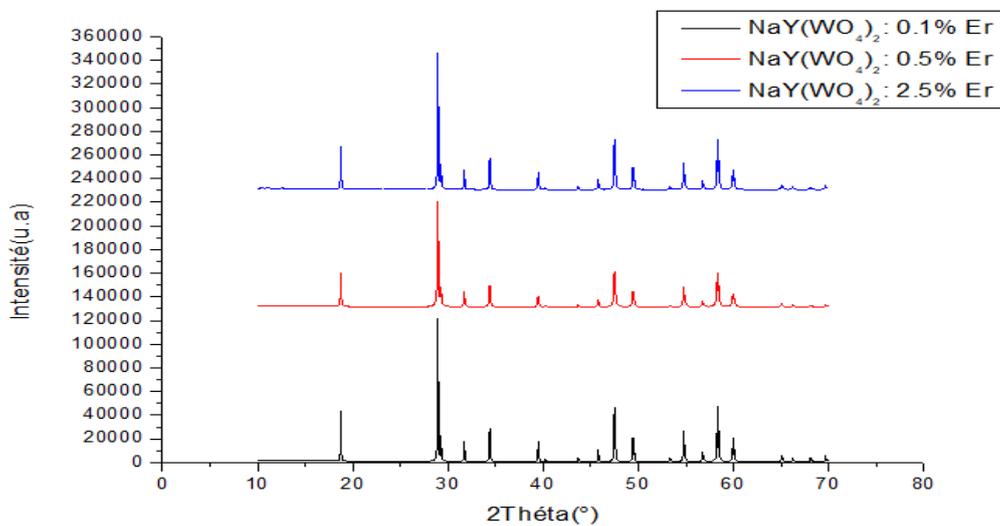


Figure 3-3 : Diffractogramme de rayons X de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ pour (0.1%Er, 0.5%Er, 2.5%Er).

3.2.1.1 Analyse les spectres DRX

L'analyse a consisté à faire la comparaison du diffractogramme obtenu pour les matériaux synthétisés avec ceux de la banque de données PDF-2 en utilisant le logiciel X'pert Highscore ceci pour l'indentification de phases.

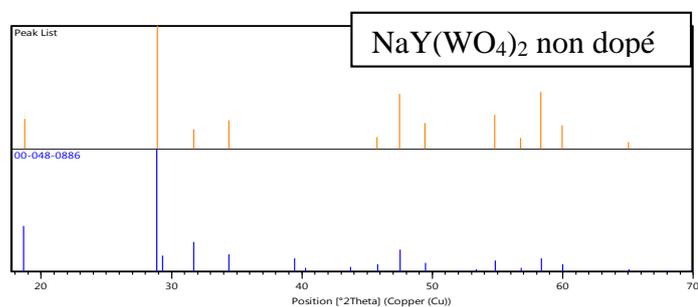


Figure 3-4 : Diffractogramme des rayons X de composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ (pure) est comparé avec la fiche 00-048-0886.

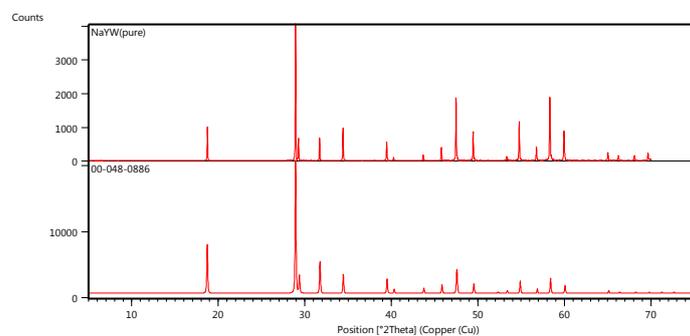


Figure 3-5 : Diffractogramme de rayons X de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé est comparé avec la fiche de données en 2D.

D'après les **figures (3-4 ; 3-5)** on peut dire que on a une phase presque le même qu'elle a donné par la base de donnée 00-048-0886. Nous sommes manqués quelques pics sur la **Figure 3-4**.

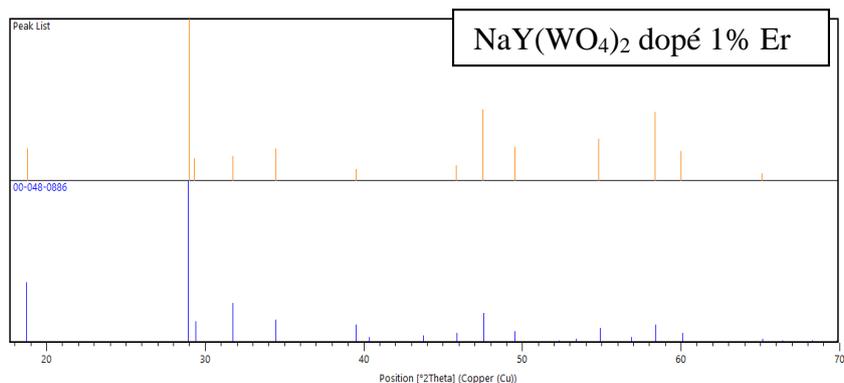


Figure 3-6 : Diffractogramme des rayons X de composé NaY(WO₄)₂ dopé 1% Er est comparé avec la fiche 00-048-0886

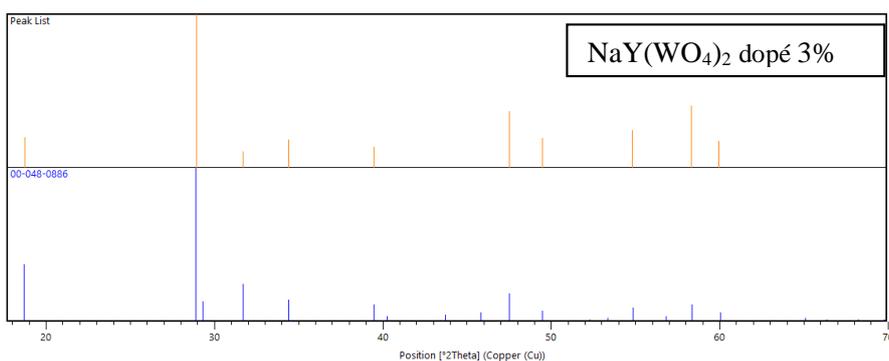


Figure 3-7 : Diffractogramme des rayons X de composé NaY(WO₄)₂ dopé 3% Er est comparé avec la fiche 00-048-0886.

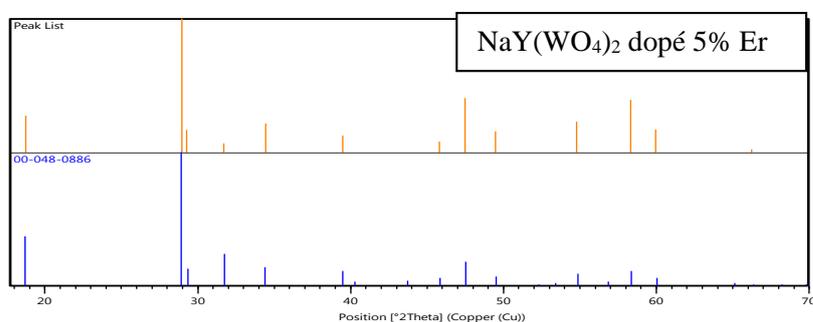


Figure 3-8 : Diffractogramme des rayons X de composé NaY(WO₄)₂ dopé 5% Er est comparé avec la fiche 00-048-0886.

Ces identifications, nous permettent de dire qu'on a une structure tétragonal avec groupe d'espace I4₁/a et a=b= 5.2050 (Å), c= 11.2510 (Å). (**Tableau 3-1**)

Tableau 3-1 : paramètres cristallographiques [30].

Chemical formula	NaYW₂O₈
Crystal system	Tetragonal
Space group	I4₁/a
Space group number	88
a (Å)	5.2050
b (Å)	5.2050
c (Å)	11.2510
Alpha (°)	90.0000
Beta (°)	90.0000
Gamma (°)	90.0000
Calculated density (g/cm ³)	6.62
Measured density (g/cm ³)	6.51
Volume of cell (10 ⁶ pm ³)	304.81
Z	2

La **figure 3-9** suivante présente la structure de NaY(WO₄)₂ :

```
-I 4ad [I 41/a:2] #88
a=5.210Å
b=5.210Å
c=11.270Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=90.000°
```

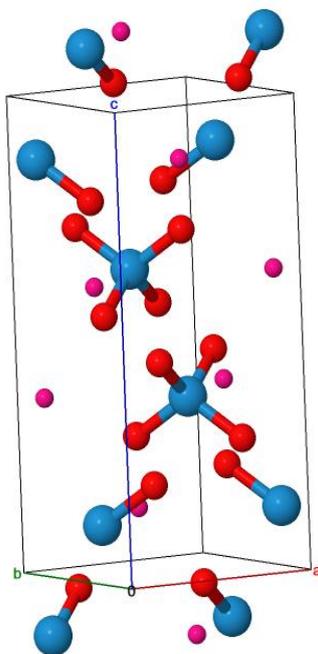


Figure 3-9 : La maille conventionnelle de composé NaY(WO₄)₂ avec Z=2 [19].

Ces informations qu'on obtenu déjà dans le **tableau 3-1**, elles sont les même qui se trouvent dans les travaux précédents [31].

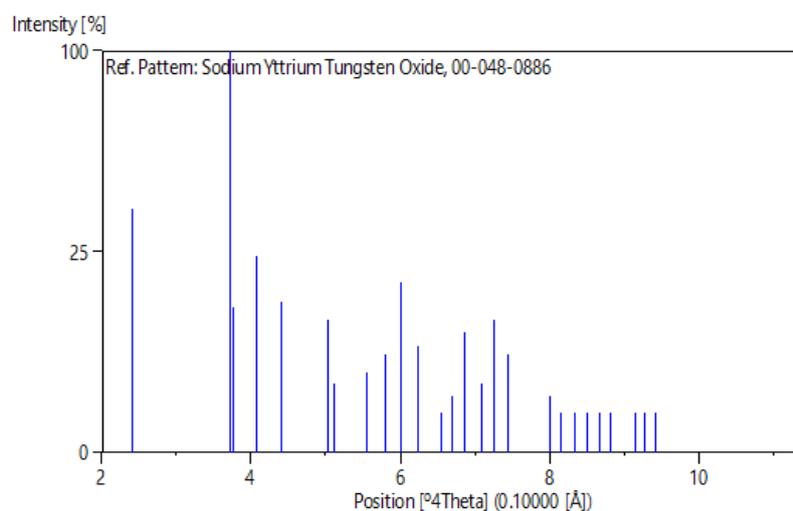


Figure 3-10 : Diffractogramme de rayons X de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ fourni par la fiche 00-048-0886 [30].

Tableau 3-2 : La liste des pics a donné par la base de données [30].

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [°]	I [%]
1	1	0	1	4.734	1.21	37
2	1	1	2	3.084	1.858	100
3	1	0	3	3.038	1.886	13.0
4	0	0	4	2.816	2.035	24
5	2	0	0	2.602	2.202	14
6	2	1	1	2.279	2.514	11
7	1	1	4	2.235	2.564	3
8	1	0	5	2.067	2.772	4
9	2	1	3	1.977	2.898	6
10	2	0	4	1.91	3	18
11	2	2	0	1.839	3.116	7
12	2	2	2	1.747	3.28	1
13	3	0	1	1.714	3.343	2
14	1	1	6	1.671	3.429	9
15	2	1	5	1.618	3.542	3
16	3	1	2	1.579	3.629	11
17	2	2	4	1.539	3.724	6
18	3	2	1	1.431	4.005	2
19	0	0	8	1.407	4.073	1
20	3	0	5	1.373	4.174	1
21	3	2	3	1.346	4.258	1
22	2	1	7	1.322	4.335	1

23	4	0	0	1.3	4.408	1
24	4	1	1	1.253	4.574	1
25	2	0	8	1.237	4.633	1
26	1	0	9	1.216	4.713	1

La figure 3-10 et le tableau 3-2 ont donné par la fiche 00-048-0886.

3.2.2 L'affinement de Rietveld par FULLPROF

Le programme Fullprof a été utilisé pour confirmer la structure. La fonction pseudo-Voigt a été utilisée pour l'approximation des profils de diffraction. Les paramètres instrumentaux et structuraux affinés étaient les suivants : décalages du zéro, facteurs d'échelle, paramètres de fond, paramètres de réseau, paramètres de largeur à mi-hauteur (U, V et W) définissant la fonction de Caglioti.

Nous avons fait plusieurs essais pour arriver à une valeur très basse de χ^2 .

Nous présentons dessous les résultats qu'ont obtenus par le calcul de FULLPROF pour le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé et dopé Erbium(Er) avec $x=0.1\%, 0.5\%, 1\%, 2.5\%, 3\%, 5\%$.

Pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé :

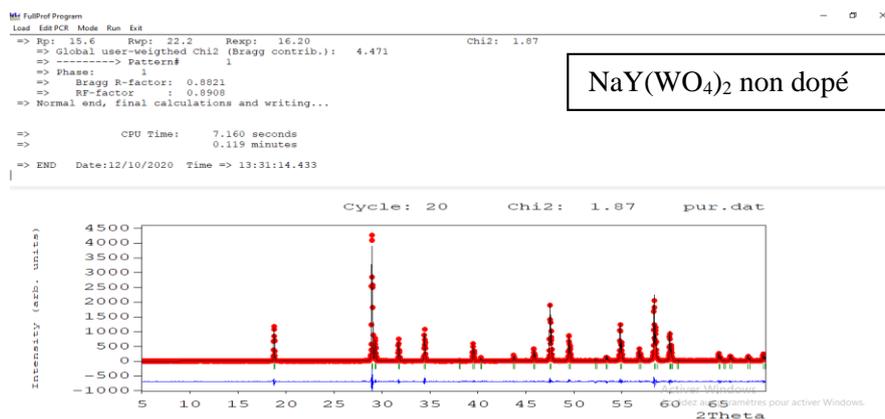


Figure 3-11 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé.

Pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Er :

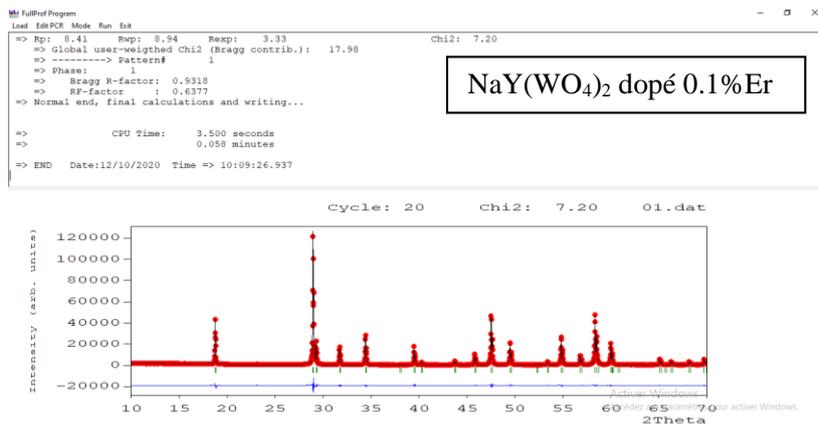


Figure 3-12 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour NaY(WO₄)₂ dopé 0.1%Er.

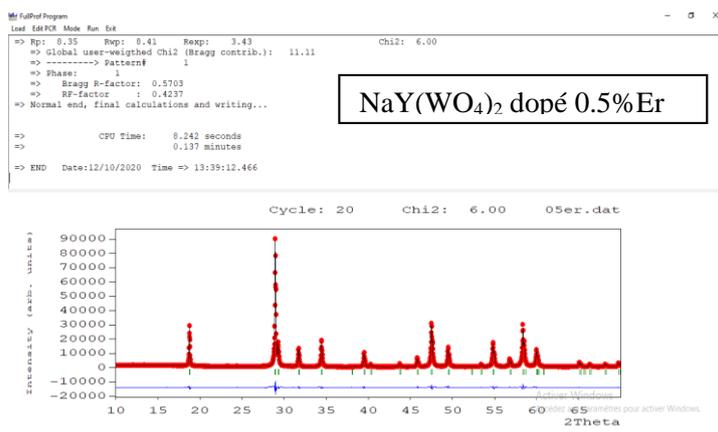


Figure 3-13 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour NaY(WO₄)₂ dopé 0.5%Er.

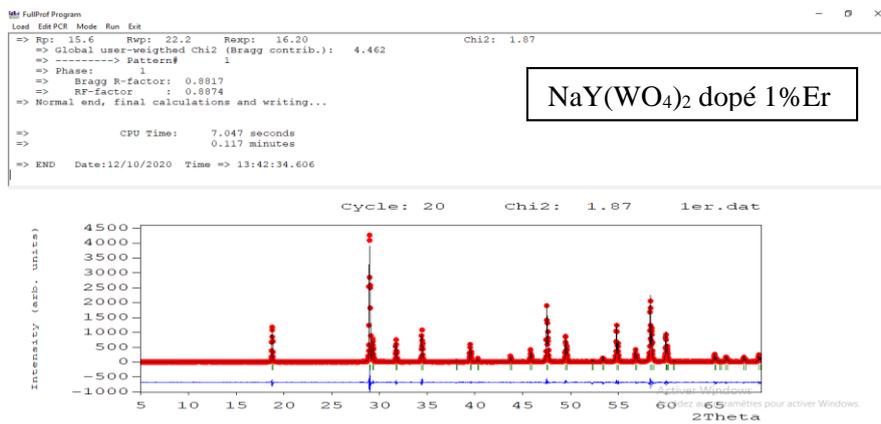


Figure 3-14 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour NaY(WO₄)₂ dopé 1%Er.

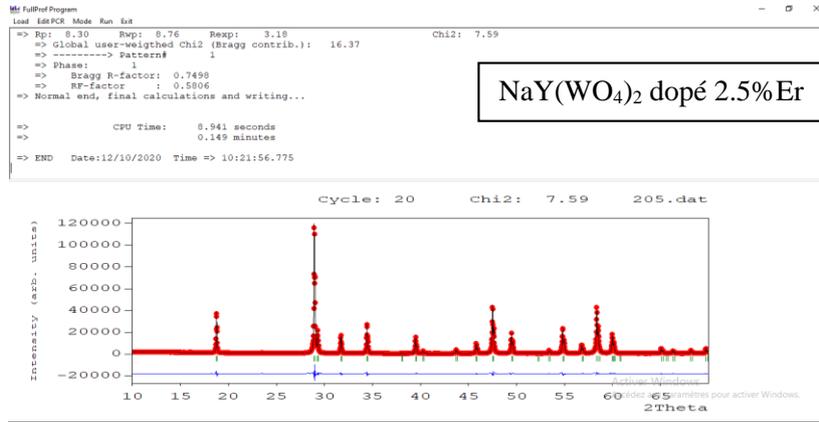


Figure 3-15 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour NaY(WO₄)₂ dopé 2.5%Er.

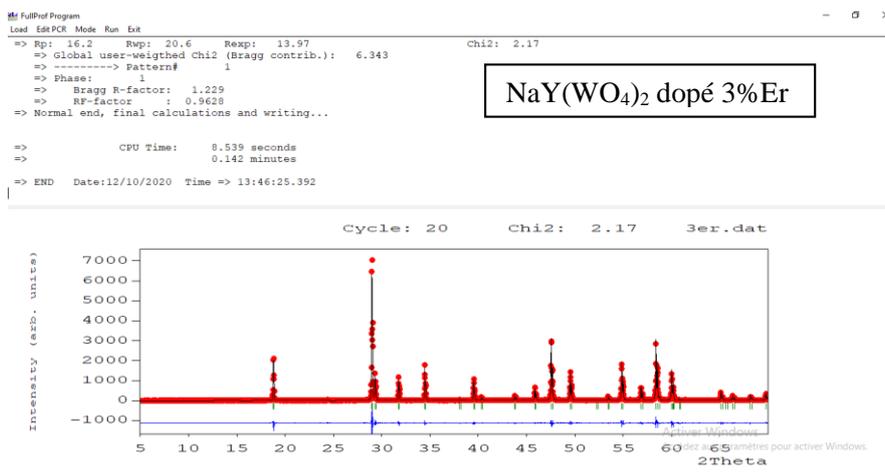


Figure 3-16 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour NaY(WO₄)₂ dopé 3%Er.

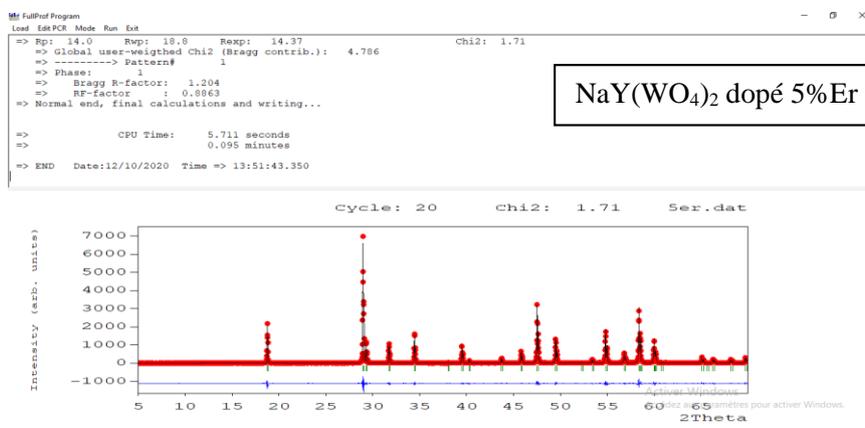


Figure 3-17 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour NaY(WO₄)₂ dopé 5%Er.

On va regrouper les résultats obtenus par un tableau suivant :

Tableau 3-3 : Les résultats de paramètres de maille et les facteurs d'accord de NaY(WO₄)₂ pour différents concentrations de dopage

	Non dopé	0.1%Er	0.5%Er	1%Er	2.5%Er	3%Er	5%Er
a=b (A°)	5.204005	5.203025	5.203167	5.204005	5.203337	5.202976	5.202592
c (A°)	11.267742	11.267487	11.267247	11.267740	11.268900	11.268941	11.268176
R _B (%)	0.8821	0.9377	0.3196	0.8823	0.7498	1.229	1.204
R _F (%)	0.8908	0.7206	0.3116	0.8882	0.5806	0.9628	0.8863
R _P (%)	15.6	8.41	8.35	15.6	8.30	16.2	14.0
R _{wp} (%)	22.2	8.94	8.41	22.2	8.76	20.6	18.8
R _{exp} (%)	16.20	3.33	3.43	16.5220	3.18	13.97	14.73
χ ² (%)	1.87	7.20	6.00	1.87	7.59	2.17	1.71

Les figures de 3-11 jusqu'à 3-17 précédentes, nous voyons que les spectres observés (noir) et les spectres calculés (rouge) sont presque les mêmes, car le logiciel Fullprof a tracé les mêmes pics qu'il existait dans les spectres observés.

Les résultats dans le **tableau 3-3** sont très encourageants puisque la valeur de chi² (χ²) est inférieure de 10 (parce que la meilleure valeur est à 1 jusqu'à 10) et nous avons arrivés jusqu'à 1.71, concernant les facteurs d'accord ils sont aussi basses et acceptables, ne dépassent pas 23%.

Nous prenons en considération que les cas de x=0.1%,0.5%,2.5% Er n'ont fait pas au même appareil que les autres, c'est pour ça nous voyons des résultats décalés.

Pour résumer à ce stade de l'affinement, nous avons deux choses nécessaires pour dire qu'elle y a une bonne structure correspondant à la référence, ce sont la valeur de chi²(χ²) qu'il doit être inférieur à 10 et la ligne bleu qu'est affiché dessous(**figures :3-11_3-17**) doit être aussi linéaire et non pas perturbé. Nous avons constaté que de notre cas les valeurs de chi² (χ²) sont inférieures de 10, et la ligne bleu de tous les dopages sont presque linéaire (on prend en considération quelques décalage). Finalement, après les résultats trouvés, nous avons pu dire que notre composé NaY(WO₄)₂ est de structure tétragonale avec a=b=5.2050 (A°) ; c=11.2510 (A°) et le groupe de symétrie I4₁/a.

Dans les figures suivantes (3-18,3-19,3-20) on va présenter l'évolution des paramètres de maille affinée ainsi le volume en fonction de concentration de dopage :

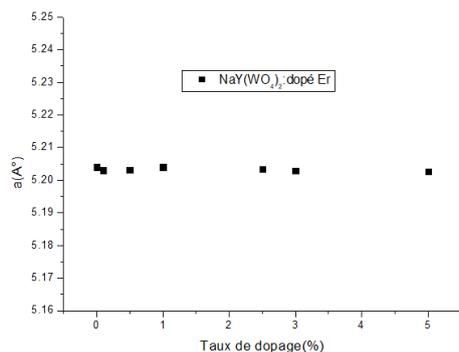


Figure 3-18 : Evolution du paramètre de maille "a" en fonction du dopage.

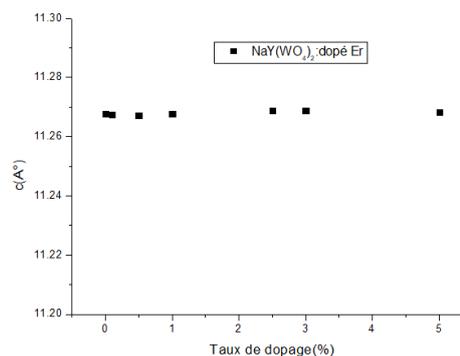


Figure 3-19 : Evolution du paramètre de maille "c" en fonction du dopage.

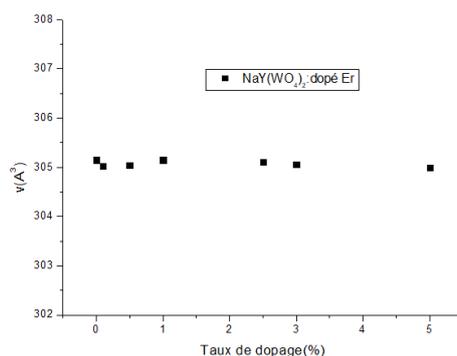


Figure 3-20 : Evolution du volume de maille en fonction du dopage.

Cette évolution des paramètres de maille et le volume est presque constant pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé Er, en raison du rayon ionique de Y^{+3} est plus proche que de Er.

On donne le rayon ionique de Y^{+3} , Er^{+3} suivant la coordinance (CN)[32] :

(CN=6, $R_{\text{Y}^{+3}}=0.9 \text{ \AA}$; $R_{\text{Er}^{+3}}=0.89 \text{ \AA}$)(CN=7, $R_{\text{Y}^{+3}}=0.96 \text{ \AA}$; $R_{\text{Er}^{+3}}=0.945 \text{ \AA}$)(CN=8, $R_{\text{Y}^{+3}}=1.019 \text{ \AA}$; $R_{\text{Er}^{+3}}=1.004 \text{ \AA}$)(CN=9, $R_{\text{Y}^{+3}}=1.075 \text{ \AA}$; $R_{\text{Er}^{+3}}=1.062 \text{ \AA}$).

3.3 Le composé Lu_2WO_6

3.2.3 Caractérisation structurale par DRX

La diffraction des rayons X a donné les spectres de la **Figure 3-21** pour le composé non dopé, et la **Figure 3-22** le composé est dopé avec Terbium(Tb) aux concentrations : 0.1%, 0.5%, 1%,3%,5% et la **Figure 3-23** avec Thulium(Tm) aux mêmes pourcentages de (Tb).

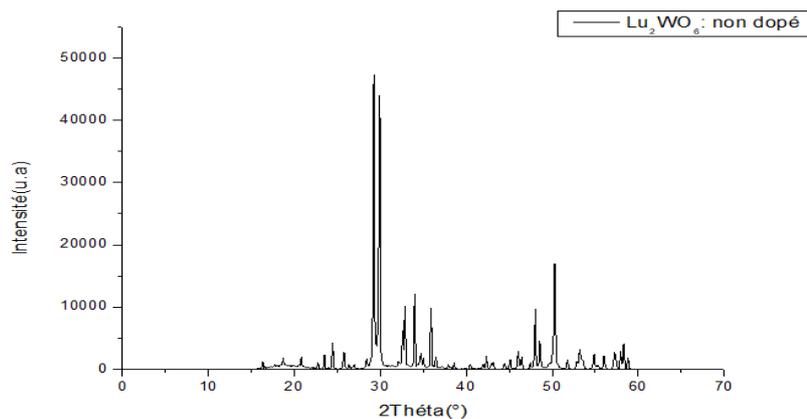


Figure 3-21 : Diffractogramme des rayons X de Lu_2WO_6 (non dopé).

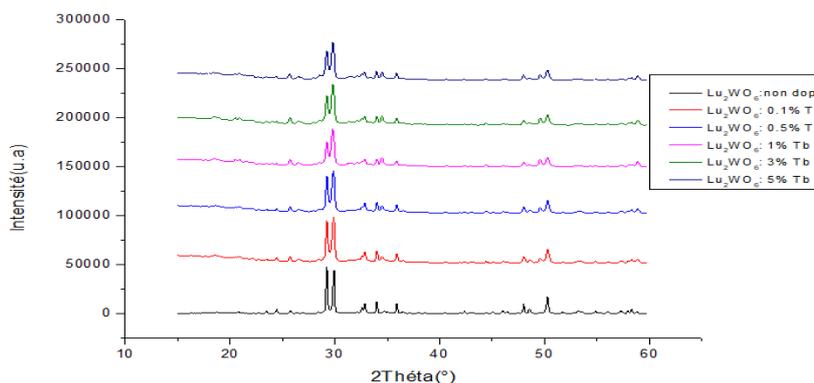


Figure 3-22 : Diffractogramme des rayons X de Lu_2WO_6 dopé Tb.

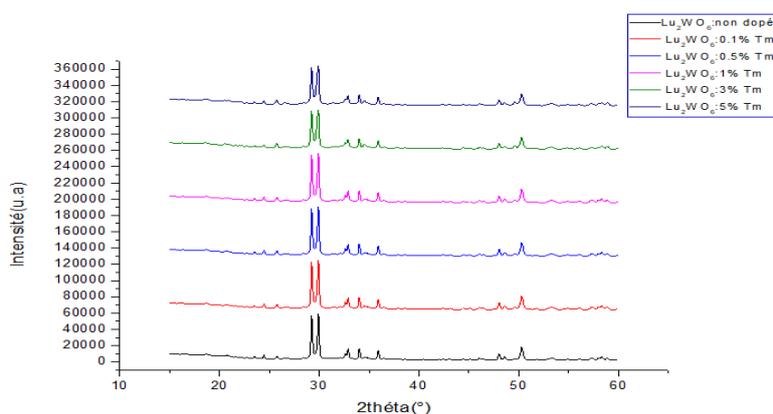


Figure 3-23 : Diffractogramme des rayons X de Lu_2WO_6 dopé Tm.

3.2.3.1 Analyse des spectres DRX

Nous avons fait la comparaison du diffractogramme obtenu pour les matériaux synthétisés avec ceux de la banque de données PDF-2(**Figure 3-24**)

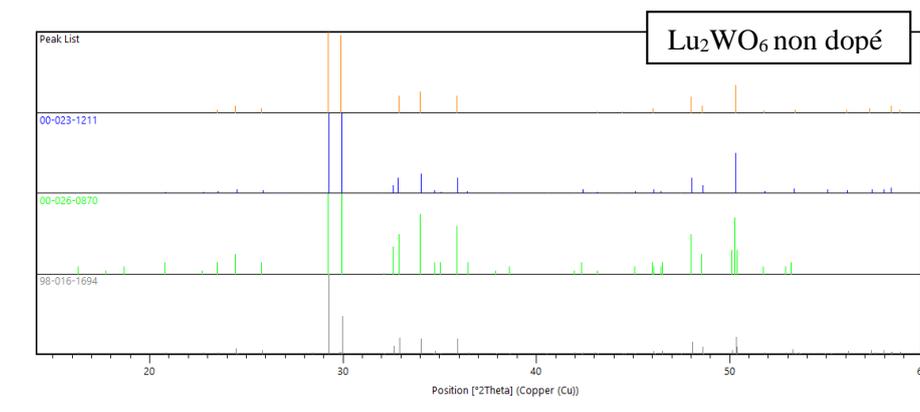


Figure 3-24 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu₂WO₆ (non dopé) est comparé avec la fiche de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

Nous avons comparés avec trois fiches 00-023-1211 et 00-026-0870 et 98-016-1694 .La première est structure monoclinique avec de groupe de symétrie P21/m (a=10.90 ; b=15.79 ;c=10.0 ;β=91.87) et la deuxième est structure monoclinique avec (a=11.2250 ;b=5.2690,c=7.5230 ;β=104.64), la troisième est aussi monoclinique avec groupe de symétrie P12/c1 (a=7.5180 ;5.2680 ;c=11.2250 ;β=104.61).Nous voyons que la fiche 00-023-1211 est plus proche à diffractogramme de rayon de Lu₂WO₆ (non dopé), les pics sont presque les même sauf il manque quelques pics.

Nous avons fait aussi l'analyse des spectres DRX de concentrations (0.1%, 0.5%, 1%,3%,5%) avec Terbium(Tb), Thulium(Tm) et on a obtenu les figures suivantes :

Pour Lu₂WO₆ dopé Tb :

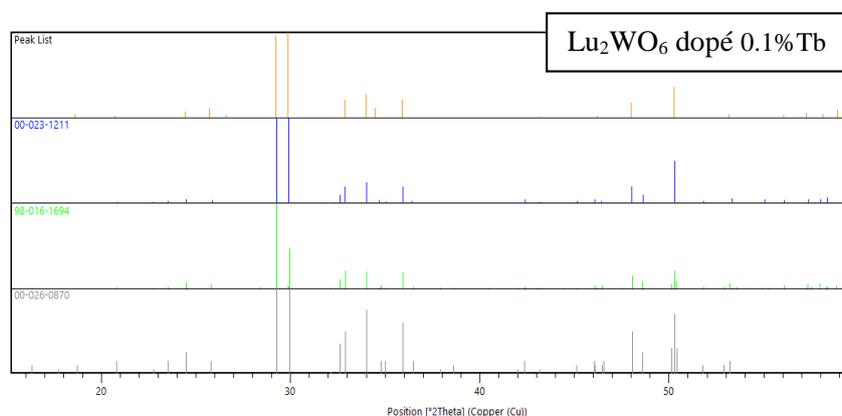


Figure 3-25 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu₂WO₆ dopé 0.1%Tb est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

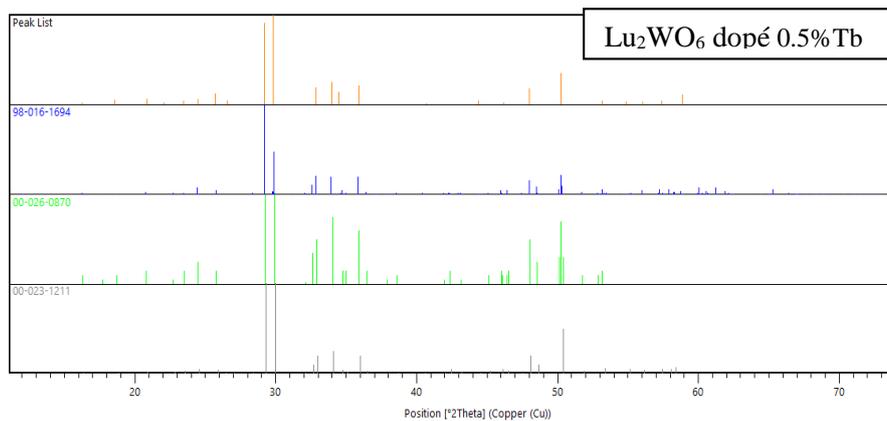


Figure 3-26 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu_2WO_6 dopé 0.5%Tb est comparé avec les fiches de données de X^{pert} Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

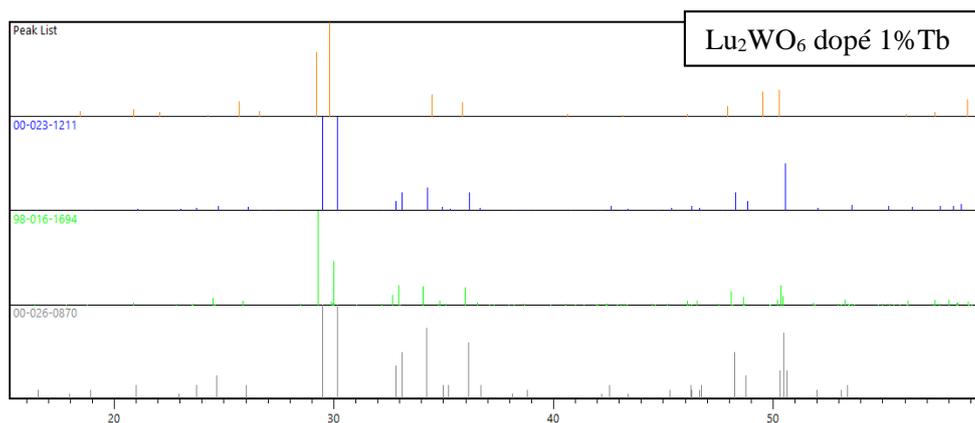


Figure 3-27 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu_2WO_6 dopé 1%Tb est comparé avec les fiches de données de X^{pert} Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

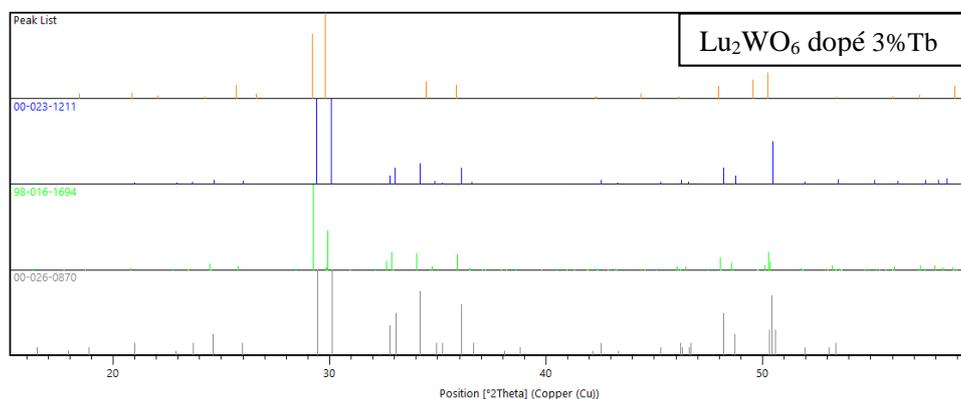


Figure 3-28 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu_2WO_6 dopé 3%Tb est comparé avec les fiches de données de X^{pert} Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

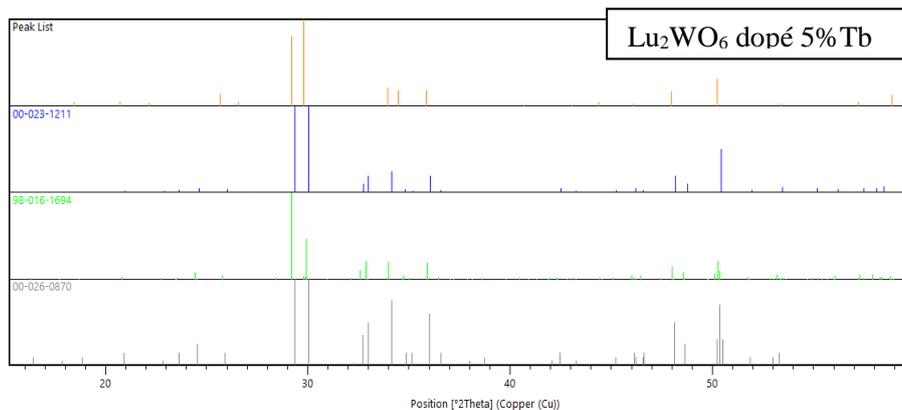


Figure 3-29 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu_2WO_6 dopé 5% Tb est comparé avec les fiches de données de X³pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

Dans les figures précédentes, nous avons comparés avec trois fiches comme Lu_2WO_6 non dopé.

Nous présentons dans le tableau suivant le pourcentage de présence de chaque fiche :

Tableau 3-4 : Le pourcentage de présence des trois fiches.

	00-023-1211 (P21/m)	00-026-0870 (P2/c)	98-016-1694 (P12/c1)
Non dopé	78%	61%	71%
0.1% Tb	71%	63%	67%
0.5% Tb	48%	59%	66%
1% Tb	52%	29%	42%
3% Tb	48%	31%	45%
5% tb	48%	39%	45%

On remarque que le composé Lu_2WO_6 dopé Tb, la phase dominante est celle qui présente le groupe d'espace P21/m (fiche : 00-023-1211) sauf le cas de 0.5% Tb. D'après le **tableau 3-4**, on peut affirmer qu'on a structure comme sur la fiche 00-023-1211. Cette structure est monoclinique avec groupe d'espace $P2_1/m$ et a (Å)= 10.90, b (Å)= 15.79, c (Å)= 10.00 (**Tableau 3-5**)

Tableau 3-5 : Paramètres cristallographiques.

Chemical formula	Lu_2WO_6
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/m$

Space group number	11
a (Å)	10.9000
b (Å)	15.7900
c (Å)	10.0000
Alpha (°)	90.0000
Beta (°)	91.8700
Gamma (°)	90.0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³)	1720.19

D'après la fiche de données, nous avons donné l'indexation des pics dans le tableau suivant :

Tableau 3-6 : L'indexation des pics par la fiche de données [32].

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [°]	I [%]
1	2	0	0	5.44	1.053	1
2	1	3	0	4.73	1.211	1
3	1	3	1	4.26	1.345	2
4	1	2	2	3.9	1.469	2
5	2	3	0	3.78	1.516	3
6	3	0	0	3.63	1.578	5
7	-3	0	1	3.44	1.666	4
8	-3	1	1	3.37	1.7	1
9	3	2	0	3.3	1.736	1
10	-1	1	3	3.15	1.819	1
11	-2	3	2	3.05	1.879	100
12	-3	0	2	2.984	1.92	100
13	-3	2	2	2.791	2.053	1
14	-1	3	3	2.743	2.089	10
15	4	0	0	2.723	2.104	20
16	0	6	0	2.632	2.177	25
17	1	5	2	2.582	2.219	4
18	1	6	0	2.558	2.24	2
19	-3	0	3	2.497	2.295	20
20	-3	1	3	2.464	2.325	3
21	-4	3	1	2.367	2.421	1
22	-3	5	1	2.33	2.459	1
23	2	1	4	2.222	2.579	1
24	4	3	2	2.152	2.663	1
25	-2	5	3	2.13	2.69	5
26	-2	3	4	2.106	2.721	1
27	2	5	3	2.095	2.735	2
28	-1	6	3	2.036	2.814	1
29	4	2	3	2.007	2.855	3
30	3	2	4	1.968	2.912	5
31	1	0	5	1.954	2.933	3

32	5	2	2	1.914	2.994	1
33	3	3	4	1.892	3.029	20
34	-4	0	4	1.871	3.063	10
35	0	6	4	1.812	3.162	50
36	-4	3	4	1.763	3.25	3
37	6	3	0	1.716	3.339	6
38	0	0	6	1.667	3.438	5
39	1	0	6	1.638	3.498	4
40	1	2	6	1.605	3.57	5
41	-2	9	2	1.589	3.606	5
42	3	9	0	1.58	3.627	7

Les pics précédents ont représentés dans la figure suivant, elle a fourni aussi par la fiche de données.

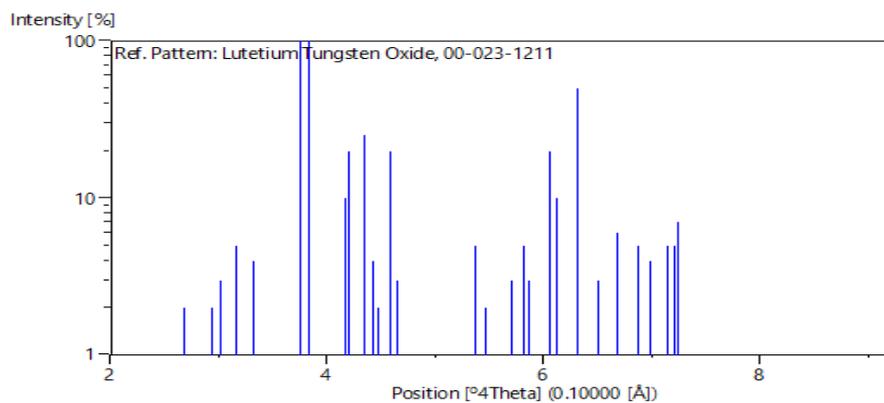


Figure 3-30 : Diffractogramme de rayons X de Lu₂WO₆ fourni par la fiche 00-023-1211.

Pour Lu₂WO₆ dopé Tm :

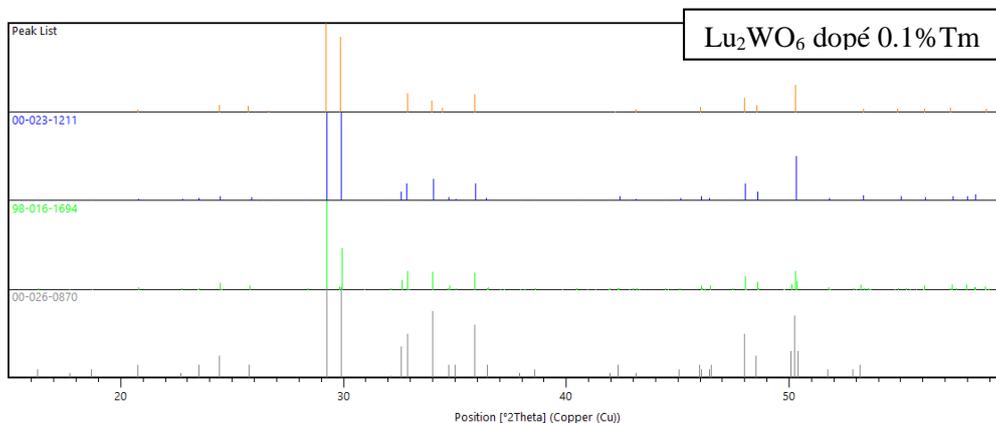


Figure 3-31 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu₂WO₆ dopé 0.1%Tm est comparé avec les fiches de données de X³pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

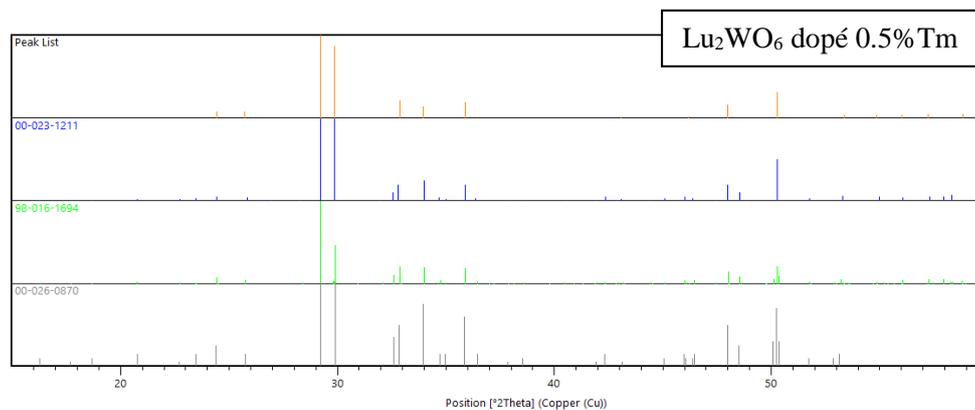


Figure 3-32 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu₂WO₆ dopé 0.5%Tm est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

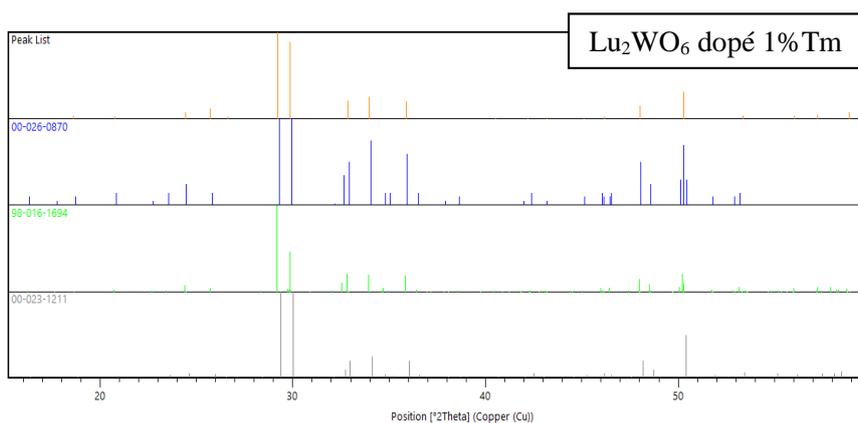


Figure 3-33 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu₂WO₆ dopé 1%Tm est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

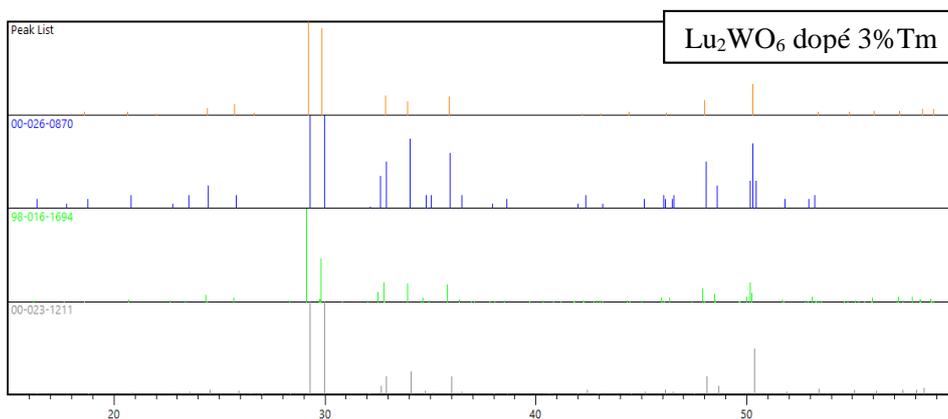


Figure 3-34 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu₂WO₆ dopé 3%Tm est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

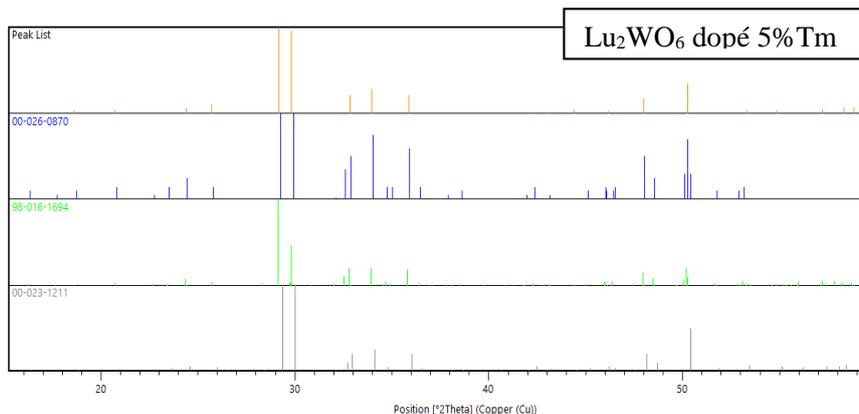


Figure 3-35 : Diffractogramme de rayons X de composé Lu_2WO_6 dopé 5%Tm est comparé avec les fiches de données de X'pert Highscore (00-023-1211 :P21/m ; 00-026-0870 :P2/c ; 98-016-1694 :P12/c1).

Nous présentons dans le tableau suivant le pourcentage de présence de chaque fiche :

Tableau 3-7 : Le pourcentage de présence des trois fiches.

	00-023-1211 (P21/m)	00-026-0870 (P2/c)	98-016-1694 (P12/c1)
0.1% Tm	73%	54%	66%
0.5% Tm	75%	50%	70%
1% Tm	52%	57%	54%
3% Tm	41%	54%	54%
5% Tm	51%	54%	54%

On remarque que le composé Lu_2WO_6 dopé 0.1% Tm et 0.5% Tm, la phase dominante est celle qui présente le groupe d'espace P21/m (fiche 00-023-1211) tandis que pour un 1% de Tm, la phase majoritaire est celle P2/c (fiche 00-026-0870), au-delà de cette valeur de dopage 3% Tm et 5% Tm les deux phases P2/c et P12/c1 sont majoritaires.

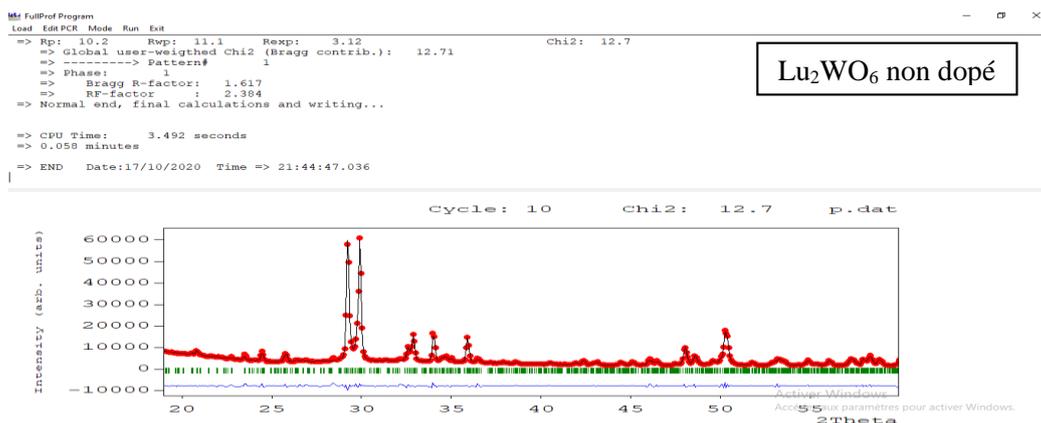
Finalement on peut dire que le groupe de symétrie n'est pas le même pour tous les concentrations, 0.1% et 0.5% appartient à P21/m et les restes appartient à P12/c1 ou P2/c.

3.2.4 L'affinement de Rietveld par FULLPROF

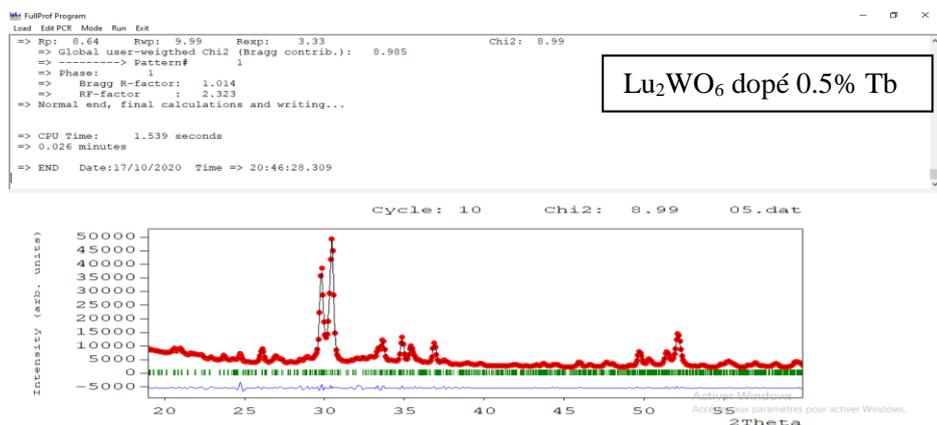
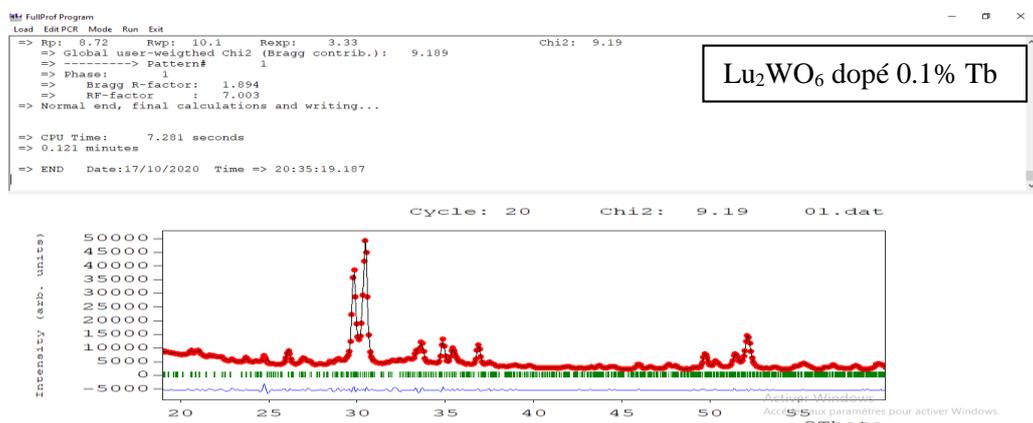
L'affinement de la structure a conduit à l'ajustement les paramètres suivants : décalages du zéro, facteurs d'échelle, paramètres de fond, paramètres de réseau, paramètres de largeur à mi-hauteur (U, V et W) définissant la fonction de Caglioti.

Nous présentons dessous les résultats qu'ont obtenus par le calcul de FULLPROF pour le composé Lu_2WO_6 non dopé et dopé Terbium(Tb) et Thulium (Tm) avec X=0.1%,0.5%,1%,2.5%,3%,5%.

Pour Lu_2WO_6 non dopé :



Pour Lu_2WO_6 dopé Tb :



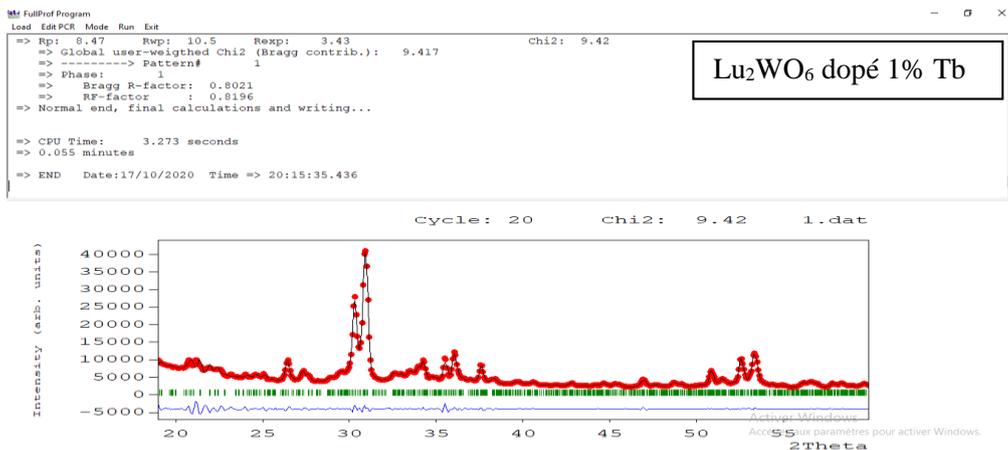


Figure 3-39 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu₂WO₆ dopé 1% Tb.

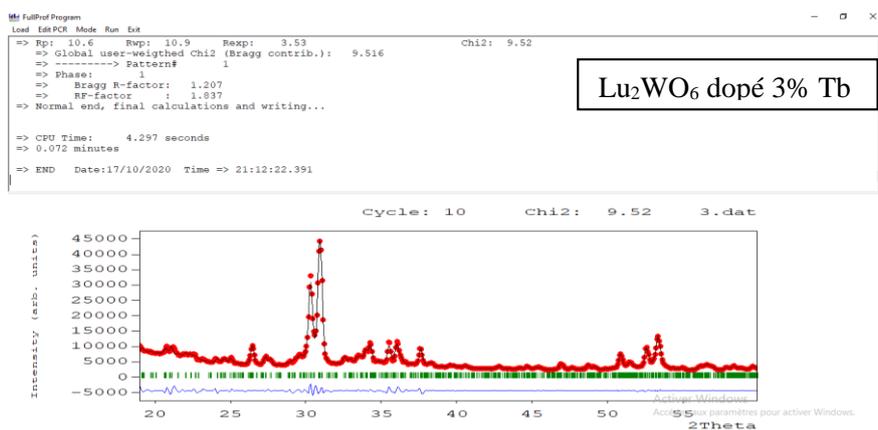


Figure 3-40 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu₂WO₆ dopé 3% Tb.

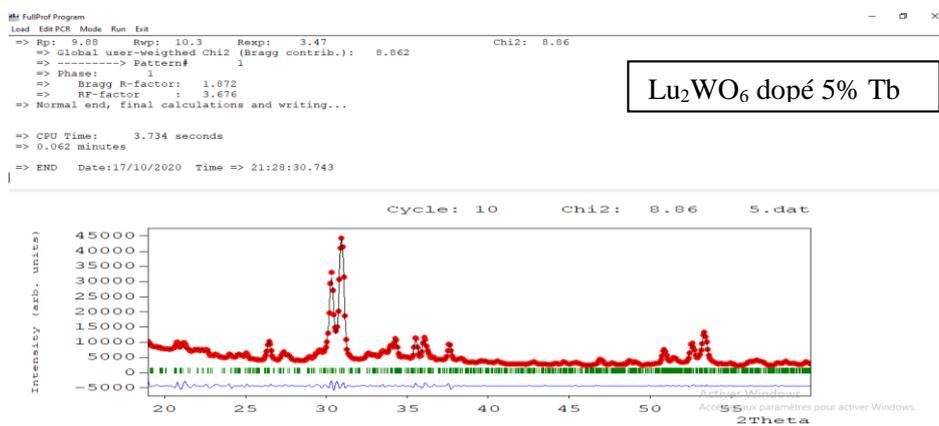


Figure 3-41 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu₂WO₆ dopé 5% Tb.

Pour Lu₂WO₆ dopé Tm :

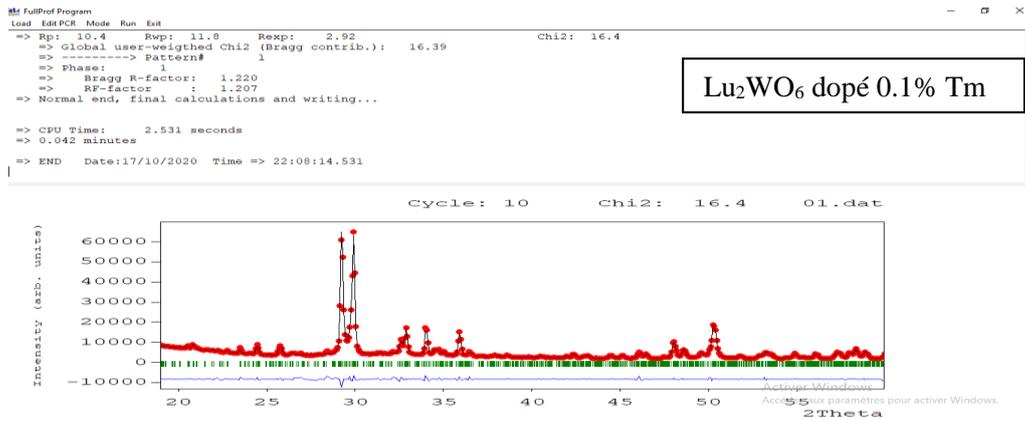


Figure 3-42 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu_2WO_6 dopé 0.1% Tm.

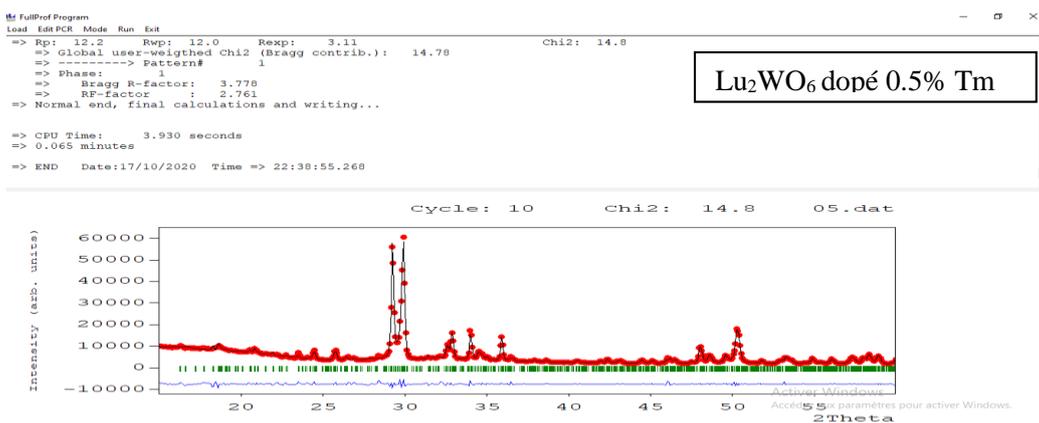


Figure 3-43 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu_2WO_6 dopé 0.5% Tm.

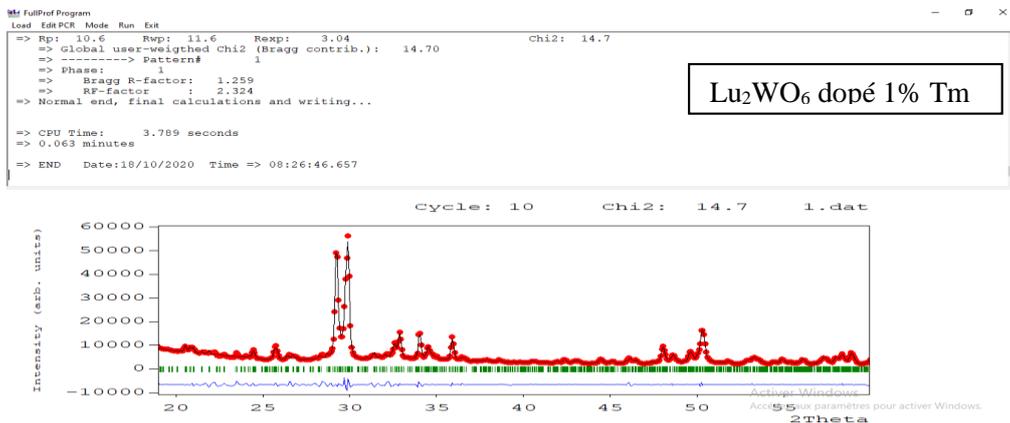


Figure 3-44 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu_2WO_6 dopé 1% Tm.

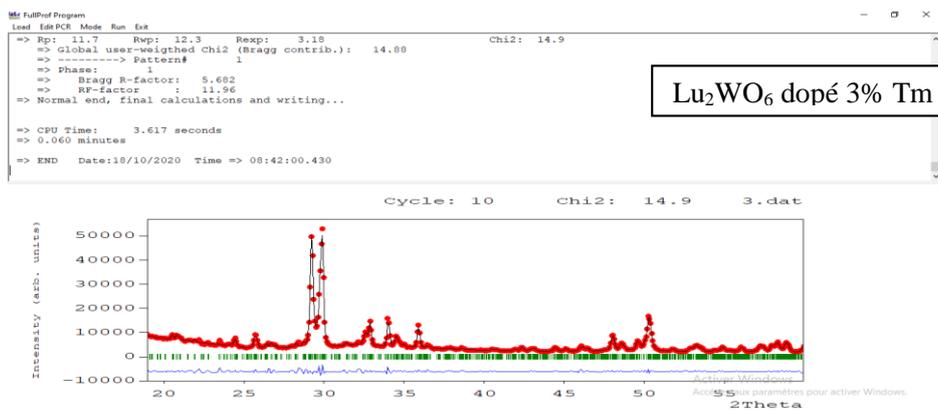


Figure 3-45 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu₂WO₆ dopé 3% Tm.

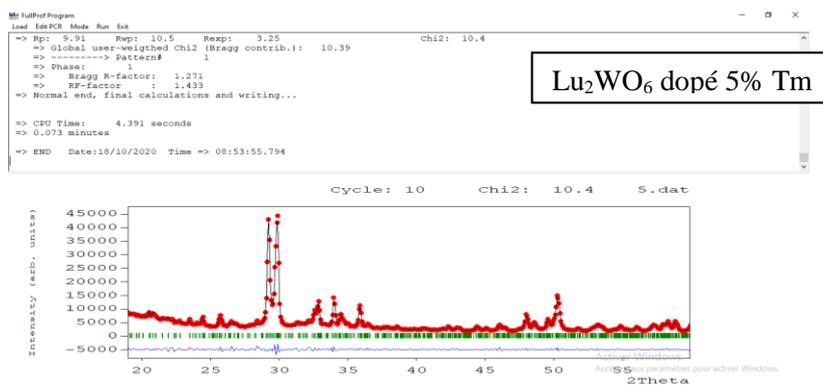


Figure 3-46 : L'affinement de Rietveld par Fullprof pour Lu₂WO₆ dopé 5% Tm.

On va regrouper les résultats obtenus par les tableaux suivants :

Tableau 3-8 : Les résultats de paramètres de maille et les facteurs d'accord pour Lu₂WO₆ non dopé et dopé Tb.

	non dopé	0.1% Tb	0.5% Tb	1% Tb	3% Tb	5% Tb
a (Å)	10.883525	10.965655	10.962884	10.893115	10.917446	10.914716
b (Å)	15.793007	15.815504	15.818046	15.811319	15.724971	15.717167
c (Å)	9.995585	10.008260	10.007724	9.992410	10.032082	10.027515
β(°)	91.916008	91.963928	91.987457	92.427315	92.246849	92.265114
R _B (%)	1.617	1.894	1.014	0.8021	1.207	1.872
R _F (%)	2.384	7.003	2.323	0.8196	1.837	3.676
R _p (%)	10.2	8.72	8.64	8.47	10.6	9.88
R _{wp} (%)	11.1	10.1	9.99	10.5	10.9	10.3
R _{exp} (%)	3.12	3.33	3.33	3.43	3.53	3.47
χ ² (%)	12.7	9.19	8.99	9.42	9.52	8.86

Tableau 3-9 : Les résultats de paramètres de maille et les facteurs d'accord pour Lu₂WO₆ dopé Tm.

	0.1% Tm	0.5% Tm	1% Tm	3% Tm	5% Tm
a (A°)	10.892347	10.890935	10.887521	10.887322	10.891068
b (A°)	15.800330	15.801840	15.784895	15.793351	15.800892
c (A°)	10.004799	10.001330	9.991650	9.996788	10.001825
β(°)	91.895485	91.908974	91.832008	91.868652	91.886383
R _B (%)	1.220	3.778	1.259	5.682	1.271
R _F (%)	1.207	2.761	2.324	11.96	1.433
R _p (%)	10.4	12.2	10.6	11.7	9.91
R _{wp} (%)	11.8	12.0	11.6	12.3	10.5
R _{exp} (%)	2.92	3.11	3.04	3.18	3.25
χ ² (%)	16.4	14.8	14.7	14.9	10.4

Les figures précédentes (3-36 ; 3-46) représentent l'affinement de Rietveld qu'on a fait par le logiciel Fullprof pour le composé Lu₂WO₆ non dopé et dopé par Terbium et Thulium. Nous avons fait plusieurs essais pour accéder au groupe de symétrie qu'il marche avec nos composés, on a essayé avec P2/c et P12/c et P21/m.

Nous voyons sur les figures (3-36_3-46) que le spectre observé (rouge) est bien projeté sur le spectre calculé (noir) pour le composé Lu₂WO₆ non dopé et dopé par Terbium et Thulium(on prend en considération un petit décalage qu'est exister dans quelques pics).

Concernant les tableaux 8 et 9, elles représentent un assemblage des paramètres de maille et des facteurs d'accord délivré par Fullprof, nous intéressons beaucoup plus sur R_{wp} ; R_{exp} et χ². On a des valeurs entre 9% à 12% pour R_{wp} sont basse et acceptable car ils ne dépassent pas 13%, autrement que les valeurs de χ² (chi2) sont entre 16% à 8%, ces valeurs sont aussi basse et très encourageants. Finalement, nous avons pu de dire que le groupe symétrie appartient de nos composé c'est le P21/m, sachant la structure est monoclinique avec a= 10.9 (A°) ; b=15.79 (A°) ; c=10.0 (A°) ; β=91.87°.

Dans les figures suivantes : **3-47, 3-48, 3-49, 3-50, 3-51, 3-52,3-53,3-54** on va présenter l'évolution des paramètres de maille affinée ainsi le volume en fonction de concentration de dopage :

Pour Lu_2WO_6 dopé Tb :

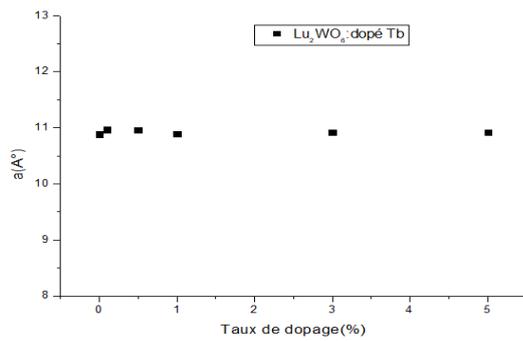


Figure 3-47 : Evolution du paramètre de maille "a" en fonction du dopage.

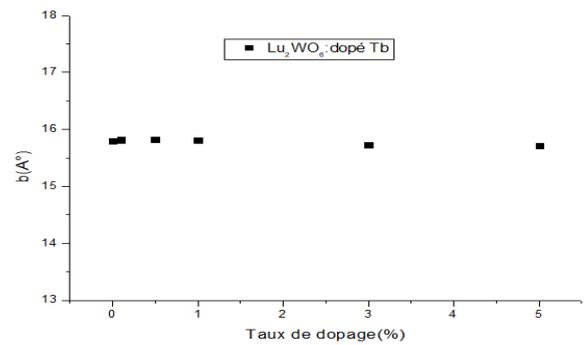


Figure 3-48 : Evolution du paramètre de maille "b" en fonction du dopage.

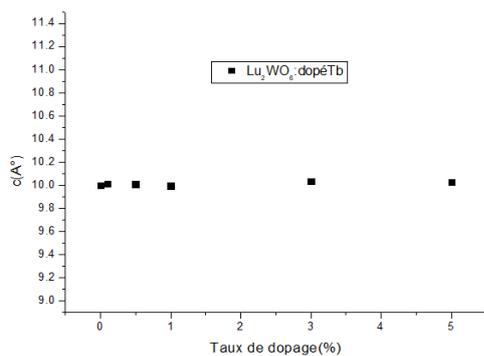


Figure 3-49 : Evolution du paramètre de maille "c" en fonction du dopage.

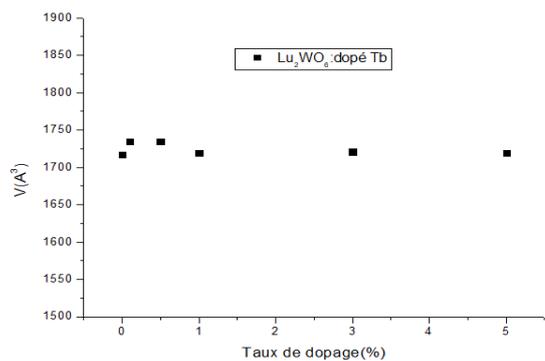


Figure 3-50 : Evolution du volume de maille en fonction du dopage.

Pour Lu_2WO_6 dopé Tm :

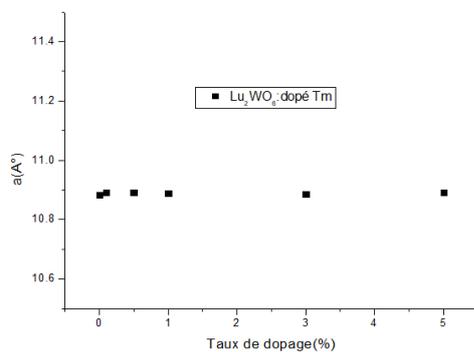


Figure 3-51 : Evolution du paramètre de maille "a" en fonction du dopage.

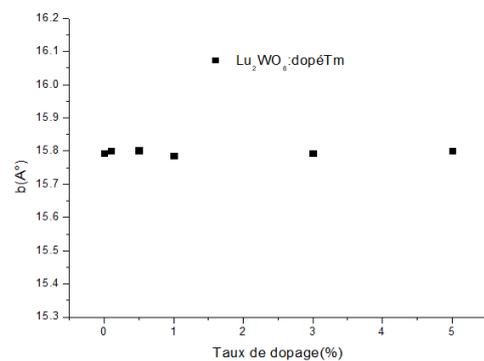


Figure 3-52 : Evolution du paramètre de maille "b" en fonction du dopage.

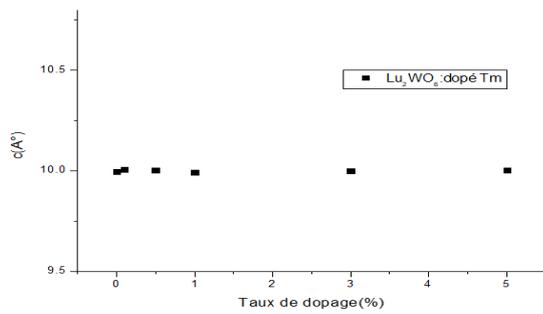


Figure 3-53 : Evolution du paramètre de maille "c" en fonction du dopage

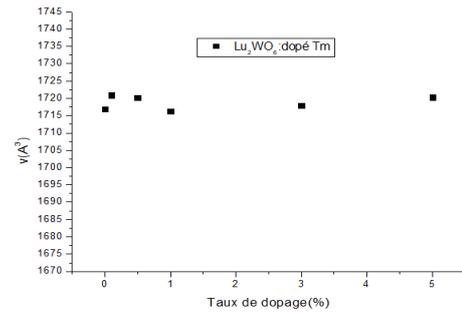


Figure 3-54 : Evolution du volume de maille en fonction du dopage.

Cette évolution des paramètres de maille et le volume est presque constant pour Lu_2WO_6 dopé Tb et Tm car le rayon ionique de Lu^{+3} est proche à le rayon de Tb et Tm.

On donne le rayon ionique pour Lu^{+3} , Tb^{+3} , Tm^{+3} suivant la coordinance (CN) [32]:

(CN=6, $R_{\text{Lu}^{+3}}=0.861 \text{ \AA}$; $R_{\text{Tb}^{+3}}=0.923 \text{ \AA}$; $R_{\text{Tm}^{+3}}=0.88 \text{ \AA}$) (CN=8, $R_{\text{Lu}^{+3}}=0.977 \text{ \AA}$; $R_{\text{Tb}^{+3}}=1.04 \text{ \AA}$; $R_{\text{Tm}^{+3}}=0.994 \text{ \AA}$) (CN=9, $R_{\text{Lu}^{+3}}=1.032 \text{ \AA}$; $R_{\text{Tb}^{+3}}=1.095 \text{ \AA}$; $R_{\text{Tm}^{+3}}=1.052 \text{ \AA}$).

3.3 Spectroscopie de Raman

La spectroscopie Raman est une technique qui peut fournir rapidement des informations sur les modes vibrationnels, et après ces modes on peut donner la confirmation de la structure étudié.

3.3.1 Le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$

La cellule unitaire primitive du cristal $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ contient 12 atomes donnant naissance à 36 ($k=0$) fondamental vibrations, décrites par la représentation irréductible : $\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u$.

Sa distribution entre $n(T)$ acoustique, $n(T')$ translationnelle, $n(L)$ modes librationnel et $n(int)$ internes sont présentés dans le **Figure 3-55** [33].

Table 1
Factor group analysis for $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2 - C_{4h}^2$, $Z = 2$ and for $\text{KY}(\text{WO}_4)_2 - C_{2h}^2$, $Z = 4$ crystals

	Unit-cell modes					Activity	
	$n(N)$	$n(T)$	$n(T')$	$n(L)$	$n(\text{int})$	IR	Raman
C_{4h}^2							
A_g	3	0	0	1	2	-	$XX + YY, ZZ$
B_g	5	0	2	0	3	-	$XX - YY, XY$
E_g	5	0	2	1	2	-	XZ, YZ
	5	0	2	1	2		
A_u	5	1	1	0	3	Z	-
B_u	3	0	0	1	2	-	-
E_u	5	1	1	1	2	X, Y	-
	5	1	1	1	2		
	36	3	9	6	18		
C_{2h}^2							
A_g	17	0	2	3	12	-	XX, YY, ZZ, XZ
B_g	19	0	4	3	12	-	XY, YZ
A_u	17	1	4	0	12	Y	-
B_u	19	2	5	0	12	X, Z	-
	72	3	15	6	48		

Figure 3-55 : Analyse des groupes de facteurs pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ et $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ [35].

Donc on va présenter le spectre Raman de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ avec différents dopage dans la **Figure 3-56** :

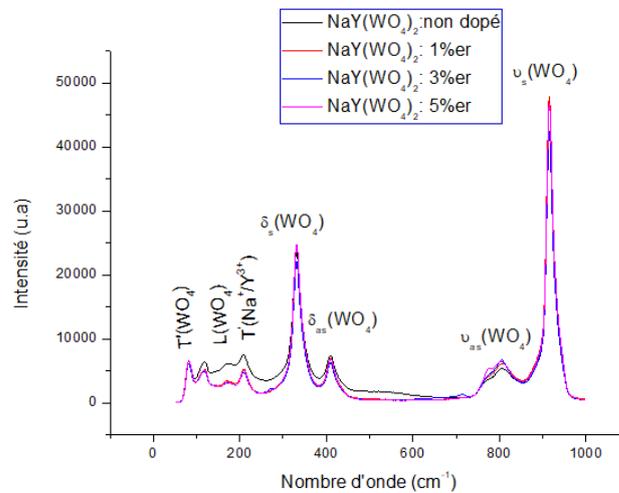


Figure 3-56 : Le spectre Raman de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé et dopé Er.

On va présenter dans les figures suivantes le spectre Raman de chaque dopage et l'indexation de chaque pic :

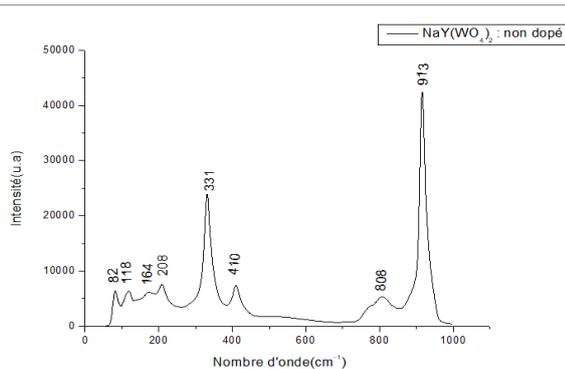


Figure 3-57 : Le spectre Raman de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé.

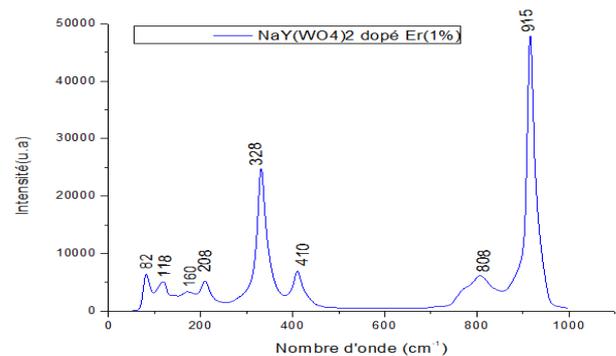


Figure 3-58 : Le spectre Raman de $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé 1%Er.

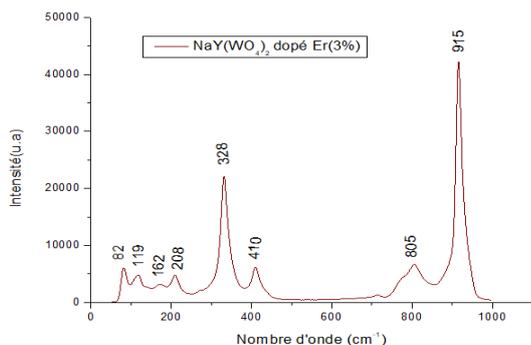


Figure 3-59 : Le spectre Raman de NaY(WO₄)₂ dopé 3%Er.

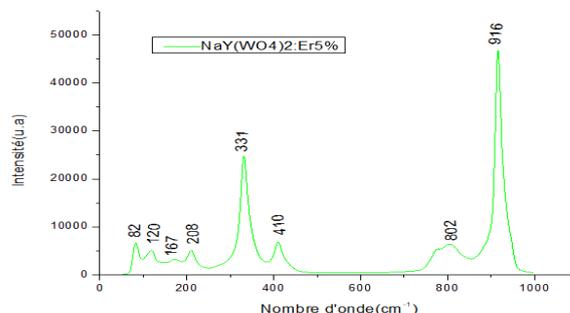


Figure 3-60 : Le spectre Raman de NaY(WO₄)₂ dopé 5%Er.

Dans la **Figure 3-56**, on voit que les spectres sont presque les mêmes, il y a un petit changement avec la variation de dopage.

Dans la **Figure 3-57**, on a le spectre Raman de NaY(WO₄)₂ non dopé, on peut dire qu'il y a huit bandes plus intenses sont : 82, 118, 164, 208, 331, 410, 808, 913 (cm⁻¹).

Dans la **Figure 3-58**, on a le spectre Raman de NaY(WO₄)₂ dopé 1%Er, on peut dire qu'il y a huit bandes plus intenses sont : 82, 118, 160, 208, 328, 410, 808, 915 (cm⁻¹).

Dans la **Figure 3-59**, on a le spectre Raman de NaY(WO₄)₂ dopé 3%Er, on peut dire qu'il y a huit bandes plus intenses sont : 82, 119, 162, 208, 328, 410, 805, 915 (cm⁻¹).

Dans la **Figure 3-60**, on a le spectre Raman de NaY(WO₄)₂ dopé 5%Er, on peut dire qu'il y a huit bandes plus intenses sont : 82, 120, 167, 208, 331, 410, 802, 916 (cm⁻¹).

La **Tableau 3-10** suivant représente la comparaison entre les valeurs qu'on a trouvées déjà et les valeurs de référence [33].

Tableau 3-10 : Tableau de comparaison entre l'expérimental et la référence ainsi les modes vibrations

NaY(WO ₄) ₂ non dopé	NaY(WO ₄) ₂ dopé 1%Er	NaY(WO ₄) ₂ dopé 3%Er	NaY(WO ₄) ₂ dopé 5%Er	valeurs de référence	Mode vibration
913	915	915	916	919	Stretching ν_s (WO ₄)
808	808	805	802	807	Stretching ν_{as} (WO ₄)
410	410	410	410	411	Bending δ_{as} (WO ₄)
331	328	328	331	335	Bending δ_s (WO ₄)
208	208	208	208	216	Translational $T'(Na^+/Y^{3+})$
164	160	162	167	175	Librational L(WO ₄)
118	118	119	120	123	-----
82	82	82	82	84	Translational T' (WO ₄)

Le tableau précédent, il permet de dire que les valeurs expérimentales et de la référence[33] sont presque les mêmes, cela confirme que nous sommes dans la même structure.

Pour la $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, le nombre de bandes est identique à celle observée pour le CaWO_4 pur, ce qui prouve que la structure de ces deux cristaux est isomorphe [33].

3.3.2 Le composé Lu_2WO_6

L'absence dans la bibliographie le Raman de Lu_2WO_6 , donc nous sommes obligés de comparer avec l'iso type Y_2WO_6 .

Selon la théorie des groupes [34] [35], les cristaux Y_2WO_6 ont $3N=3*36=108$ modes de vibration Raman et infrarouge. Comme nous le savons les spectres Raman de tungstates peuvent être identifiés avec deux types de groupes comme étant des vibrations externes et internes [36]. Les modes de vibration externes concernant les phonons correspondant au mouvement des polyédrique $\text{YO}_8/7$. Les modes vibration interne proviennent de la vibration des octaèdres déformés [37] [38], qui sont d'écrits comme vibration interne :

$$\Gamma_{\text{internal vibration}} = A_{1g} + E_g + F_{2g} + 2F_{1u} + 2F_{2u}.$$

On va présenter sous dessous les spectres Raman pour le composé Lu_2WO_6 non dopé et dopé Terbium et Thulium.

Pour Lu_2WO_6 non dopé :

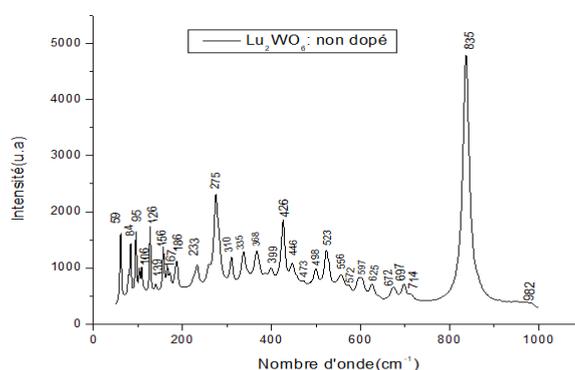


Figure 3-61 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 non dopé.

Pour Lu_2WO_6 dopé Tm :

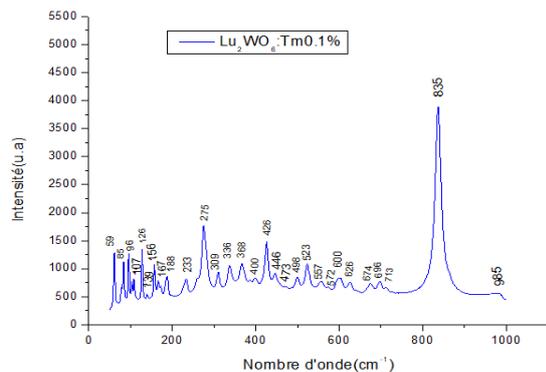


Figure 3-62 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 0.1% Tm

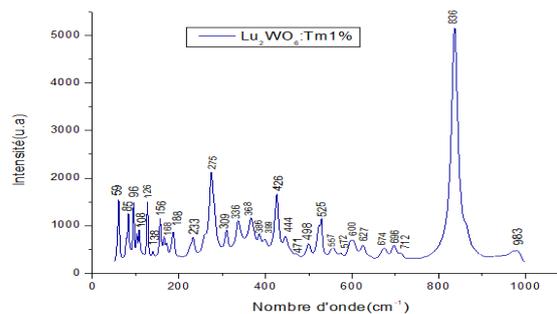


Figure 3-63 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 1% Tm.

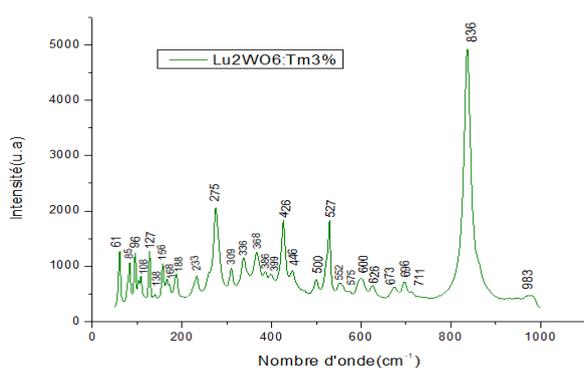


Figure 3-64 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 3% Tm.

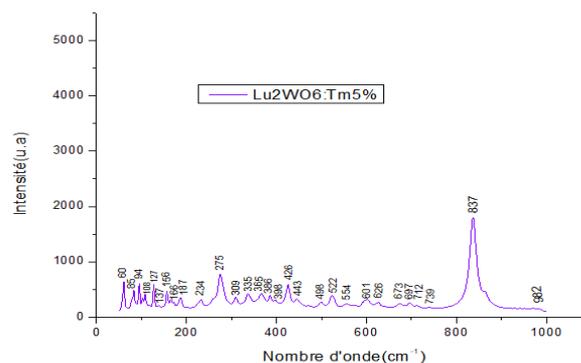


Figure 3-65 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 5% Tm.

Pour Lu_2WO_6 dopé Tb :

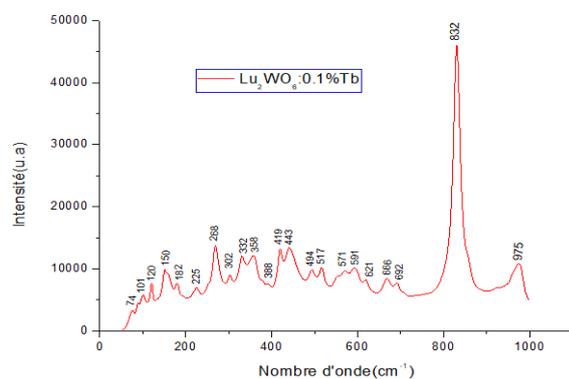


Figure 3-66 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 0.1% Tb.

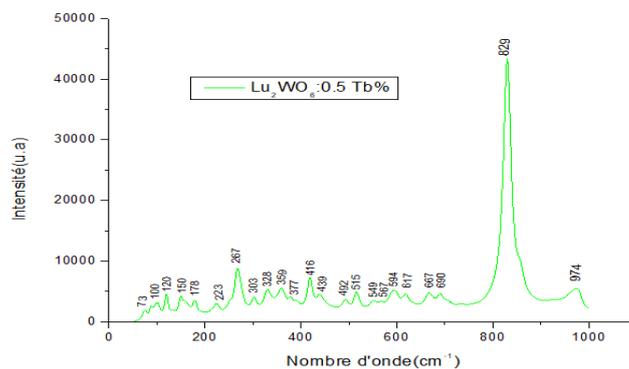


Figure 3-67 : Le spectre Raman de Lu_2WO_6 dopé 0.5% Tb.

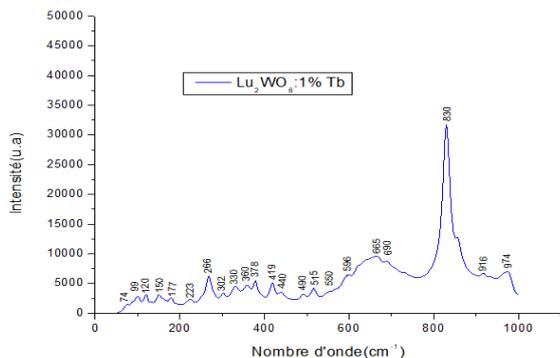


Figure 3-68 : Le spectre Raman de Lu₂WO₆ dopé 1% Tb.

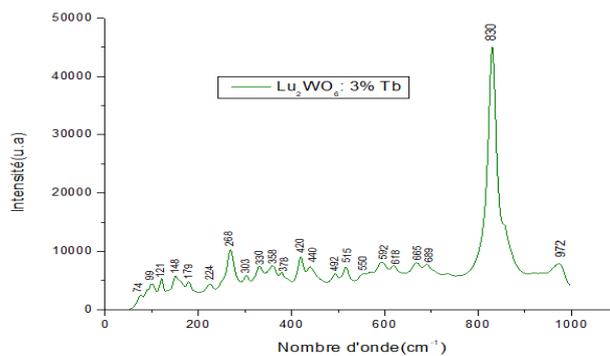


Figure 3-69 : Le spectre Raman de Lu₂WO₆ dopé 3% Tb.

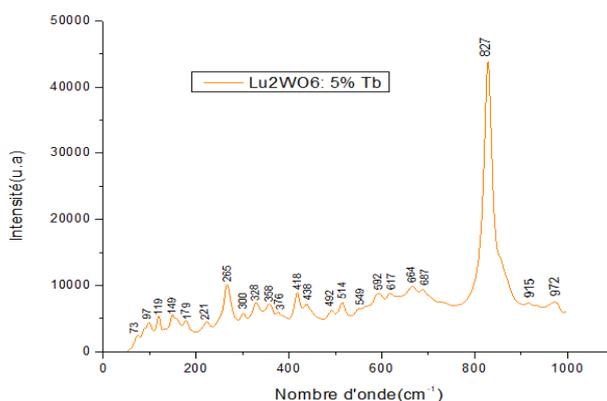


Figure 3-70 : Le spectre Raman de Lu₂WO₆ dopé 5% Tb.

On résume l'indexation des pics trouvés par **tableau 3-11** et **tableau 3-12** et comparer avec la référence[38].

Le **tableau 3-11** pour Lu₂WO₆ dopé Tm et le **tableau 3-12** pour Lu₂WO₆ dopé Tb suivants :

Tableau 3-11 : L'indexation des pics du spectre Raman pour Lu₂WO₆ non dopé et dopé Tm.

non dopé	0.1%Tm	1%Tm	3%Tm	5%Tm	référence[38]
982	985	983	983	982	935
835	835	836	836	837	835
-----	-----	-----	-----	739	-----
714	713	712	711	712	710
697	696	696	696	697	695
672	674	674	673	673	675
625	626	627	626	626	625

597	600	600	600	601	600
572	572	572	575	-----	-----
556	557	557	552	554	555
523	523	525	527	522	525
498	498	498	500	498	505
473	473	471	----	-----	-----
446	446	444	446	443	450
426	426	426	426	426	430
399	400	399	399	398	400
-----	-----	386	386	386	----
368	368	368	368	365	370
335	336	336	336	335	345
310	309	309	309	309	315
-----	-----	-----	-----	-----	290
275	275	275	275	275	275
-----	-----	-----	-----	-----	260
233	233	233	233	234	240
-----	-----	-----	-----	-----	225
-----	-----	-----	-----	-----	200
186	188	188	188	187	185
167	167	168	168	166	-----
156	156	156	156	156	-----
139	139	138	138	137	145
126	126	126	127	127	-----
106	107	108	108	108	-----
95	96	96	96	94	-----
84	85	85	85	85	-----
59	59	59	61	60	-----

Tableau 3-12 : L'indexation des pics du spectre Raman pour Lu₂WO₆ dopé Tb.

0.1%Tb	0.5%Tb	1%Tb	3%Tb	5%Tb	référence[38]
975	974	974	972	972	935
-----	-----	916	-----	915	-----
-----	-----	-----	-----	-----	710
832	829	830	830	827	835
692	690	690	689	687	695
666	667	665	665	664	675
621	617	-----	618	617	625
591	594	596	592	592	600
571	567	-----	-----	-----	-----
-----	549	550	550	549	555
517	515	515	515	514	525
494	492	490	492	492	505
443	439	440	440	438	450
419	416	419	420	418	430
-----	-----	-----	-----	-----	400
388	377	378	378	376	370
358	359	360	358	358	345
332	328	330	330	328	315
302	303	302	303	300	290
-----	-----	-----	-----	-----	275
268	267	266	268	265	260
-----	-----	-----	-----	-----	240
225	223	223	224	221	225

----	----	----	----	----	200
182	178	177	179	179	185
150	150	150	148	149	145
120	120	120	121	119	----
101	100	99	99	97	----
74	73	74	74	73	----

Le pic le plus intense à 837 cm^{-1} correspondant au mode de vibration stretching symétrique A_{1g} et il a une largeur à mi-hauteur de 20 cm^{-1} [39].

Les pics faibles $707, 694, 668, 645, 621, 596, 550, 521, 501, 471, 446, 426, 394, 375, 365, 354, 340, 309, 290, 282, 270, 253, 238, 225, 215, 199, 192, 178, 142, 127, 118, 104\text{ cm}^{-1}$ sont des modes de vibration interne [39].

Le plus faible pic est à 935 cm^{-1} . Nous n'avons pas pu identifier les modes de vibrations en dehors du pic le plus intense qui est donné dans la littérature comme mode stretching

Conclusion

Nous avons présenté dans ce mémoire une étude profonde sur les propriétés structurales appartenant aux familles doubles tungstates de formulation $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ ainsi aux familles oxo tungstates de formulation Lu_2WO_6 . Ensuite, nous avons ajouté les propriétés vibrationnelles de ces matériaux.

Le travail a commencé par la synthèse par la voie solide pour différentes conditions d'élaboration, ensuite une analyse structurale par diffraction des rayons X pour l'identification des phases cristallines de nos échantillons. Une étude complémentaire par spectrométrie Raman a été ensuite réalisée.

Nous avons pu déterminer les phases de nos matériaux $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ et Lu_2WO_6 par leur identification avec la base de données existante dans le logiciel HighScore Plus. Le matériau $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ non dopé est de structure quadratique avec groupe d'espace $I 4_1/a$, et le matériau Lu_2WO_6 non dopé est de structure monoclinique pour groupe d'espace $P 2_1/m$. Nous avons fait aussi l'identification des phases des matériaux précédents avec différents dopages et nous avons confirmé que tous les composés $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopés Er^{3+} sont de structure quadratique avec le groupe d'espace $I 4_1/a$. De même, nous avons trouvé que tous les composés Lu_2WO_6 dopés Tb^{3+} sont de structure monoclinique avec groupe d'espace $P 2_1/m$ et Lu_2WO_6 dopé Tm^{3+} est de structure monoclinique mais parfois avec groupe d'espace $P 2_1/m$ et parfois $P 12/c1$.

Pour faire une confirmation de la structure et de groupe d'espace de nos échantillons, nous avons utilisé le logiciel FULLPROF pour affiner les paramètres structuraux. L'affinement est basé sur la méthode de Rietveld. Le logiciel est convergé avec le groupe d'espace $I4_1/a$ pour $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ et converge aussi avec le groupe d'espace $P 2_1/m$ pour Lu_2WO_6 . Les facteurs d'accord de profil R_p , R_{wp} , R_{exp} et les facteurs d'accord de structure R_B et R_F trouvés pour cet affinement sont très encourageants et acceptables, ainsi que les valeurs de χ^2 sont basses sauf le cas de Lu_2WO_6 dopé Tm^{3+} . Donc, on a arrivé que le composé $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ est de structure quadratique avec groupe d'espace $I4_1/a$ et le composé Lu_2WO_6 est de structure monoclinique avec groupe d'espace $P 2_1/m$.

La spectroscopie Raman que nous avons effectué, nous a permis d'indexer la majorité des pics de vibration en indiquant les différents types de modes pour le matériau $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ dopé et non dopé conformément aux travaux publiés dans les revues scientifiques. Ces résultats nous permis de confirmer la structure quadratique de nos composés.

Les résultats de spectroscopie Raman de l'oxo tungstate Lu_2WO_6 ont montré des spectres Raman très riches en modes de vibrations de faibles intensités sauf pour l'énergie 835 cm^{-1} lié au mode stretching symétrique comme rapporté dans la littérature. Les valeurs des énergies de vibrations des modes de faibles intensités sont très proche de celles publiées pour l'iso type Y_2WO_6 et Lu_2WO_6 .

Bibliographies

- [1] J. Feng *et al.*, « Spectroscopic properties and orthogonally polarized dual-wavelength laser of Yb³⁺:NaY(WO₄)₂ crystals with high Yb³⁺ concentrations », *J. Alloys Compd.*, vol. 566, p. 229- 234, juill. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.055.
- [2] G. Boulon, « Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications », *Rev. Phys. Appl.*, vol. 21, n° 11, p. 689- 707, 1986, doi: 10.1051/rphysap:019860021011068900.
- [3] « V.B. Mikhailik, I.K. Baili, H. Kraus, P.A. Rodnyi, J. Ninkovic Rayonner. Meas., 38 (2004), p. 585 ».
- [4] « M.V. Nazarov, B.S. Tsukerblat, E.-J. Popovici, D.Y. Jeon Phys. Lett. A, 330 (2004), p. 291 ».
- [5] N. Dirany, « Elaboration de matériaux micro-nanostructurés à morphologies contrôlées, à base de tungstates, pour la photo-dégradation », p. 257.
- [6] M. Derbal, « Cristallogenèse, caractérisation structurale et optique des doubles tungstates LiA_{1-x}B_x(WO₄)₂ A = Lu, In et B = Yb, Tm. », p. 140.
- [7] « W.B white in infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals,1:A ,P.123(1993) ». .
- [8] B. REKIK, « SYNTHÈSE, CROISSANCE CRISTALLINE ET CARACTERISATION DE MONOCRISTAUX DE TYPE AB(XO₄)₂ DOPES AUX LANTHANIDES ».
- [9] « P. Klevtsov and R. Klevtsova, Journal of Structural Chemistry, 1977, 18, 339-355. »
- [10] « E. Gallucci, thèse de l'Université de Lyon 1, 2000. »
- [11] « M. Serrano, F. Esteban-Betegón and C. Zaldo, Journal of Crystal Growth, 2005, 275, e819-e825. »
- [12] « N. Faure, C. Borel, M. Couchaud, G. Basset, R. Templier and C. Wyon, Applied Physics B, 1996, 63, 593-598. »
- [13] « Y. Liu, Y. Wang, L. Wang, Y.-Y. Gu, S.-H. Yu, Z.-G. Lu and R. Sun, RSC Advances, 2014, 4, 4754-4762. »
- [14] « Z. Wang, Y. Li, Q. Jiang, H. Zeng, Z. Ci and L. Sun, Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2, 4495-4501. »
- [15] « H. Jiang, G. Rooh, H. Kim, J. Lee, Y. Lee, S. Khan and S. Kim, 2013 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (2013 NSS/MIC), 2013. »
- [16] « H. Zheng, B. Chen, H. Yu, J. Zhang, J. Sun, X. Li, M. Sun, B. Tian, H. Zhong and S. Fu, RSC Advances, 2014, 4, 47556-47563. »
- [17] « C.J. Duan, X.Y. Wu, W.F. Li, H.H. Chen, X.Q. Feng, J.T. Zhao Appl. Phys. Lett., 87 (2005), p. 20191 ».
- [18] Z. Zhang *et al.*, « Structure refinement of Lu₂WO₆ and luminescent properties of Eu³⁺, Pr³⁺ doped Lu₂WO₆ », *J. Alloys Compd.*, vol. 466, n° 1, p. 258- 263, oct. 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.11.050.
- [19] « materials-springer ».
- [20] « J.-C. G. Bünzli, Accounts of chemical research, 2006, 39, 53-61. »
- [21] « B. Harrison, A. Diwell and C. Hallett, Platinum Metals Review, 1988, 32, 73-83. »
- [22] « P. Marti and A. Baiker, Catalysis letters, 1994, 26, 71-84. »
- [23] « H. Imamura, H. Yoshimochi and Y.-i. Harada, Journal of molecular catalysis, 1991, 66, L33-L37. »
- [24] « H. M. Rietveld, Acta. Crystallogr., 22, 151 HERN (1967). » .
- [25] « H. M. Rietveld, J. Apply. Cryst. , 2, 65 (1969). » .
- [26] BEKHBEKH SOUHILA, « Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique. »
- [27] « D. B. Wiles & R. A. Young, J. Appl. Cryst., 14, 149 (1981). » .
- [28] « G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Method, 35, 223 (1958). » .
- [29] « G. S. Pawley. J. Appl. Cryst., 14, 357 (1981). » .
- [30] *X'pert Highscore*. .
- [31] « Z. L. Zhu, Y. N. Qian, J. H. Liu, et al., J. Cera. Soci. 35(2007) 991-994 »;
- [32] « <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> » . .

- [33] L. Macalik, J. Hanuza, et A. A. Kaminskii, « Polarized Raman spectra of the oriented NaY(WO₄)₂ and KY(WO₄)₂ single crystals », *J. Mol. Struct.*, vol. 555, n° 1- 3, p. 289- 297, nov. 2000, doi: 10.1016/S0022-2860(00)00612-8.
- [34] « Ding, B. F., Qian, H. J., Han, C., Zhang, J. Y., Lindquist, S. E. & Wei, B. Oxygen Vacancy Effect on Photoluminescence Properties of Self-Activated Yttrium Tungstate. *J. Phys. Chem. C.* 118, 256333–25642 (2014). »
- [35] « Blasse, G. & Grabmaier, B. C. Luminescence Materials [Blasse, G., Grabmaier, B. C. (ed.)] (Springer-Verlag, Berlin, 1994). »
- [36] « Cavalcante, L. S. et al. A Combined Theoretical and Experimental Study of Electronic Structure and Optical properties of b-ZnMoO₄ Microcrystals. *Polyhedron.* 54, 13–25 (2013). »
- [37] « Blasse, G. & Corson, A. F. Electronic and Vibrational Spectra of Ordered Perovskites. *J. Solid. State. Chem.* 6, 513–518 (1973). »
- [38] « Vibrational Spectra of Compounds Ln₂MoO₇, and Ln₂WO₇, J. H. G. BODE, H. R. KUIJT, M. A. J. Th. LAHEY, AND G. BLASSE Solid State Chemistry Department, Physical Laboratory, Sorbonnelaan 4, Utrecht, Netherlands Received January 22, 1973 ».
- [39] Bangfu Ding¹, Chao Han¹, Lirong Zheng², Junying Zhang¹, Rongming Wang³ & Zilong Tang⁴, « Tuning oxygen vacancy photoluminescence in monoclinic Y₂WO₆ by selectively occupying yttrium sites using lanthanum ».

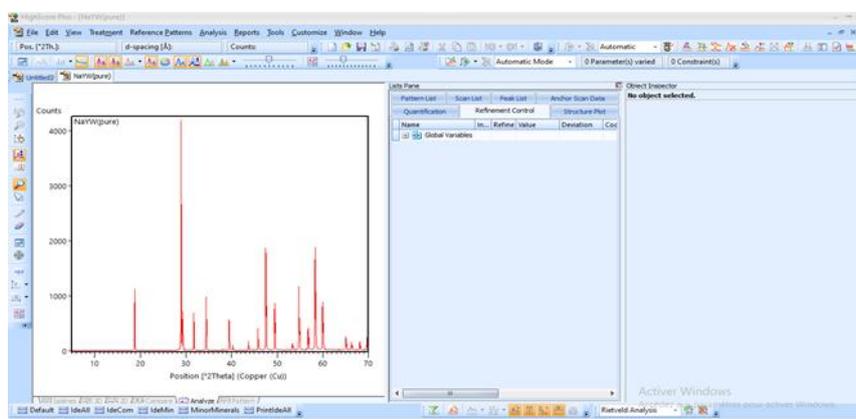
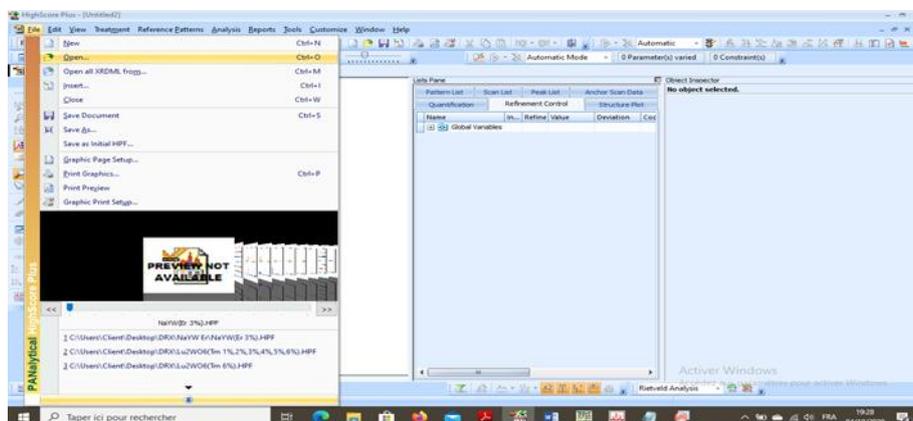
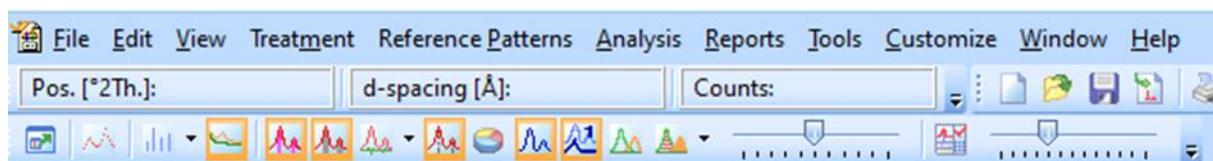
Annexe

- **L'utilisation de High Score Plus**

Pour utiliser ce logiciel il faut que le fichier délivré par le diffractomètre de rayon x soit en format .raw ou uxd.

Les étapes suivantes permettent de faire l'indentification des phases :

1/ lorsqu' on ouvert le logiciel, il s'affiche une fenêtre , à gauche il y a « File » on clique sur « File » et après « Open » et on ajoute le fichier raw ou uxd, après le logiciel trace le spectre DRX



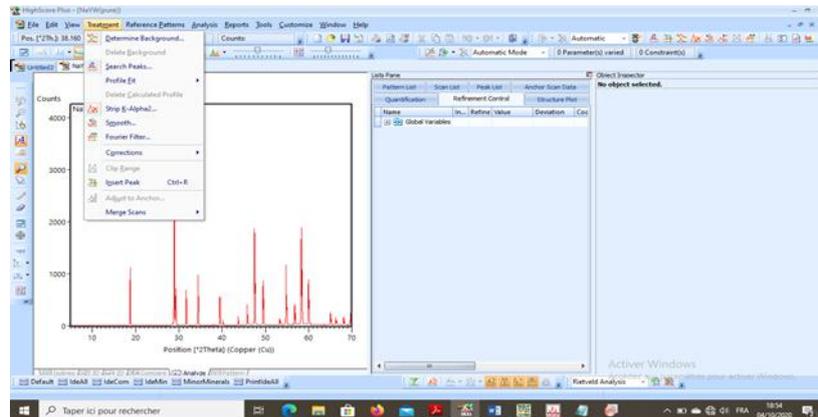
2/ on traite le spectre donné lorsqu' on clique sur « Treatment », il s'affiche une liste contenant trois opérations pour faire le traitement du spectre.

Determine Background : pour aligner le spectre.

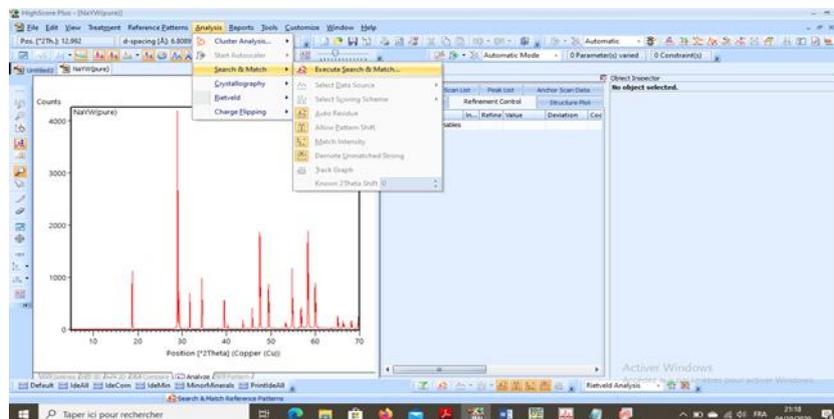
Search Peaks: donner pour chaque position détecté par un pic .

Strip K_alpha2 : éliminer les raies de K α 2.

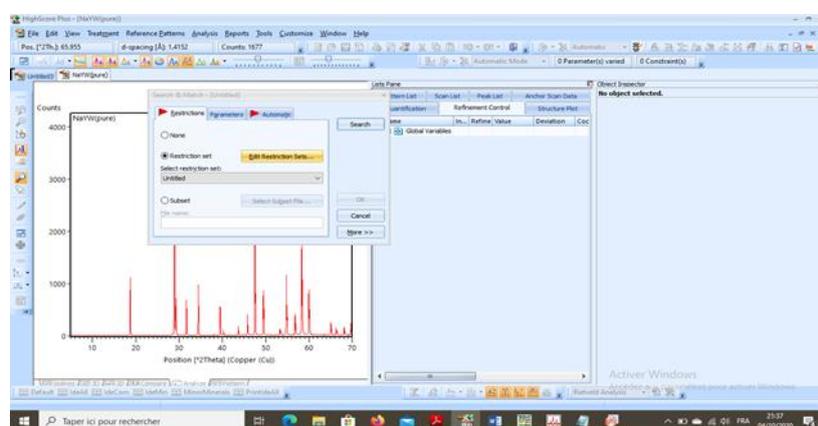
Il doit faire ces opérations avant l'analyse du spectre.



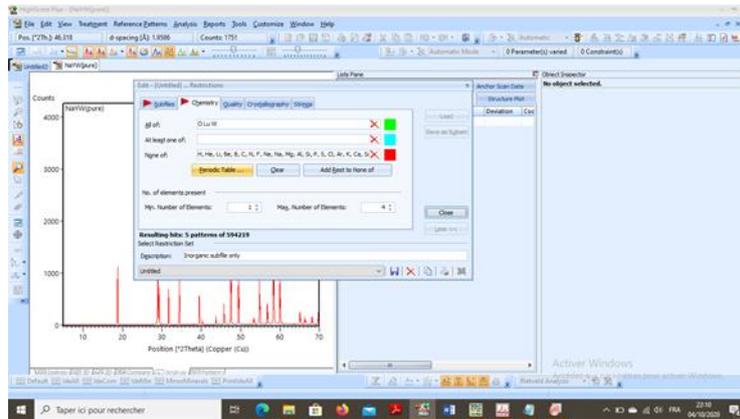
3/ après le traitement du spectre, on fait l'analyse pour avoir la phase présente. On clique sur « analysis » et choisit « Search et Match » et « Execute Search et Match » .



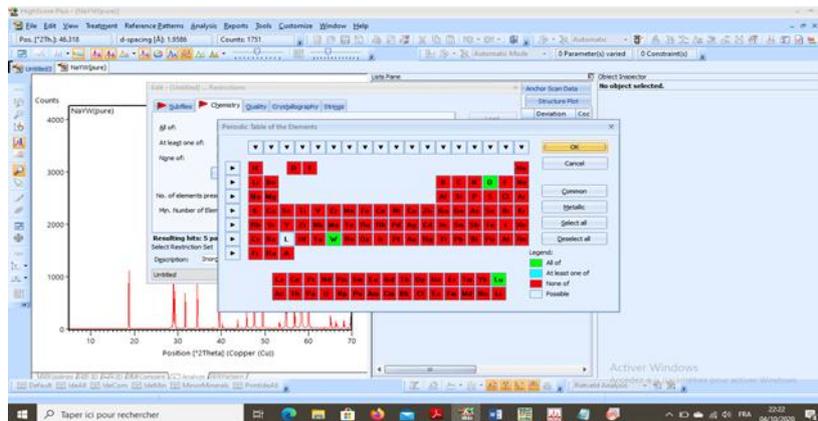
Après cliquer sur « Execute Search et Match » il affiche une petite fenêtre, on choisit « Restrictions » et « Edit Restrictions » .



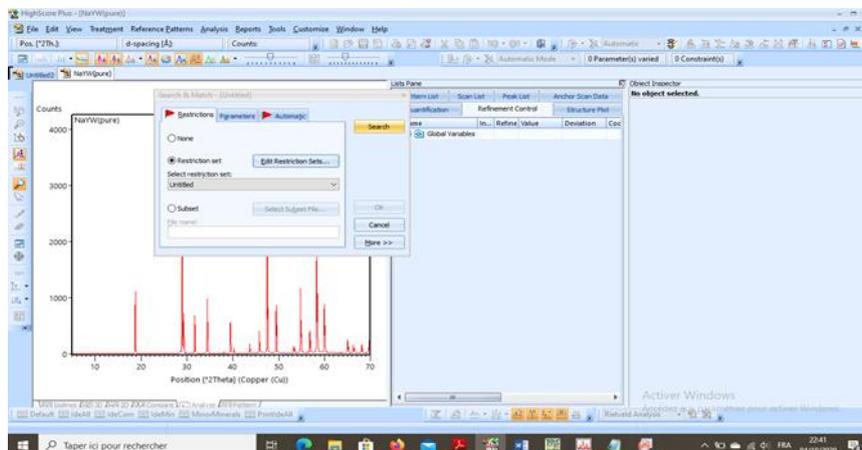
Après « Edit Restrictions » une fenêtre afficher, on choisit « Chemistry » et « Periodic Table » .

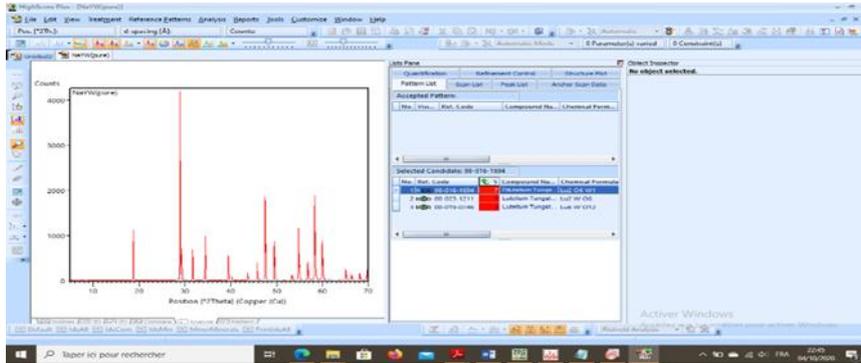


Après on voit un affichage comme un tableau périodique, on clique sur « select all » jusqu'à la couleur rouge, alors une fois le tableau devient rouge, il permet de sélectionner les éléments qu'on a étudiés et on met par la couleur verte et cliquer sur « Ok » .



Après cliquer sur « Ok » la fenêtre disparaît et on clique sur « close » et « Search » le logiciel automatiquement donne par ordre les phases les plus proches.





- **La procédure pour créer un PCR**

Nous avons fait une petite recherche sur le logiciel FULLPROF concernant l'utilisation, nous avons trouvés qu'il doit être créé un fichier PCR. La création de PCR est fait par deux méthodes, soit on utilise le Dicvol, soit par ED PCR (Dicvol et ED PCR se trouvent dans le logiciel FULLPROF).

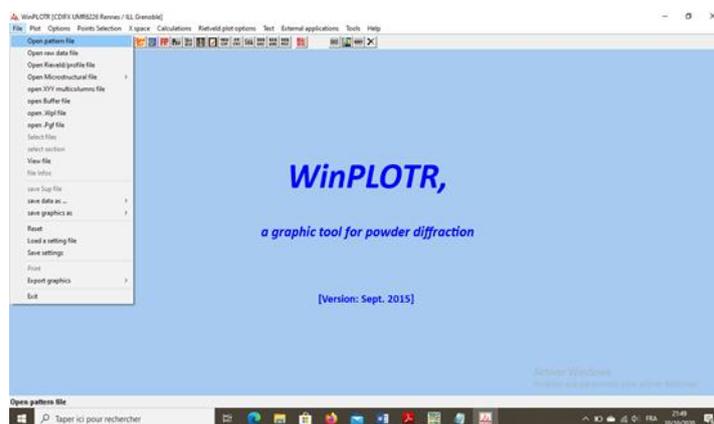
✓ La création par le Dicvol :

_ Ouvrir un nouveau dossier contenant le fichier.dat.

_ Ouvrir la fenêtre de FULLPROF et cliquer sur l'icône WinPlotr , il s'affiche la fenêtre suivante :



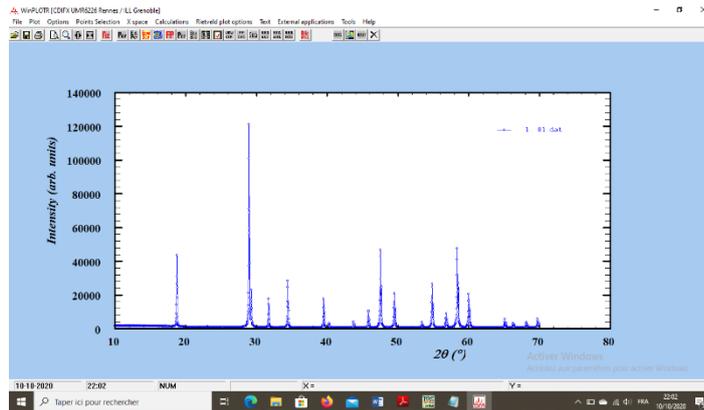
_Après on trace le spectre par choisir File et Open Pattern File comme ci-dessous :



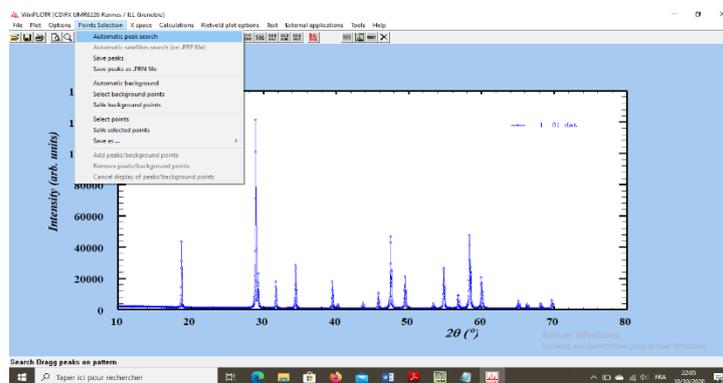
_ une fenêtre affiche une liste, on choisit : **INSTRM=0 : Free F (T_i,step,T_r)**.

_ On choisit le fichier qu'est en format **.dat** , il trace le spectre suivant par exemple.

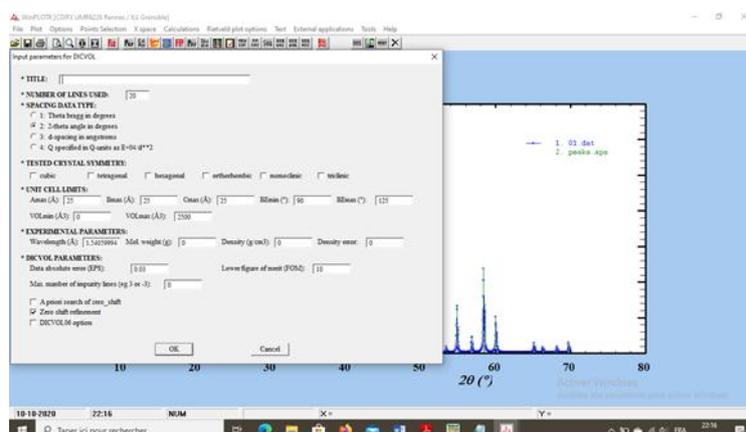
_ On clique sur **Points Selection** et **Automatic peak search** :



_ Après on clique dans la même **Points Selection** et **Save As** et on choisit **Save points for Dcvol06**. Cette étape permet d'afficher la fenêtre suivante :



Dans ce fenêtre on peut donner le nom de PCR, et on choisit le système cristallin correspondant à notre structure, après on clique sur Ok. Le Dcvol fait un affinement de profil total ('pattern matching') pour disposer de bonnes valeurs des paramètres de maille et de profil (U VW η ...).



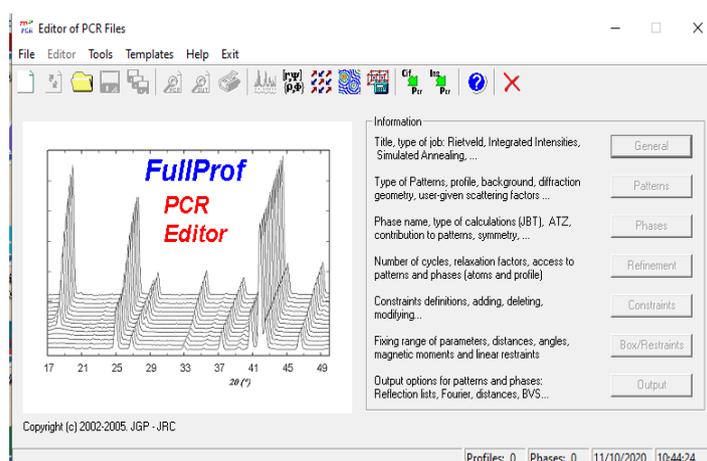
► Nous pouvons faire une liste de **Background** à partir de **WinPlotr**, après tracer le spectre on clique sur **Points Selection** et **Automatic Background**, et on enregistre la liste par **.BGR** .

► Lorsque le Dicvol ne donne pas un résultat ou il prend beaucoup de temps, dans ce cas il faut utiliser la deuxième méthode par **ED PCR**.

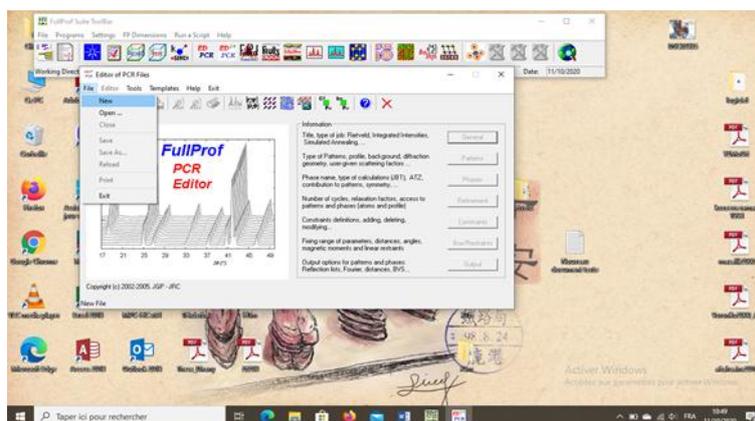
✓ La création par l'ED PCR :

_ Comme la méthode précédente, il vaut mieux de créer un nouveau dossier qui contient le fichier **.dat** .

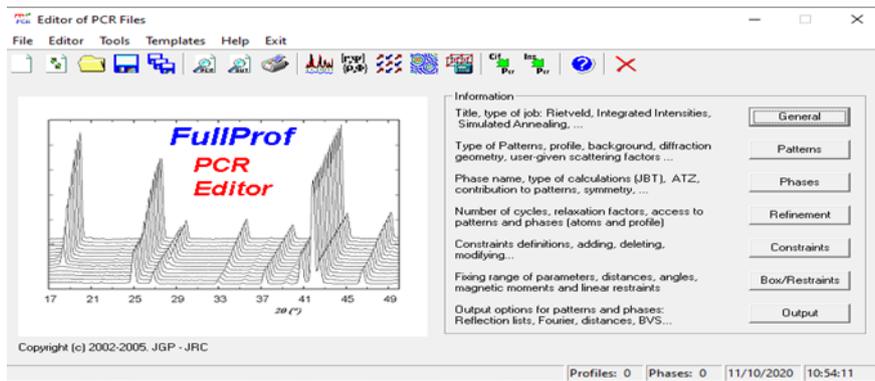
_ Ouvrir la fenêtre de FULLPROF et on clique sur **ED PCR**  , il s'affiche la fenêtre suivante :



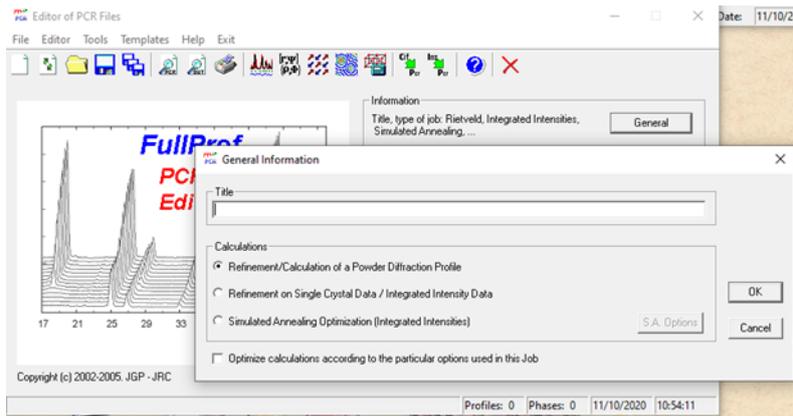
_ on clique sur File et New pour un nouveau PCR comme ceci :



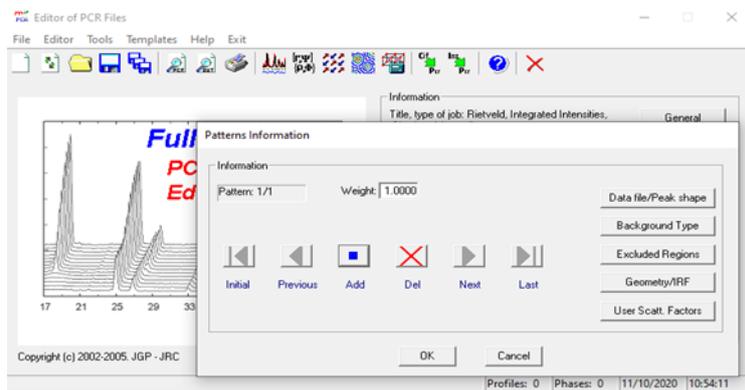
_ On voit à droite qu'il y a une liste de plusieurs entrées : General, Patterns, Phases, Refinement,....



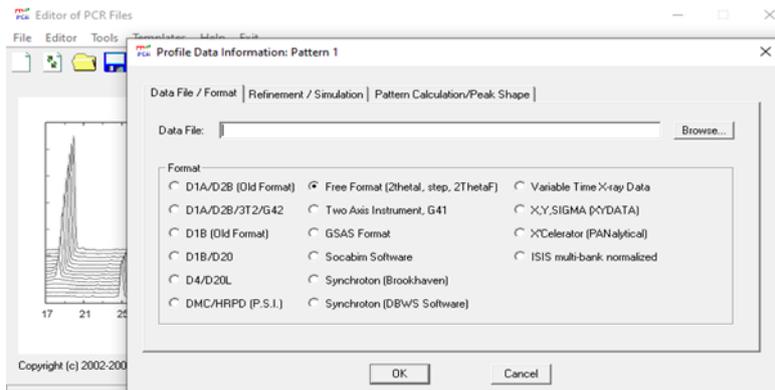
Nous intéressons seulement sur les quatre premiers, on commence par General, il permet de mettre le nom de notre PCR :



_ On passe par la deuxième Patterns et on clique sur Add :



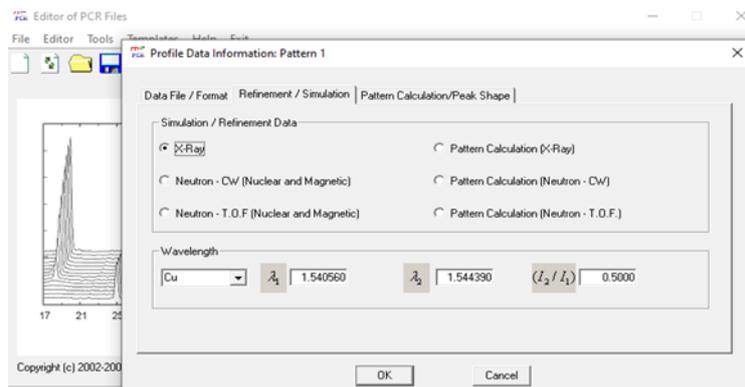
_ On voit à droite une liste, on s'intéresse seulement sur les trois premiers, on sur Data file/Peak shape :



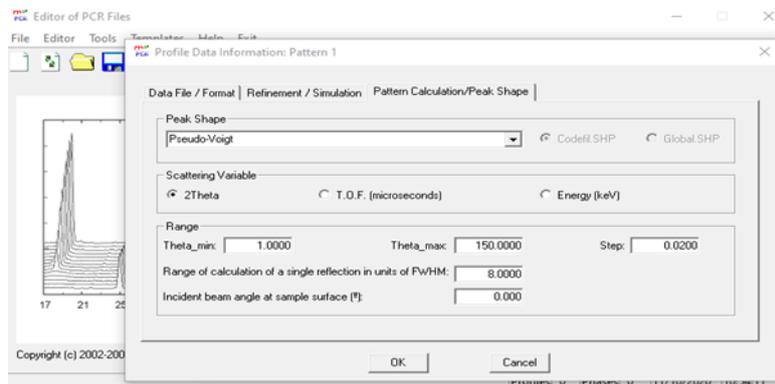
En haut de l'image, il existe trois propositions sont :

Data File/Format : pour ajouter le fichier .dat .

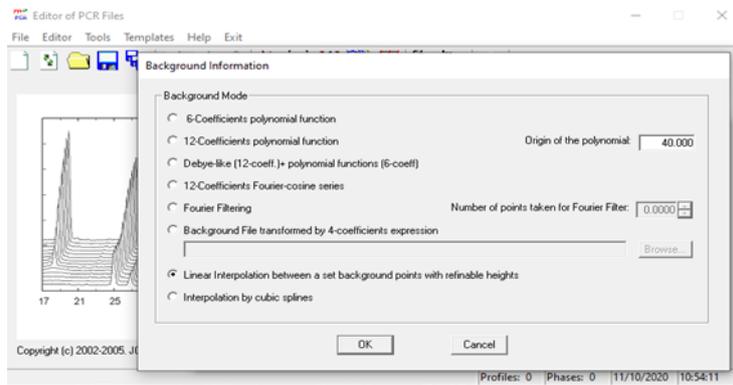
Refinement/Simulation : pour choisir le λ_1 , λ_2 et la ration.



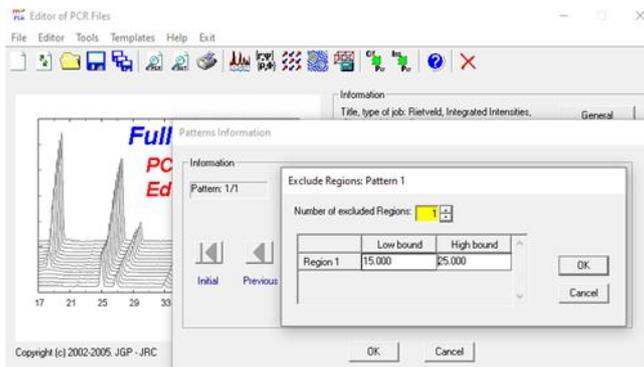
Pattern Calculation/Peak shape : pour choisir Thêta (min) et Thêta (max) et le pas (step) :



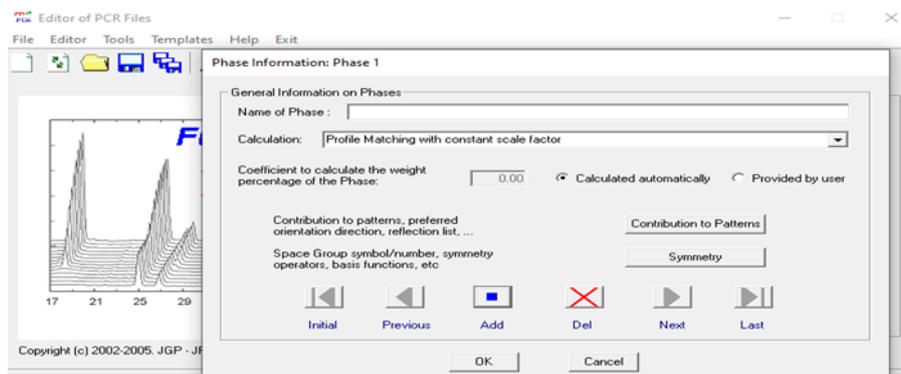
_ On passe sur la deuxième Background Type, il permet d'ajouter la liste de Background qu'on a parlé dernièrement :



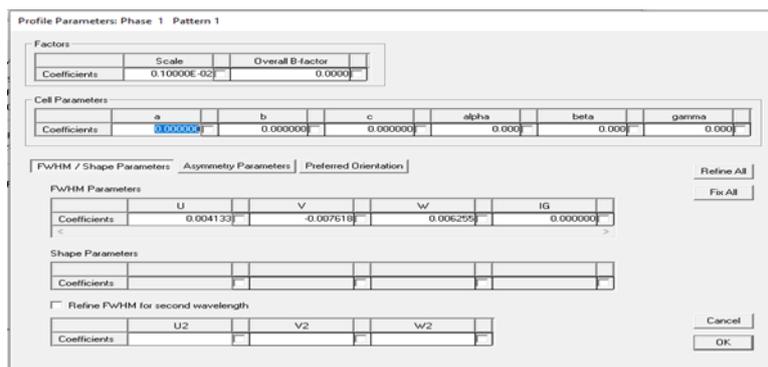
_ La troisième Excluded regions, lorsque on ne veut pas calculer certaines régions, on ajoute cette région par un intervalle soit disant à 15 jusqu'à 25 :



_ On passe à Phases et clique sur Add, cette entrée permet d'ajouter le nom de phase et le groupe de symétrie :



_ On va en dernier étape c'est Refinement, il permet d'ajouter les paramètres de maille et de profil (U VW η...) par cliquer sur Profile :



Et on ajoute la liste de background par cliquer sur Background.

_ Une fois on termine les étapes précédentes, il doit être enregistré le PCR par cliquer sur Save Data .

- ▶ Si nous voulons démarrer le PCR, il faut cliquer sur l'icône Run Fullprof program .
- ▶ Pour diminuer la valeur de χ^2 (chi2) on couche sur les paramètres de maille et de profil.