

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 :

***Propriétés structurales, optique et  
vibrationnelles de matériaux double tungstates  
AB(XO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
[A=Li, Na, k ; B=Al, Lu ; X=W, Mo]***

Présenté par :

**BOUDJELLAL ILYAS TAQIY EDDINE**

Préparé en collaboration de laboratoire : LASICOM

Devant le jury composé de :

<b>Benhaffaf Abderrahmane</b>	MAA	U. Blida1	Président
<b>Derbal Mourad</b>	Professeur	U. Blida1	Encadreur
<b>Rekik Brahim</b>	MCA	U. Blida1	Examineur

Blida 1-2017/2018-

MA-530-160-1

## ملخص

لقد أصبحت المواد الثنائية التنجستاتية للعناصر القلوية والعناصر ثلاثية التكافؤ مركبات تمت دراستها بفعالية لخصائصها البصرية الرائعة. في هذه الأطروحة قمنا بدراسة الخصائص الهيكلية والبصرية وذات الاهتزاز لمواد التنجستات الثنائية  $AB(XO_4)_2$  [A=Li,K,Na, B=Lu,AL, X=W,Mo] التي تناولناها مع الأيونات الأرضية النادرة الثلاثية التكافؤ  $Tb^{3+}$  و  $Eu^{3+}$ .

في هذه الدراسة ، قمنا بتحليلها بواسطة حيود أشعة إكس البنية البلورية لمركباتنا. سمح لنا استخدام برنامج تعريف XPert High Score Plus بالبحث عن التركيب الأكثر احتمالاً للمركب بالإضافة إلى تطور معلمات الشبكة كدالة للتركيز. وهكذا تمكنا من مراقبة تطور التغيرات الهيكلية التي ظهرت أثناء المعالجة الحرارية.

تم تحليل مركباتنا باستخدام SEM للتشكيل، و EDS للدستور الكيميائي. تم استخدام مطيافية الامتصاص بالأشعة تحت الحمراء والطيفي الامتصاص المنتشر للخصائص البصرية. جعلت النتائج التي تم الحصول عليها من الممكن مناقشة طرق الاهتزاز واستيعابها البصري .



## RÉSUMÉ

Les matériaux doubles tungstate d'éléments alcalins et d'éléments trivalents sont devenus des composés activement étudiés pour leurs propriétés optiques remarquables. Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales, optique et vibrationnelles de matériaux double tungstates  $AB(XO_4)_2$  [ $A=Li, Na, K$  ;  $B=Al, Lu$  ;  $X=W, Mo$ ] que nous avons dopé par les ions terre rare trivalent  $Eu^{3+}$  et  $Tb^{3+}$ .

Pour cette étude, nous avons analysé par diffraction des rayons X les structures cristallines de nos composés. L'utilisation des logiciels d'identification XPert HighScore Plus nous ont permis de trouver la structure, la plus probable, du composé synthétisé ainsi que l'évolution des paramètres de mailles en fonction de la concentration. Nous avons ainsi pu observer l'évolution des changements structuraux apparus au cours des traitements thermiques.

Nos composés ont été analysés au moyen d'un MEB, pour la morphologie, et l'EDS pour la constitution chimique. La spectroscopie d'absorption infrarouge et la spectrophotométrie d'absorption diffuse a été utilisée pour les propriétés optiques. Les résultats obtenus ont permis de discuter les modes de vibrations et leur absorbance optique.

## ABSTRACT

The double tungstate materials of alkaline elements and trivalent elements have become compounds actively studied for their remarkable optical properties. In this thesis we have studied the structural, optical and vibrational properties of  $AB(XO_4)_2$  double tungstate materials [A = Li, Na, K; B = Al, Lu; X = W, Mo] that we doped with the trivalent rare earth ions  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$ .

For this study, we analyzed by X-ray diffraction the crystalline structures of our compounds. The use of XPert HighScore Plus identification software allowed us to find the most probable structure of the synthesized compound as well as the evolution of mesh parameters as a function of concentration. We have thus been able to observe the evolution of the structural changes that appeared during heat treatments.

Our compounds were analyzed using SEM for morphology and EDS for chemical constitution. Infrared absorption spectroscopy and diffuse absorption spectrophotometry were used for optical properties. The results obtained made it possible to discuss the modes of vibration and their optical absorbance.

## REMERCIEMENTS

*A la fin de ce chemin orné d'un master en physique des matériaux, je tiens d'exprimer tous mes reconnaissances au grand ALLAH qui mon offre cette réussite.*

*Ce travail s'est déroulé au sein du laboratoire LASICOM de l'université Saad Dahlab Blida 1.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur MOURAD DERBAL, professeur à l'université Blida 1, directeur de mémoire et directeur du laboratoire LASICOM, pour m'avoir dirigé et conseillé pour la réalisation de cette mémoire. Je le remercie aussi pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de mémoire.*

*Je remercie monsieur le docteur B.BOUTAHRAOUI, le Co-encadreur de ce travail pour son soutien.*

*Un grand merci à monsieur B.REKIK, Maître de conférences A membres de l'équipe de LASICOM qui mon honneur de présenté comme juré de soutenance.*

*Je remercie aussi monsieur A.Benhaffaf, président de mon jury, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce travail.*

*Je remercie aussi tous les autres membres de l'équipe de LASICOM : monsieur le docteur A.BOUMADDIENNE, Madame S.OUIR, Madame F.BOUAMRA. En particulier monsieur A.DEMIAI Allah yarhmo.*

*Un grand merci aussi à Melle I.LANEZ et Melle N.BOUCHELAGHEM, Sur leur temps et les aider pendant ce travail.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement mes parents, et toutes mes familles pour l'éducation pour leurs patiences et leurs sacrifices. A tous mes proches, A tous mes ami(e)s ; MOULOUD, AMMAR, A tous ceux que j'aime.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont formé, conseillé, guidé et aidé durant toute cette mémoire.*

## **LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES**

Figure I.1 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles molybdates.....	16
Figure I.2 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates .....	16
Figure I.3 : Relations entre les différentes familles structurales rencontrées parmi les doubles tungstates.....	17
Figure I.4: Structure type $KAl(MoO_4)_2$ groupe d'espace $[P\bar{3}m1 (D_3d^3)]$ .....	20
Figure I.5 : Dépendance radiale des densités de probabilité des orbitales 4f, 5s et 5p de l'ion $Pr^{3+}$ obtenues par un calcul ab-initio de type Hartree-Fock.....	25
Figure I.6 : Eclatement de la configuration $4f^N$ de l'ion $Ln^{3+}$ sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien. $H_{ee}$ : répulsion coulombienne ; $H_{SO}$ : couplage spin-orbite ; $H_{CC}$ : champ cristallin.....	25
Figure I.7. Diagramme d'énergie de l'ion $Eu^{3+}$ .....	27
Figure I.8 .Diagramme d'énergie de l'ion $Tb^{3+}$ montrant le phénomène de relaxation croisée.....	28
Figure II.1 : mortier et pilon en agate.....	30
Figure II.2 : La balance de type Sartorius Basic.....	30
Figure II.3 : Four tubulaire de marque CARBOLITE.....	31
Figure II.4 : Four a moufle de type CARBOLITE.....	32
Figure II.5 : étuve de type CARBOLITE PF 60.....	32
Figure II.6 : profil du traitement thermique.....	34
Figure II.7 : Principe de la loi de Bragg .....	35
Figure II.8 : Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano ....	36
Figure II.9 : Photographie de diffractomètre de Rayons X type BRUKER D2 en configuration $\theta/\theta$ de Bragg-Brentano.....	36
Figure II.10 : Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Scor Plus.....	37
Figure II.11 : Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR.....	39

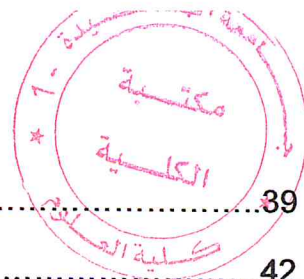


Figure II.12 : Spectromètre FTIR JASCO-4100.....	39
Figure II.13 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS.....	42
Figure II.14 : un ruban de carbone vitreux double face.....	42
La figure II.15 : Le microscope électronique à balayage QUANTA 650.....	43
Figure II.16: Spectrophotomètre modèle Cary500 de VARIAN.....	44
Figure II.17: Schéma optique de la sphère intégrante.....	45
Figure II.18: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	45
Figure III.1: Diffractogramme de rayons X des composés $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ pour différentes température .....	49
Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X des composés $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ pour différentes température .....	51
Figure III.3 : Régions de concentration et de température de cristallisation dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ de $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ (région 4) et les phases voisines: $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ (région 1) ; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ (région 2) ; $\text{Al}_2\text{O}_3$ (région 3) ; $\text{Na}_3\text{AlW}_5\text{O}_{18}$ (région 5) ; et $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ (région 6).....	52
Figure III.4 : Phases liées à la structure du système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ . $\text{WO}_6$ octaèdres et $\text{WO}_4$ tétraèdres sont représentés en gris clair, Na en noir. (c) $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ vu le long de [100]. (d) $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ vu le long de [100].....	53
Figure III.5 : Diffractogramme de rayons X des composés $\text{KAl}(\text{WO}_4)_2$ pour différentes température .....	55
Figure III.6 : Diffractogramme de rayons X des composés $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ pour différentes température.....	57
Figure III.7: Projection de la structure cristalline de $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ le long de l'axe a.....	58
Figure III.8 : Diffractogramme de rayons X des composés $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ pour différentes température .....	59
Figure III.9 : Structure de $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	60
Figure III.10 : Diffractogramme de rayons X des composés $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ pour différentes température.....	62
Figure III.11 : Projection de la structure de $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ [36] .....	63
Figure III.12 : Images MEB du composé $\text{KAl}(\text{WO}_4)_2$ .....	64
Figure III.13 : Images MEB du composé $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ .....	64
Figure III.14: Images MEB du composé $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ .....	65

Figure III.15: Images MEB du composé $KAl(MoO_4)_2$ .....	65
Figure III.16: Images MEB du composé $LiAl(MoO_4)_2$ .....	66
Figure III.17: Images MEB du composé $NaAl(MoO_4)_2$ .....	66
Figure III.18: Spectre EDS du composé $NaAl(WO_4)_2$ .....	67
Figure III.19: Spectre EDS du composé $LiAl(WO_4)_2$ .....	68
Figure III.20 : Spectre EDS du composé $KAl(WO_4)_2$ .....	69
Figure III.21 : Spectre EDS du composé $LiAl(MoO_4)_2$ .....	70
Figure III.22: Spectre EDS du composé $KAl(MoO_4)_2$ .....	71
Figure III.23: Spectre EDS du composé $NaAl(MoO_4)_2$ .....	72
Figure III.24 : Spectres obtenus par FTIR de composé $KAl(MoO_4)_2$ .....	73
Figure III.25 : Spectres obtenus par FTIR de composé $NaAl(MoO_4)_2$ .....	75
Figure III.26 : Spectres obtenus par FTIR de composé $LiAl(MoO_4)_2$ .....	76
Figure III.27 : Spectres obtenus par FTIR de composé $NaAl(WO_4)_2$ .....	77
Figure III.28 : Spectres obtenus par FTIR de composé $LiAl(WO_4)_2$ .....	78
Figure III.29 : Diffractogramme de rayons X des composés $Li Lu_{(1-x)} Eu_x (WO_4)_2$ pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol\%}$ ) .....	80
Figure III.30 : Diffractogramme de rayons X des composés $Li Lu_{(1-x)} Tb_x (WO_4)_2$ pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol\%}$ ).....	81
Figure III.31 : Spectres obtenus par FTIR des composés $Li Lu_{(1-x)} Eu_x (WO_4)_2$ pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol\%}$ ).....	82
Figure III.32 : Spectres obtenus par FTIR des composés $Li Lu_{(1-x)} Tb_x (WO_4)_2$ pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol\%}$ ).....	82
Figure III.33 : Images MEB du composé $Li Lu_{(1-x)} Eu_x (WO_4)_2$ pour $x=7 \text{ mol\%}$ .....	84
Figure III.34: Images MEB du composé $Li Lu_{(1-x)} Tb_x (WO_4)_2$ pour $x=7 \text{ mol\%}$ .....	85
Figure III.35: Spectre EDS du composé $Li Lu_{(1-x)} Tb_x (WO_4)_2$ pour $x=7 \text{ mol\%}$ .....	85
Figure III.36: Spectre EDS du composé $Li Lu_{(1-x)} Eu_x (WO_4)_2$ pour $x=7 \text{ mol\%}$ .....	86
Figure III.37 : Spectres de transmission UV-Vis-NIR des composés $Li Lu_{(1-x)} Eu_x$ $(WO_4)_2$ pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol\%}$ ).....	88
Figure III.38 : Spectres de transmission UV-Vis-NIR des composés $Li Lu_{(1-x)} Tb_x$ $(WO_4)_2$ pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol\%}$ ).....	89



## *LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX*

Tableau I.1. Structure électronique des terres rares et des ions +3 correspondant...	22
Tableau III.1 : Condition expérimentales de synthèse du composé $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ .....	48
Tableau III.2 : Condition expérimentales de synthèse de composé $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ .....	50
Tableau III.3 : Condition expérimentales de synthèse de composé $\text{KAl}(\text{WO}_4)_2$ .....	54
Tableau III.4 : Condition expérimentales de synthèse de composé $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	56
Tableau III.5 : Condition expérimentales de synthèse de composé $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	58
Tableau III.6 : Condition expérimentales de synthèse de composé $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	61
Tableau III.7 : Compositions élémentaires en pourcentages massique.....	67
Tableau III.8 : Formule chimique du composé $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ .....	68
Tableau III.9 : Compositions élémentaires en pourcentages massique.....	68
Tableau III.10 : Formule chimique du composé $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ .....	69
Tableau III.11 : Compositions élémentaires en pourcentages massique.....	69
Tableau III.12 : Formule chimique du composé $\text{KAl}(\text{WO}_4)_2$ .....	70
Tableau III.12 : Compositions élémentaires en pourcentages massique.....	70
Tableau III.13 : Formule chimique du composé $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	71
Tableau III.14 : Compositions élémentaires en pourcentages massique.....	71
Tableau III.15 : Formule chimique du composé $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	72
Tableau III.16 : Compositions élémentaires en pourcentages massique.....	72
Tableau III.17 : Formule chimique du composé $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	73
Tableau III.18 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	74
Tableau III.19 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	75
Tableau III.20 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	76
Tableau III.21 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ .....	77
Tableau III.22 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ .....	78

Tableau III.23 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du Li Lu <sub>(1-x)</sub> Eu <sub>x</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> pour différentes concentrations.....	83
Tableau III.24 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du Li Lu <sub>(1-x)</sub> Tb <sub>x</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> pour différentes concentrations.....	83
Tableau III.25 : Compositions élémentaires en pourcentages massique.....	86
Tableau III.26 : Formule chimique du composé Li Lu (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	86
Tableau III.27 : Compositions élémentaires en pourcentages massique.....	86
Tableau III.28 : Formule chimique du composé Li Lu (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	87

## TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION .....	13
--------------------	----

### CHAPITRE I : Généralités sur les tungstates

I-1- Les tungstates .....	15
I-1-1- Les doubles tungstates.....	15
I-1-2- Les scheelites.....	18
I-1-3- type gamma: $\text{RbPr}(\text{WO}_4)_2$ .....	19
I-1-4- type KAl ( $\text{MoO}_4$ ) <sub>2</sub> .....	19
I-1-5- les wolframites (Fe, Mn) $\text{WO}_4$ .....	20
I-2-1-spectroscopiques des ions de terres rares .....	21
I.2.2. Propriétés optiques des ions lanthanides trivalents.....	22
I.2.3. Diagramme d'énergie de l'ion $\text{Ln}^{3+}$ libre.....	23
I.2.4. Niveaux d'énergie des ions $\text{Ln}^{3+}$ dans une matrice cristalline.....	24
I.3. Choix de l'ion $\text{Eu}^{3+}$ dans double tungstate $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ .....	26
I.4. Choix de l'ion $\text{Tb}^{3+}$ dans double tungstate $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ .....	27

### CHAPITRE II : Techniques d'élaboration

#### INTRODUCTION

II-1- Elaboration de matériaux .....	29
II-2- Matériels utilisés .....	29
II-3- Réalisation de la synthèse.....	32
II-4- Techniques d'analyse et de caractérisation .....	34
II-4-1- Diffraction des Rayons X (DRX) .....	34
II-4-1-1- Principe : Loi de Bragg.....	34
II-4-1-2- Mesure et appareillage .....	36
II-4-2-3-L'identification structurale (High Score Plus).....	37
II-4-2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	38

II-4-2-1- Principe.....	38
II-4-2-2- Préparation des pastilles et appareillage de mesure.....	39
II-4-3- Microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse EDS .....	40
II-4-3-1- Préparations les échantillons .....	42
II-4-3-2- Appareillage.....	43
II-4-4- Spectrophotomètre d'absorption diffuse (UV-Vis-NIR).....	43
II-4-4-1- Fonctionnement d'un spectrophotomètre .....	45

### CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III-1 Introduction .....	47
III-2- Composés AB(XO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [A=Li, Na, k ; B=Al ; X=W, Mo].....	47
III-2-1- Caractérisation structurale par DRX .....	47
III-2-1-1- Composé LiAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	47
III-2-1-2- Composé NaAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	50
III-2-1-3- Composé KAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	54
III-2-1-4- Composé LiAl (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	55
III-2-1-5- Composé KAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	58
III-2-1-6- Composé NaAl (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	60
III-2-2- Résultats MEB et EDS .....	63
III-2-2-1- Morphologie .....	63
III-2-2-1-1- Composé KAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	63
III-2-2-1-2- Composé LiAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	64
III-2-2-1-3- Composé NaAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	65
III-2-2-1-4- Composé KAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	65
III-2-2-1-5- Composé LiAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	66
III-2-2-1-6- Composé NaAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	66

III-2-2-2- Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS).....	67
III-2-2-2-1- Composé NaAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	67
III-2-2-2-2- Composé LiAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	68
III-2-2-2-3- Composé KAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	69
III-2-2-2-4- Composé LiAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	70
III-2-2-2-5- Composé KAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	71
III-2-2-2-6- Composé NaAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	72
III-2-3- Résultats expérimentaux FTIR .....	73
III-2-3-1- Composé KAl (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	73
III-2-3-2- Composé NaAl (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	74
III-2-3-3- Composé LiAl (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	75
III-2-3-4- Composé NaAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	77
III-2-3-5- Composé LiAl(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	78
III-3-ComposésLi Lu (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> dopé Eu <sup>3+</sup> et Tb <sup>3+</sup> .....	79
III-3-1- Caractérisation structurale par DRX .....	79
III-3-2- Résultats expérimentaux FTIR .....	82
III-3-3- Résultats MEB et EDS .....	84
III-3-3-1- Morphologie .....	84
III-3-3-2- Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS).....	85
III-3-4- Spectres d'absorption diffuse UV-Vis-NIR .....	87
Conclusion.....	90
References bibliographie .....	92

## *Introduction*

Depuis des années les chercheurs ont fait des études intensives sur les matériaux tungstates ont été réalisés sur ces basés de leur les propriétés physiques (structurales, vibrationnelles et optiques) et notamment pour leur applications spectroscopique (matériaux laser, scintillateur), électronique, électro-optique ou phononiques. Parmi les matrices oxydes inorganique étudiées on peut citer les matériaux doubles tungstates et molybdates de formule générale  $AB(XO_4)_2$ , où A est un cation monovalent, B un cation trivalent et X c'est le tungstène W ou bien le molybdène Mo. Certains de ces composés ont été assez bien étudiés depuis de nombreuses années en raison de leurs propriétés de la luminescence pour des applications dans les domaines de la phosphorescence, laser et de scintillation.

Dans ce travail, nous avons synthétisé une série de composés double tungstates de formulation  $AB(XO_4)_2$  [A=Li, Na, K ; B=Al, Lu ; X=W, Mo] par réaction à l'état solide à haute température. Pour le cas des composés avec B = Al, et en raison de la difficulté et l'absence de données expérimentales de ce type de matériaux, nous avons cherché des protocoles de synthèses dans le but de former les phases doubles tungstates. Pour le cas des composés avec A = Li, B = Lu et X = W, nous avons entamé une étude en dopant cette matrice inorganique par les ions terres rares trivalents  $Tb^{3+}$  et  $Eu^{3+}$  et ce dans le but de faire une étude sur la luminescence de ces ions soit en dopage unique soit en co-dopage  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$ .

L'étude de ces matériaux s'est déroulée en commençant d'abord par les protocoles de synthèse par réaction à l'état solide, ensuite les caractérisations structurales et vibrationnelles et enfin par des analyses morphologiques MEB et quantitatives EDS.

Dans ce mémoire de Master, le présent travail, peut être scindé en trois chapitres :

Le premier chapitre représente l'essentiel d'une recherche bibliographique sur les tungstates qui a permis de faire le classement de ces composés en quatre grandes familles double tungstate. Dans ce même chapitre nous avons présenté une rétrospective sur la spectroscopie des ions terres rares.

Dans le deuxième chapitre nous avons exposé les méthodes d'élaborations de nos matériaux ainsi que les différentes techniques d'analyse et de caractérisation (la DRX, Spectroscopie Infrarouge (FTIR), Microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse EDS et Spectrophotomètre d'absorption diffuse (UV-Vis-NIR)) utilisé pour étudier notre composées.

Le dernier chapitre est consacré à interpréter les résultats expérimentaux ainsi que les discussions relatives aux propriétés structurales, vibrationnelles et optiques des composés  $AB(XO_4)_2$  [A=Li, Na, k ; B=Al, Lu ; X=W, Mo].

Les résultats sont présentés en deux parties, la première concernant la famille  $AB(XO_4)_2$  avec A=Li, Na, k et B=Al, X=W, Mo] et la deuxième concernera la même famille avec A =Li, B = Lu et X = W, composés dopés par les éléments terre rares Tb et Eu pour des fractions molaires 0, 0.5, 1.5, 3, 5, 7 et 10 mol%.

Ce travail est achevé par une conclusion générale sur l'ensemble du mémoire.

# CHAPITRE I

## *Généralités sur les tungstates*



## CHAPITRE I

### I-1- Les tungstates :

L'étude de tungstates a été limitée aux deux familles répondant à la stoechiométrie :  $AL(WO_4)_2$  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 ces deux familles [1]. Cet ordre peut dans la majorité des cas être corrélé au rayon ionique et/ou à la masse atomique des cations. Les tungstates étant chimiquement proches des nitrates du point de vue de la nature des liaisons interatomiques, on peut alors envisager la possibilité de l'existence de corrélations similaires.

L'importance des rayons ioniques sur la structure et plus généralement sur la chimie d'un composé (via leur influence sur les liaisons) trouve des explications physiques.

#### I-1-1- Les doubles tungstates :

Les tungstates binaires ou double tungstates de type  $AL(WO_4)_2$ , où A est un alcalin et L un cation trivalent, ont été très largement étudiés par Klevtsov et Klevtsova depuis les années 1960, notamment du point de vue de leur structure. Dans une étude synthétique [2], de tous les matériaux étudiés, les auteurs ont montré que :

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

- les scheelites  $CaWO_4$

- type gamma-Rb  $Pr(MoO_4)_2$

-type  $KAl(MoO_4)_2$

- les wolframites  $(Fe, Mn)WO_4$

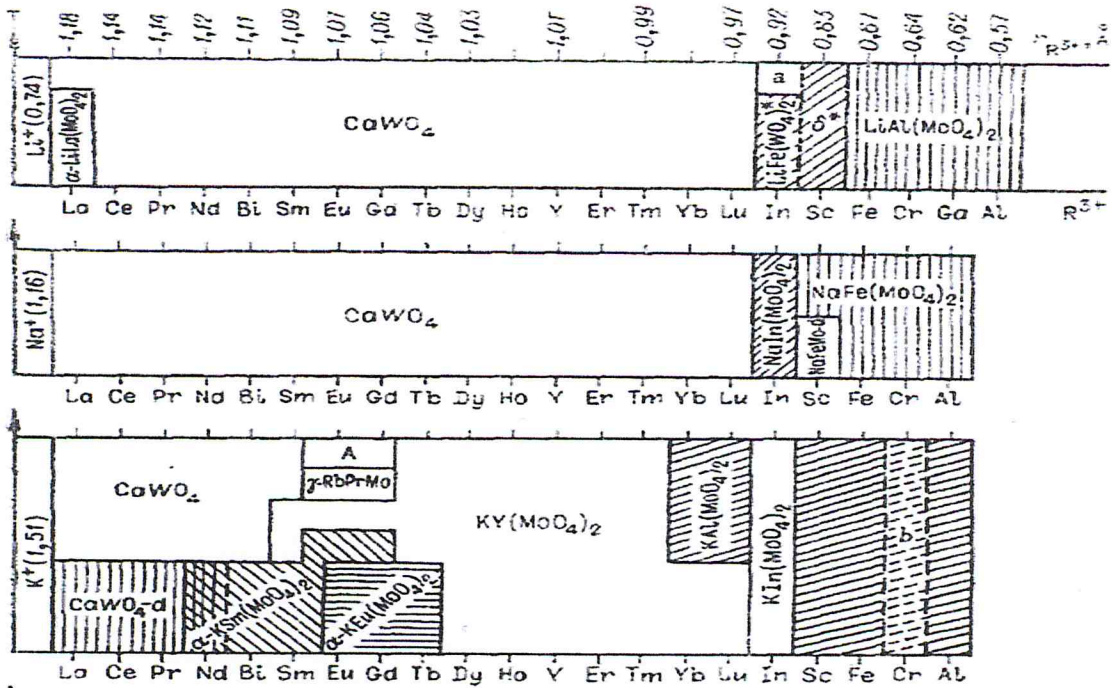


Figure 1.1 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles molybdates [2-3].

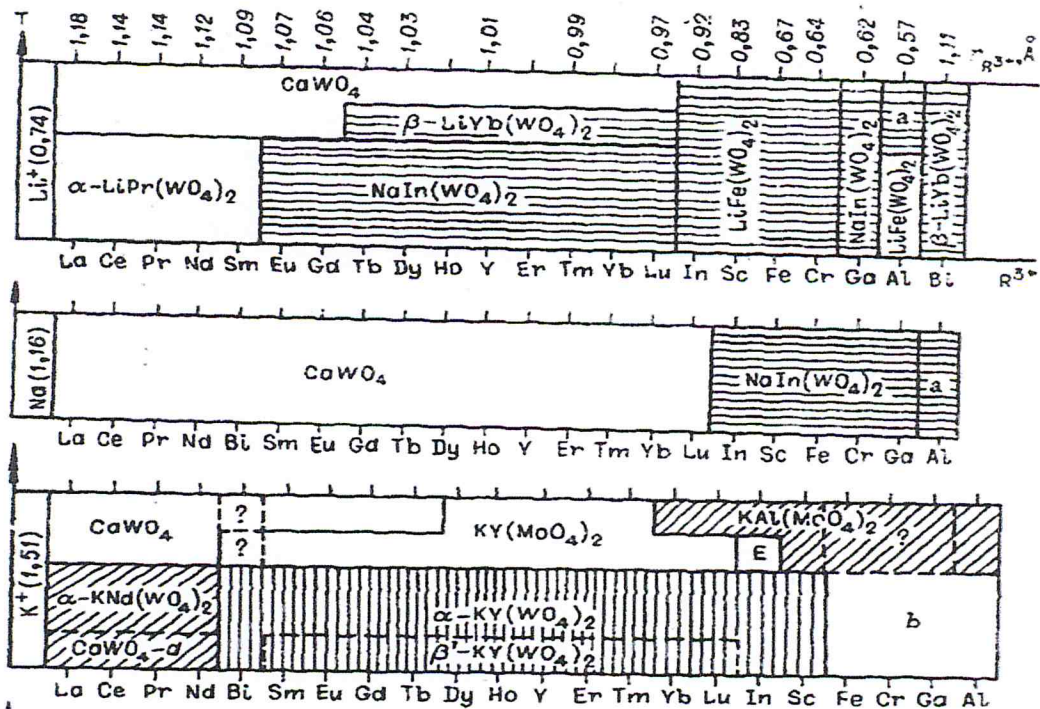


Figure 1.2 : Familles structurales dans lesquelles sont impliqués les doubles tungstates [2-3].

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

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

Les structures de ces composés, bien que différentes, sont donc en fait relativement proches les unes des autres. Les auteurs ont en quelque sorte établie une partie de l'arbre généalogique des tungstates (figure I.3) [4].

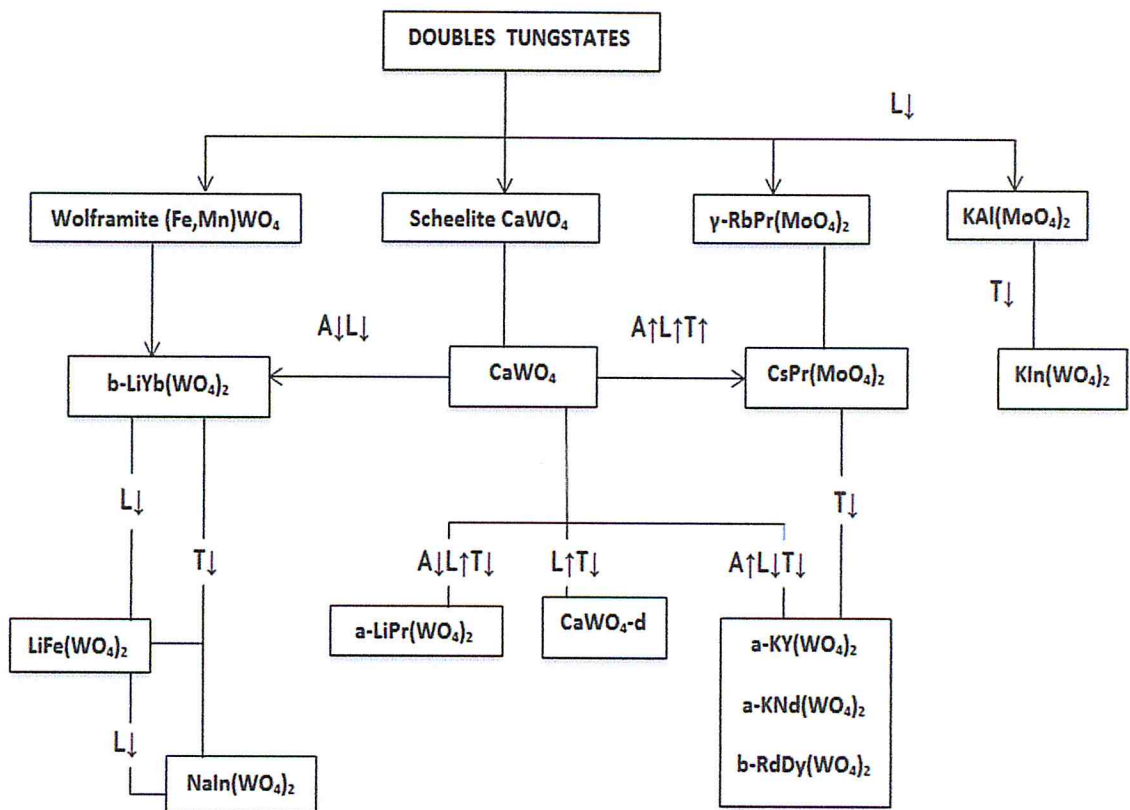


Figure I.3 : Relations entre les différentes familles structurales rencontrées parmi les doubles tungstates.

A - rayon ionique alcalin    L – rayon ionique trivalent    T – température

↑ - augmentation    ↓ - diminution

## I-1-2- Les scheelites :

Les scheelites divisées en quatre grandes familles types, la plus représentée est la scheelite  $\text{CaWO}_4$  qui regroupe :

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

La forme des cristaux de ces trois structures tend vers celle que présentent les scheelites pures : les paramètres de maille a et b sont très voisins et  $\beta$  tend vers  $90^\circ$ . L'arrangement cationique reste également voisin de celui des scheelites. Ce sont des structures en feuillets excepté  $\alpha\text{-KY}(\text{WO}_4)_2$  qui présente une structure tridimensionnelle en rubans. Une différence notable avec les deux groupes précédemment décrits est que la coordinence du tungstène augmente de 4 à 6. Ce groupe concerne les tungstates de potassium et rubidium à basse température pour tous les cations  $\text{L}^{3+}$  sauf ceux plus petits que  $\text{Fe}^{3+}$ .

-Le dernier groupe de la famille scheelite concerne les composés isostructuraux de  $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$ . De classe triclinique, ces structures sont très proches du groupe précédent notamment du point de vue du motif des polyèdres de coordination du

tungstène. Sont concernés les tungstates de lithium avec des cations  $L^{3+}$  volumineux, à basse température.

### **I-1-3- type gamma: $RbPr(WO_4)_2$**

La deuxième grande famille structurale identifiée parmi les tungstates doubles concerne les composés isostructuraux ou très proches de  $\gamma\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$ . La coordination des cations autres que W reste analogue à celle de leurs homologues dans la famille scheelite mais le tungstène est ici toujours en coordinence 6. La différence majeure avec la famille scheelite vient du fait que les cations  $A^+$  et  $L^{3+}$  sont à présent dans des plans différents, parallèles à (001). Cette famille regroupe les composés où  $A^+ = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+$  et où  $L^{3+}$  a un rayon ionique élevé. C'est une structure orthorhombique relativement proche de la scheelite et de la scheelite distordue ( $\text{CaWO}_4\text{-d}$ ), peu stable à basse température si le rayon de l'alcalin devient trop important (Rb).

Deux autres structures sont également associées à cette famille :



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

### **I-1-4- type KAl ( $\text{MoO}_4$ )<sub>2</sub>:**

La troisième grande famille de composés regroupe les structures type  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$  et  $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$ . La première, trigonale ( $P\bar{3}m1$ ) [5]. La Figure I.4 est une structure en feuillets rencontrée avec les petits cations  $L^{3+}$  et les cations  $A^+$  de taille importante. [6].

Son lien de parenté avec les deux premières familles vient du fait qu'à haute température elle se transforme en type  $\text{CaWO}_4$  ou  $\gamma\text{-RbPr}(\text{MoO}_4)_2$ . Bien qu'orthorhombique et présentant un réseau tridimensionnel, la structure  $\text{KIn}(\text{MoO}_4)_2$  lui est associée, car elle concerne les mêmes rapports de taille des

cations, les arrangements cationiques sont quasiment identiques et les paramètres de maille sont très voisins (dans les deux cas, W est tétracoordiné).

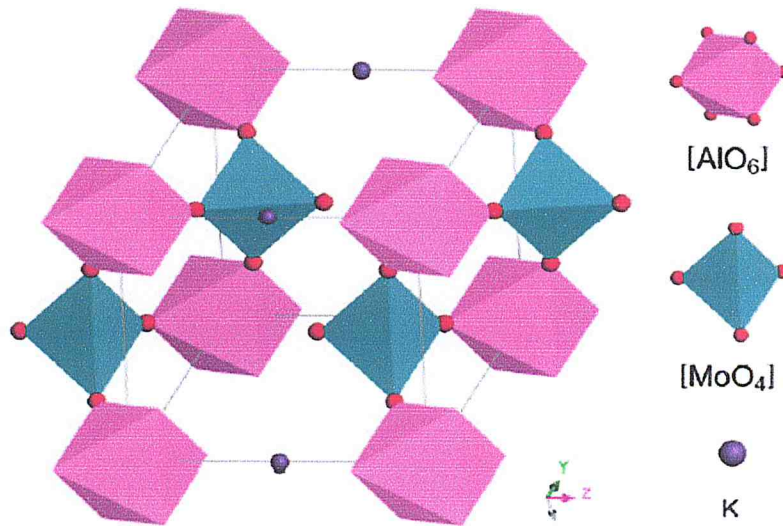


Figure I.4: Structure type  $KAl(MoO_4)_2$  groupe d'espace  $[P\bar{3}m1 (D_{3d}^3)]$  [7]

#### I-1-5- les wolframites (Fe, Mn) $WO_4$ :

La dernière famille identifiée de la wolframite (Fe, Mn)  $WO_4$  dans laquelle sont regroupées les structures monocliniques  $NaIn(WO_4)_2$   $P2/c$ ,  $\beta$ - $LiYb(WO_4)_2$   $P2/n$  et  $LiFe(WO_4)_2$   $C2/c$ . Elle concerne les tungstates comprenant des petits cations  $L^{3+}$  et  $A^+$  qui se répartissent aléatoirement sur les sites du fer et du manganèse [8-9].

L'environnement de tous les cations est octaédrique. On n'observe pas de structure purement wolframite comme c'est le cas pour les scheelites : la structure wolframite est décrite comme présentant deux feuillets d'oxygène suivant « a », alors que, pour des raisons de remplissage des sites cationiques, les trois structures citées ici présentent quatre feuillets. On a donc un paramètre « a » voisin du double de celui de la wolframite.

Cette famille est un peu différente des trois premières car son lien de parenté avec celles-ci n'est pas immédiat : il est en effet assez aisé de passer de  $CaWO_4$  à  $\gamma$ - $RbPr(MoO_4)_2$  puis à  $KAl(MoO_4)_2$ , mais la modification structurale menant ensuite au wolframite n'est pas évidente. La transformation  $CaWO_4 \rightarrow (FeMn)WO_4$  a été

montrée [10]. mais ne peut pas s'appliquer dans le cas des structures monocliniques  $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$  puisque le paramètre "a" est doublé. Toutefois, on pourra admettre que ces deux familles sont proches l'une de l'autre notamment par la similitude des feuillets entre les structures type wolframite et  $\alpha\text{-KNd}(\text{WO}_4)_2$ .

### **I-2-1-spectroscopiques des ions de terres rares :**

Les terres rares ont été découvertes fin du 18<sup>ème</sup> siècle (1794) par J.Gadolin à Ytterby en suède sous forme d'oxydes contenant de nombreux éléments qu'il appela Ytria. La séparation de ces éléments, très proches chimiquement, a été laborieuse puisqu'il a fallu plus de 100 ans pour qu'ils soient tous isolés.

La famille des terres rares regroupe les éléments lanthanides de numéros atomiques compris entre  $Z=57$  (lanthane, La) et  $Z = 71$  (lutécium, Lu), auxquels sont associés les éléments scandium (Sc,  $Z = 21$ ) et yttrium (Y,  $Z = 39$ ) de propriétés chimiques voisines. [11]

L'ion terre rare Ln	Nom	Configuration électronique atome	Configuration électronique ion	Rayon ionique Ln <sup>3+</sup> (Å°)
<sup>57</sup> La	Lanthane	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]	1.061
<sup>58</sup> Ce	Cérium	[Xe]4f <sup>2</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>	1.034
<sup>59</sup> Pr	Praséodyme	[Xe] 4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	1.013
<sup>60</sup> Nd	Néodyme	[Xe] 4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>	0.995
<sup>61</sup> Pm	Prométhéum	[Xe] 4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>	0.979
<sup>62</sup> Sm	Samarium	[Xe] 4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>	0.964
<sup>63</sup> Eu	Europium	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>	0.950
<sup>64</sup> Gd	Gadolinium	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	0.938
<sup>65</sup> Tb	Terbium	[Xe] 4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>	0.923
<sup>66</sup> Dy	Dysprosium	[Xe] 4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>	0.908
<sup>67</sup> Ho	Holmium	[Xe] 4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>	0.894
<sup>68</sup> Er	Erbium	[Xe] 4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>	0.881
<sup>69</sup> Tm	Thulium	[Xe] 4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>	0.869
<sup>70</sup> Yb	Ytterbium	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>	0.858
<sup>71</sup> Lu	Lutécium	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	0.848

Tableau I.1. Structure électronique des terres rares et des ions +3 correspondants

### I.2.2. Propriétés optiques des ions lanthanides trivalents :

Les propriétés optiques des ions de TR découlent de leur configuration électronique. La configuration électronique des ions de TR est [Xe]4f<sup>n</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>, où [Xe] correspond à la configuration électronique du xénon et *n* le nombre d'électrons de la couche électronique 4f, *n* variant de 0 (pour le lanthane) à 14 (pour le lutécium). Lorsque les ions sont insérés dans un verre ou un cristal, l'état d'oxydation prépondérant est trivalent et les couches électroniques 5d et 6s sont vides. Les états bivalent (Eu<sup>2+</sup>, Yb<sup>2+</sup> et Sm<sup>2+</sup>) et tétravalent (Ce<sup>4+</sup>, Pr<sup>4+</sup> et Tb<sup>4+</sup>) sont aussi observés pour quelques ions.

Les propriétés de luminescence des ions de TR sont issues des transitions électroniques intraconfigurationnelles (4f<sup>n</sup> → 4f<sup>n</sup>) et interconfigurationnelles (4f<sup>n-1</sup>5d<sup>1</sup> → 4f<sup>n</sup>). Dans ce dernier cas, l'émission est dans le domaine bleu-UV (pour les



ions  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  ou  $Eu^{2+}$ ) ou à plus haute énergie (pour tous les autres ions de TR) alors que les transitions  $4f-4f$  couvrent la gamme visible - IR.

Par exemple les luminophores convertissent la lumière UV en lumière visible grâce aux ions  $Eu^{2+}$  (bleu),  $Tb^{3+}$  (vert) et  $Eu^{3+}$  (rouge). Les ions de TR sont particulièrement utilisés dans des amplificateurs optiques et des lasers. [12].

### I.2.3. Diagramme d'énergie de l'ion $Ln^{3+}$ libre :

En première approximation, les niveaux d'énergie de la configuration fondamentale  $4f^n$  de l'ion  $Ln^{3+}$  peuvent être supposés comme indépendants de l'environnement cristallin, du fait que les interactions entre les électrons  $4f$  et les ligands sont faibles. On peut donc introduire un hamiltonien, dit de l'ion libre, pour décrire les interactions autres que celles résultant du champ cristallin. L'expression de cet hamiltonien, noté  $H_0$  dans ce qui suit, comporte trois termes principaux :

$$H_0 = H_{conf} + H_e + H_{so}$$

$H_{conf}$  représente l'hamiltonien de configuration et correspond à la somme des énergies cinétiques et potentielles des  $n$  électrons. En d'autres termes il traduit les interactions électron-noyau. Il sépare le niveau de la configuration  $4f^n$  de celui de la configuration  $4f^{n-1}$  d'une énergie de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

$H_e$  représente l'interaction électrostatique traduite par la répulsion coulombienne des électrons de la couche  $4f$  entre eux ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Les moments orbitaux

s'ajoutent pour donner le moment orbital résultant  $\vec{L} = \sum_i \vec{I}_i$  de même les moments

cinétiques de spin donnent  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ . La configuration  $4f$  est ainsi décomposée en

différents termes spectraux  $^{2S+1}L$ , où  $L$  est un nombre entier égal à 0, 1, 2, 3, ... auquel on fait correspondre respectivement les lettres S, P, D, F, ....  $S$  est un nombre entier ou demi-entier. Le nombre  $2S+1$  traduit la multiplicité du terme  $^{2S+1}L$ . Chaque état caractérisé par  $L$  et  $S$  est  $(2S+1)(2L+1)$  fois dégénéré.

$H_{so}$  traduit l'interaction magnétique entre le moment orbital  $\vec{L}$  et le moment cinétique de spin  $\vec{S}$ . L'interaction spin-orbite est représentée par le moment angulaire total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  et vérifie  $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ . Ce couplage dit L-S ou de

Russel-Saunders décompose chaque terme spectral  $^{2S+1}L$  en  $2S+1$  ou  $2L+1$  (selon que  $S < L$  ou  $L < S$ ) niveaux notés  $^{2S+1}L_J$ . [13].

#### **1.2.4. Niveaux d'énergie des ions $Ln^{3+}$ dans une matrice cristalline :**

Lorsque l'ion  $Ln^{3+}$  est inséré dans une matrice cristalline, il est soumis à un champ électrostatique dû aux ions anioniques (appelés ligands) qui l'entourent: c'est le champ cristallin. Plus l'interaction de l'ion  $Ln^{3+}$  avec son environnement est grande, c'est-à-dire plus le recouvrement entre les orbitales de l'ion considéré et les orbitales des autres ions de la matrice est important, plus l'influence du champ cristallin est forte. Alors, pour la configuration fondamentale de  $Ln^{3+}$ , le terme du champ cristallin agit comme un terme d'une perturbation supplémentaire à l'Hamiltonien de l'ion libre. Comme nous allons le décrire, le champ cristallin fait éclater chaque niveau de structure fine  $^{2S+1}L_J$ , en sous-niveaux Stark (effet Stark interne) qui sont séparés d'environ quelques centaines de  $cm^{-1}$ . En effet, l'orbitale 4f a un maximum de densité de probabilité de présence situé très proche du noyau (figure 1.5) qui donne les densités de probabilités de présence des orbitales atomiques par rapport au noyau de l'ion  $Pr^{3+}$  et qui peuvent se généraliser aux autres ions de  $Ln^{3+}$ ). L'orbitale 4f est donc fortement écrantée, par les orbitales 5s et 5p complètement remplies, des effets du réseau de la matrice. Donc les électrons 4f sont peu perturbés dans la matrice par rapport à l'état libre.

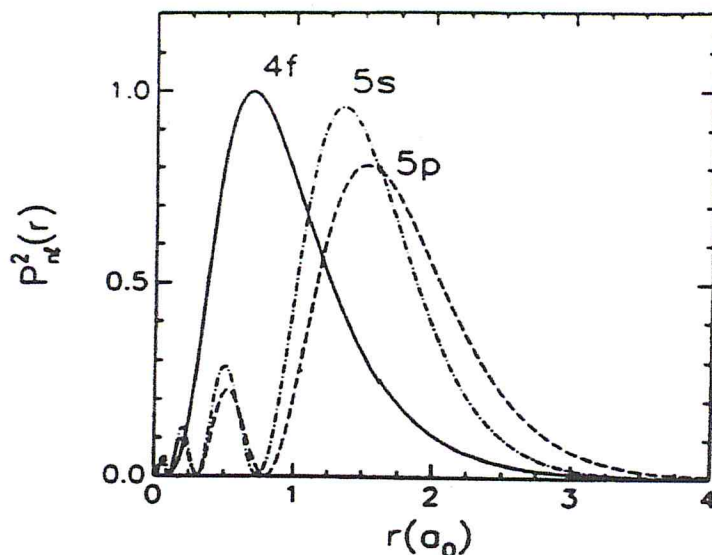


Figure 1.5 : Dépendance radiale des densités de probabilité des orbitales 4f, 5s et 5p de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  obtenues par un calcul ab-initio de type Hartree-Fock

L'Hamiltonien du champ cristallin  $H_{CC}$  possède les mêmes éléments de symétrie que le site cristallographique occupé par l'ion  $\text{Ln}^{3+}$ . Donc, la symétrie sphérique de la fonction d'onde de l'ion libre sera détruite et la dégénérescence des multiplets  $2S+1L_J$  sera levée. Si le nombre  $N$  d'électrons de la couche 4f est pair, alors le nombre de composantes Stark est  $(2J+1)$ , et si  $N$  est impair alors le nombre est  $(J+1/2)$ . La figure 1.6 montre un schéma représentatif d'un diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$ , sous l'influence des différentes interactions citées ci-dessus. [11].

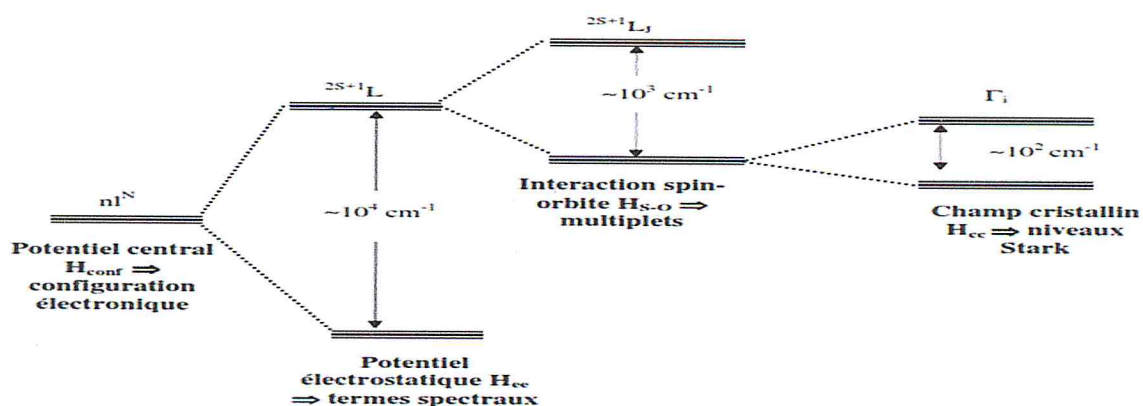


Figure 1.6 : Eclatement de la configuration  $4f^N$  de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$  sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien.  $H_{ee}$  : répulsion coulombienne ;  $H_{SO}$  : couplage spin-orbite ;  $H_{CC}$  : champ cristallin.

### I.3. Choix de l'ion $\text{Eu}^{3+}$ dans double tungstate $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ :

Les matériaux luminescents à base d'ion europium sont une famille reconnue de phosphores rouges. Le fait qu'il existe une émission rouge visible d'europium sous pompage UV en fait un ion dopant intéressant pour les matériaux utilisés dans les lampes fluorescentes, de couleur dispositifs d'éclairage et optoélectroniques [14-18].

L'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , qui présente généralement une intense fluorescence rouge correspondant à la transition d'émission  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  située à 620 nm environ dans les doubles tungstates, est souvent choisi comme centre actif dans les luminophores rouges utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Les intensités relatives des transitions d'émission dépendent de la nature du site cristallographique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Dans un site centro-symétrique les principales transitions observées sont de nature dipolaire magnétique (typiquement  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), au contraire si le site est non centro-symétrique les transitions de nature dipolaire électrique sont généralement plus intenses typiquement  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ). La spectroscopie de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  suscite également un intérêt tout particulier du fait de sa sensibilité extrême à l'environnement cristallin qui permet de l'utiliser comme sonde structurale dans de nombreux matériaux. L'utilisation d'une sonde ponctuelle en luminescence permet de déterminer la symétrie d'un site cristallographique donné et constitue en ce sens une méthode d'analyse structurale plus fine que la diffraction des rayons X. Elle permet bien évidemment de confirmer la symétrie locale, mais elle peut aussi mettre en évidence une faible distorsion du site, indécélable par les méthodes radio cristallographiques qui sont des méthodes globales.

En principe, les transitions à partir ou vers les niveaux d'énergie f sont possibles pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  et dépendent de la structure cristalline et plus particulièrement de la symétrie du site occupé par  $\text{Eu}^{3+}$ . [19]

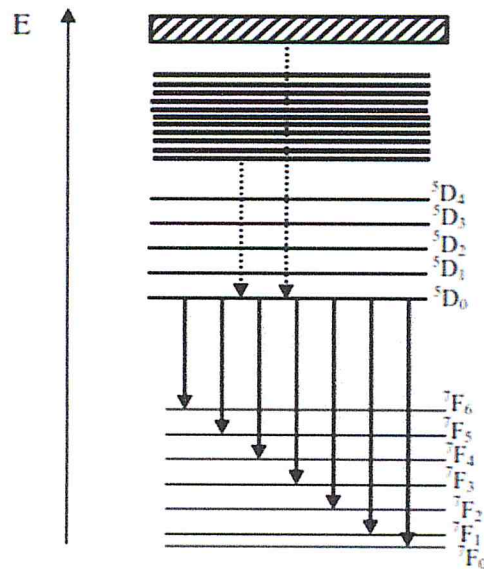


Figure I.7. Diagramme d'énergie de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  [20]

#### I.4. Choix de l'ion $\text{Tb}^{3+}$ dans double tungstate $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ :

L'introduction d'ions de terres rares en tant que centres luminescents dans la matrice hôte a été une amélioration dans le domaine des matériaux luminescents. Parmi les matériaux luminescents, les doubles tungstates et les molybdates de métaux alcalins et de terres rares [21-25].

Parmi les terres rares, il existe deux ions connus pour leur luminescence verte : le terbium trivalent ( $\text{Tb}^{3+}$ ) et l'erbium trivalent ( $\text{Er}^{3+}$ ). Leurs spectres d'émission dans le visible sont donnés respectivement. Dans les matrices oxygénées, il est connu que le niveau  $^5\text{D}_3$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dépeuple par un processus de relaxation croisée faisant intervenir au moins deux ions  $\text{Tb}^{3+}$ . Alors, l'état  $^5\text{D}_4$  devient le principal niveau émetteur figure I.8. Par conséquent, La fluorescence émise de l'ion terbium, correspondant aux transitions  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$  de caractère dipolaire électrique pour  $J$  allant de 0 à 6, se situe dans le domaine visible, ce qui constitue un avantage considérable de point de vue expérimental. [20]

La bande verte spécifique d'émission de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  qui est située à 544 nm est due à la transition  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ . Trois autres pics correspondant à des autres transitions de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  (488nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ), 586 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ) et 623 nm ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ )) ont été observés. [26-27]

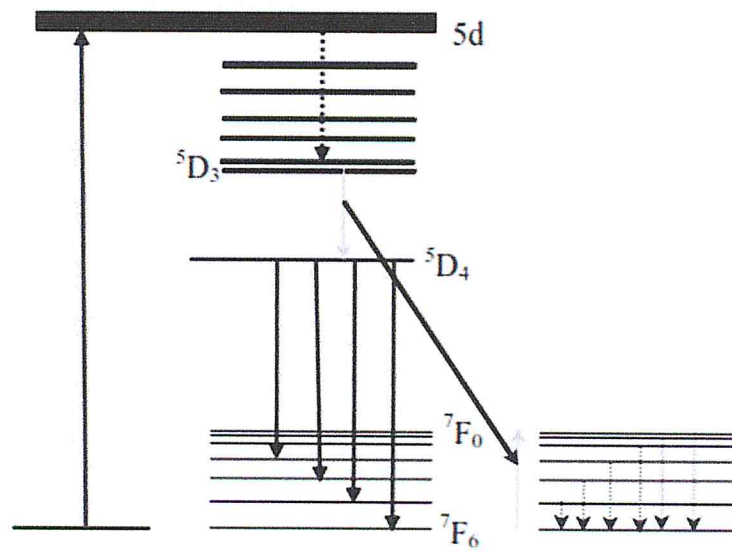


Figure I.8 .Diagramme d'énergie de l'ion Tb<sup>3+</sup> montrant le phénomène de relaxation croisée

# CHAPITRE II

## *Techniques d'élaboration*

## CHAPITRE II

### Techniques d'élaboration

#### - Introduction :

Nous présenterons dans ce chapitre les différentes techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation utilisés dans ce travail. Nous avons synthétisé, caractérisé et analysé une série de composés inorganiques double tungstates de formulation  $AB(XO_4)_2$  [A=Li, Na, K ; B=Al, Lu ; X=W, Mo]. La synthèse a été réalisée par réaction à l'état solide à haute température dans des fours résistifs.

#### II-1- Elaboration de matériaux :

Nous avons élaboré tous nos composés par réaction à l'état solide, à partir des produits de base de hautes puretés suivants (> 99.9%) :  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  et  $Lu_2O_3$ . Tous les produits sont sous forme de poudres et sont broyés et mélangés dans des rapports stœchiométriques suivant les réactions chimiques équilibrées.

#### II-2- Matériels utilisés :

Pour réaliser les synthèses de 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 contenir 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.

#### II-2-1- Nacelles et mortier :

Les nacelles utilisées sont en alumine de haute pureté et non poreuse, afin d'éviter les réactions à hautes températures. Notre contrainte dans le choix des dimensions des nacelles est limitée par le diamètre du corps du tube en alumine servant de support pour nos nacelles et ayant un diamètre de 30 mm.

Le choix du mortier pour la préparation de poudre est très important. En effet un mortier doit être fabriqué par des matériaux très résistants car l'ensemble mortier-pilon doit être assez dur pour pouvoir écraser les poudres. On utilise un mortier en agate associé à un pilon en agate. Figure II.1





Figure II.1 : mortier et pilon en agate

### II-2-2- La balance :

Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type Sartorius Basic à 3 décimales pour les pesées. Figure II.2



Figure II.2 : La balance de type Sartorius Basic

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.

### II-2-3- Four tubulaire de synthèse :

Le four utilisé est un four tubulaire résistif de marque CARBOLITE figure II.3. Il est constitué de deux parties séparées :

- un système d'alimentation et de commande de type Eurotherm

- 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.

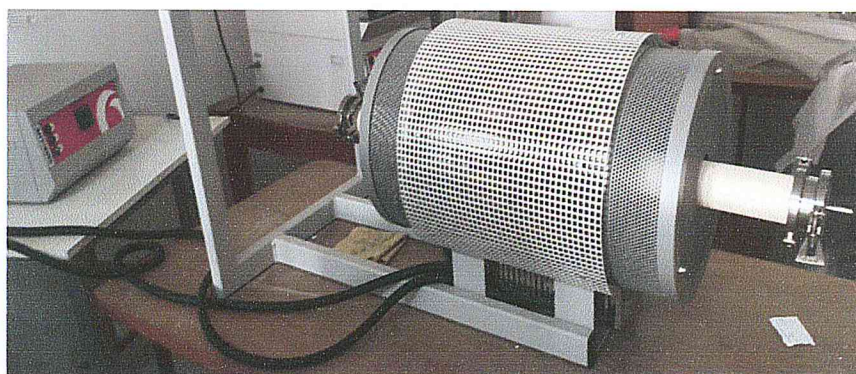


Figure II.3 : Four tubulaire de marque CARBOLITE

#### **II-2-4- Four a moufle :**

Un deuxième four résistif a été utilisé, soit pour les synthèses soit pour faire des traitements thermiques. Il s'agit d'un four a moufle de marque CARBOLITE figure(4) pouvant atteindre 1300 °C et muni d'un extracteur sur sa face supérieure. Il est constitué :

- d'un système d'alimentation et d'un régulateur Eurotherm 3216 PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée), avec rampe simple à la consigne et minuteur.
- D'une chambre pouvant recevoir plusieurs échantillons et dont l'ouverture se fait au moyen d'une porte battante.



Figure II.4 : Four a moufle de type CARBOLITE

### II-2-5- 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 figure5. 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.



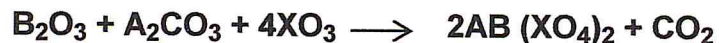
Figure II.5 : étuve de type CARBOLITE PF 60

### II-3- Réalisation de la synthèse :

Dans ce travail, toutes les opérations de préparations des échantillons ont été effectuées dans une hotte munie d'un extracteur à ventilation. Nous avons utilisé une balance de précision à 3 décimales. Nous avons utilisé du papier aluminium et des nacelles pour peser les poudres (à chaque fois on change les nacelles et

les papiers aluminium pour éviter la contamination). les pesées sont effectuées avec précision ( $\pm 0.1$  mg) dans les proportions stœchiométriques, pour chaque matériau de base on tare la balance, pour calculer les masses de produits de base pour la synthèse nous avons utilisé le logiciel Excel, à partir de l'équation de réaction chimique équilibrée nous calculons les masses molaires nécessaires pour chaque réaction.

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



Avec : A= Li, K, Na, B= Al, Lu, X= W, Mo

Et pour le dopage de nos composés par des ions terre rares nous utilisons la réaction suivante :



Avec : Ln= Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> et x= 0.5, 1.5, 3, 5, 7, 10 mol%

Après la pesée les poudres sont broyées dans un mortier en agate après avoir ajouté de l'éthanol pour obtenir un mélange fin et homogène. Les produits mélangés sont ensuite placés dans une nacelle en alumine qui servira de creuset de réaction à l'état solide. Ces nacelles sont ensuite placées à l'intérieur d'un four en prenant soin de les mettre au centre de la zone de chauffe. Nous utilisons souvent l'étuve pour sécher les poudres avant les pesées et pour certaines réactions nous avons aussi utilisés des débits de flux d'oxygène pour les synthèses.

Nous avons fait un traitement thermique pour différentes températures et durées de paliers pour réaliser les synthèses. Toutes les opérations ont été faites avec une rampe de montée et de descente en température de 5°C par minute comme indiqué sur la figure suivante.



Figure II.6 : profil du traitement thermique

## II-4-Techniques d'analyse et de caractérisation :

### II-4-1- Diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données JCPDS. Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites et les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser.

#### II-4-1-1- Principe : Loi de Bragg :

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des rayons X d'échantillons pulvérulents (dite « diffraction X sur poudre ») est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence  $\theta$ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de  $d_{hkl}$  (distance inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

- $d_{hkl}$  : représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.
- $\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau incident.
- $n$  : est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.
- $\Theta$  : représente l'angle de Bragg.

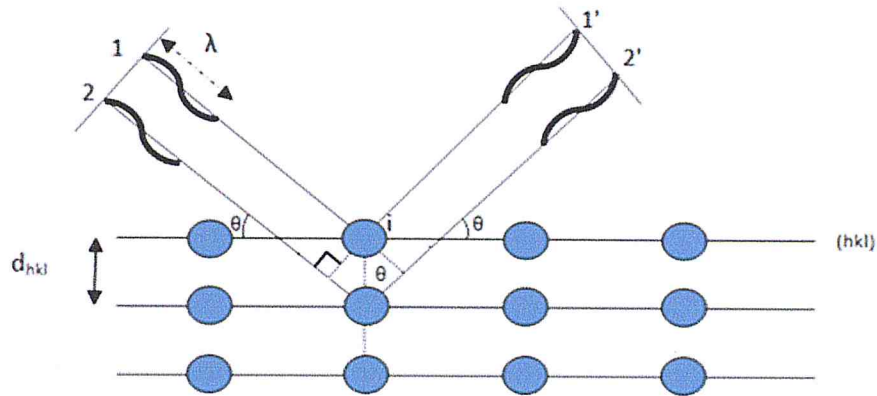


Figure II.7 : Principe de la loi de Bragg

La Figure II.8 Présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse  $\omega$  réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double,  $2\omega$ . Pour un angle d'incidences nulles, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage ( $\theta, 2\theta$ ).

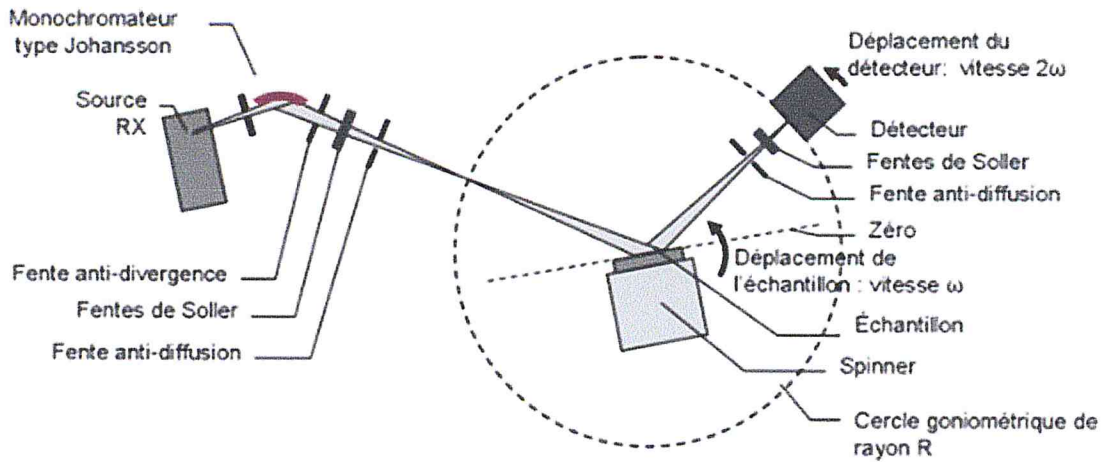


Figure II.8 : Principe du diffractomètre dans la géométrie de Bragg-Brentano

#### II-4-1-2- Mesure et appareillage :

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de rayons X type BRUKER D2 PHASER figure II.9, en configuration  $\theta$ - $\theta$  de Bragg-Brentano, toutes les mesures sont faites avec une anticathode de cuivre  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Les tubes sont alimentés par une tension de 30 kV et un courant de 10 mA, et le balayage compris entre  $15^\circ$  et  $75^\circ$  en  $2\theta$ , avec un pas de mesure de  $0,02^\circ$ .

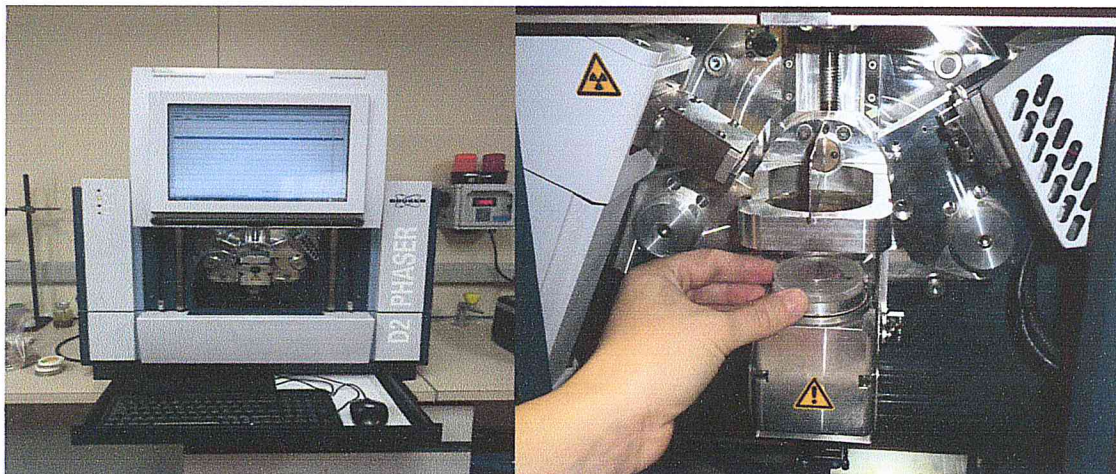


Figure II.9 : Photographie de diffractomètre de Rayons X type BRUKER D2 en configuration  $\theta/\theta$  de Bragg-Brentano

### II-4-1-3- L'identification structurale (High Score Plus):

L'application la plus fréquente de la méthode des poudres est l'identification de l'espèce cristalline étudiée. La recherche des pics de diffraction est effectuée automatiquement à partir des données mises en mémoire dans le calculateur connecté au diffractomètre, par un logiciel (High Score Plus) qui lisse le spectre, soustrait le fond continu, soustrait également la contribution de la radiation  $K_{\alpha 2}$  ( $\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$ ), quand celle-ci n'est pas éliminée par le monochromateur ainsi corrigé la position des maxima d'intensité.

Par comparaison avec une base de données (fiches JCPDS-ICDD dans les quels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel High Score Plus identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le logiciel en lui indiquant les éléments ou les renseignements structuraux déjà connus. La figure II.10 présente un diagramme expérimental de DRX traitée par le logiciel High Scor Plus pour identifier la structure et faire comparer avec la base de données JCPDS.

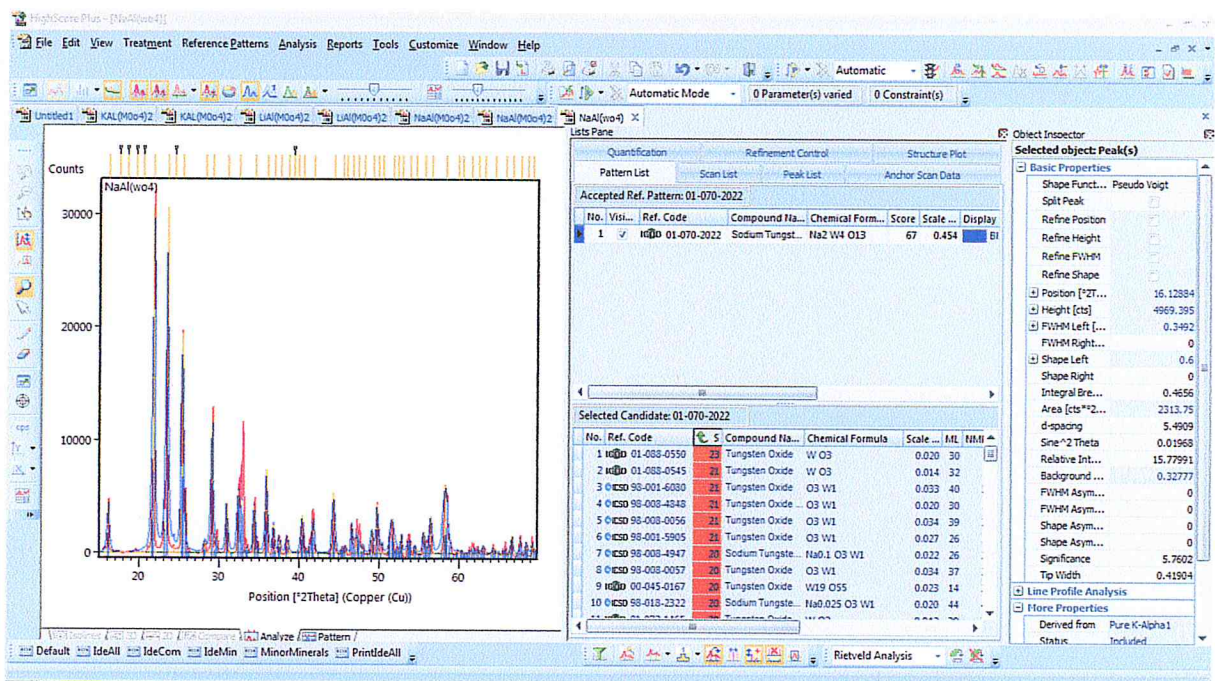


Figure II.10 : Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Scor Plus.



## **II-4-2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons de vibration de composé étudié.

### **II-4-2-1- Principe:**

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

La figure II.11 présente un schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR. Une source IR émettant un rayonnement polychromatique, ce dernier frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons IR se reflètent et se recombinaient avant d'atteindre le détecteur. Toutes les fréquences IR voyagent en même temps dans l'interféromètre et des déplacements rapides de courte distance du miroir permettent la formation simultanée de la totalité du spectre IR.

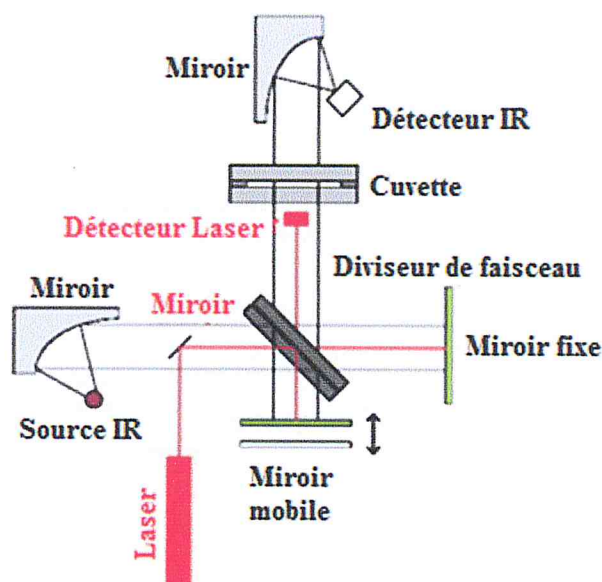


Figure II.11 : Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR.

#### II-4-2-2- Préparation des pastilles et appareillage de mesure :

La méthode utilisée pour la préparation des pastilles. Celui-ci est intimement mélangé avec un solide non absorbant (Bromure de Potassium KBr), à raison de 10% en masse de la poudre à analysées et 90% en masse de KBr. est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Le choix du bromure de potassium est lié à son large intervalle de transmission ( $43500\text{ cm}^{-1}$ -  $400\text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres sont enregistrés entre  $400$ - $4000\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre de type FTIR JASCO-4100 figure II.12



Figure II.12 : Spectromètre FTIR JASCO-4100

### **II-4-3- Microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse EDS :**

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi. Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires monocinétique qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière dans une zone appelée poire d'interaction détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. On distingue plusieurs types d'électrons réémis :

Les électrons secondaires : sont des électrons initialement sont liés à l'atome et éjectés par absorption d'une partie de l'énergie d'un électron incident. Ces électrons servent en imagerie, pour donner des informations topographiques de la surface de l'échantillon d'une profondeur moins de 10 nm. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images rendant compte du relief de la surface et de renseigner sur la taille des grains et des agglomérats. C'est aussi une très bonne technique pour repérer les défauts présents tels que les porosités ou les fissures même si l'information acquise ne rend pas compte de l'étendue volumique des défauts sous la surface étudiée.

Les électrons rétrodiffusés : sont des électrons produits par l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux des atomes. Ils ont une énergie élevée et sont réémis dans une zone pouvant atteindre le micromètre de profondeur. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images en « contraste chimique ». Les éléments les plus lourds apparaissent plus clairs et les plus légers, plus sombres. Cela permet de repérer la répartition des différentes phases dans les matériaux composites mais on perd l'information sur le relief de la surface. Sauf indication

contraire, les micrographes présentés dans ce rapport sont des clichés obtenus en mode électrons rétrodiffusés.

Les photons X : émis par désexcitation du cortège électronique des atomes dont un électron de cœur a été attaché sous l'impact électronique. Ce type de rayonnement X, donne des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy).

Donc L'analyse par EDS permet de déterminer la composition et de la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis (sur un volume de  $1 \mu\text{m}^3$  environ) ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface.

Toutefois, l'analyse quantitative en EDS n'est fiable que pour les éléments lourds, typiquement à partir du sodium Na, et elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore B).

La Figure II.13 illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS: Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.

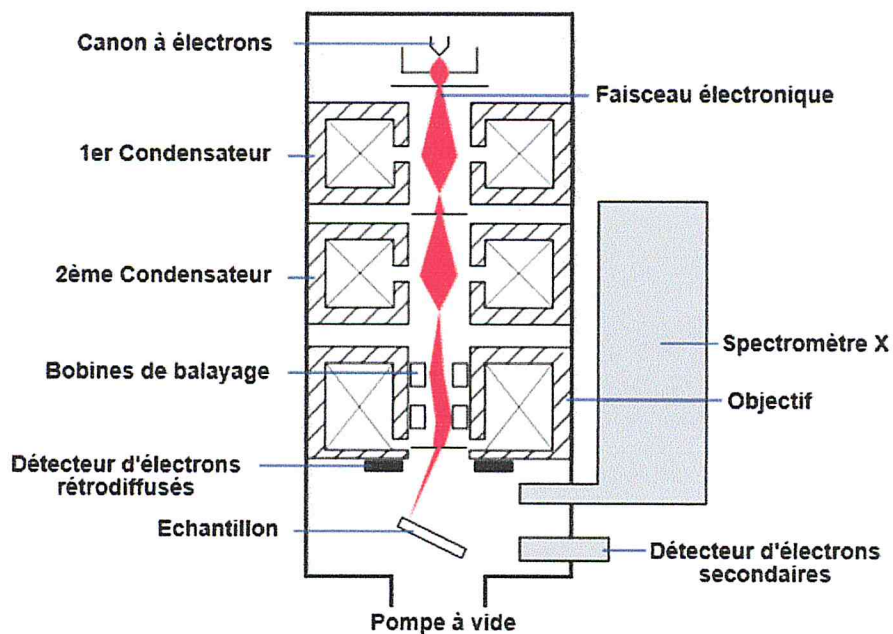


Figure II.13 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS

#### II-4-3-1- Préparations les échantillons :

Les préparations avant analyse sont peu contraignantes pour l'observation des poudres. Nous avons préparé l'échantillon poudres est directement déposé de façon compacte sur un ruban de carbone vitreux double face préalablement collé sur un support, plusieurs formules figure II.14 .Dans tous les cas, une métallisation de l'échantillon est nécessaire pour assurer une bonne conduction électronique.

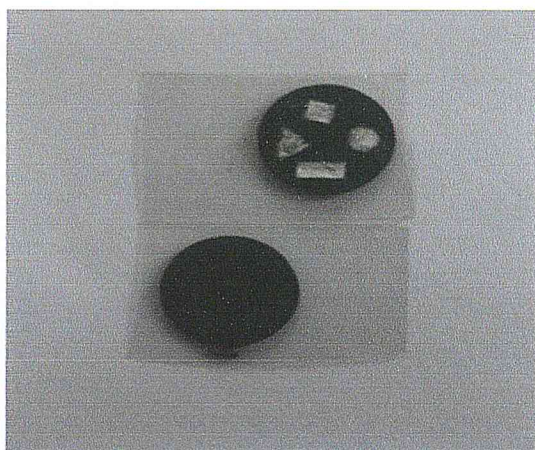


Figure II.14 : un ruban de carbone vitreux double face

### **II-4-3-2- Appareillage :**

La figure II.15 présente une vue d'ensemble de l'appareillage utilisé. Le microscope électronique à balayage QUANTA 650 équipé d'un système EDS de type SDD BRUKER et d'un système EBSD Oxford, (haute tension réglable de 200 V à 30 kV). Les échantillons analysés (poudres) ont été déposés sur des supports en aluminium.



La figure II.15 : Le microscope électronique à balayage QUANTA 650

### **II-4-4- Spectrophotomètre d'absorption diffuse (UV-Vis-NIR):**

La technique utilisée pour la caractérisation spectroscopique des matériaux étudiés est l'absorption diffuse, le spectrophotomètre utilisé pour les mesures à température ambiante et est un Cary 500 de VARIAN (Figure II.16). Il est doté d'un double monochromateur en double faisceau dont le domaine spectral s'étend de 175 nm à 3300 nm.

Le montage Lithrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution. Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le proche IR. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité).

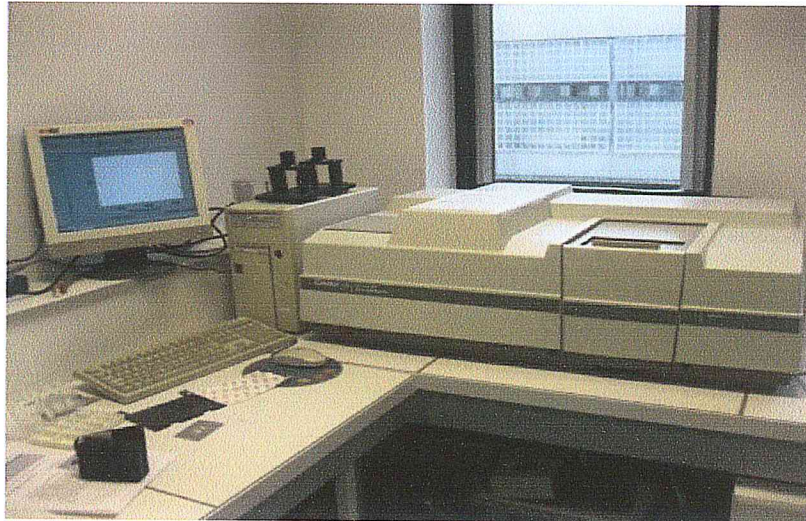


Figure II.16: Spectrophotomètre modèle Cary500 de VARIAN.

Le spectrophotomètre Cary 500 est doté de deux détecteurs : l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm<sup>2</sup> de surface. Il est équipé de deux sources lumineuses : une lampe à arc au deutérium pour les UV et une lampe halogène de tungstène (Visible-proche IR).

Le spectrophotomètre est porté par un châssis flottant en aluminium coulé qui isole tous les éléments optiques des vibrations externes.

Le compartiment échantillon de dimensions 160 x 433 x 215 mm peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium 100 x 100 mm. Il y a une purge de l'azote dans toutes les enceintes optiques, ce balayage permet d'éliminer le bruit dans les faibles longueurs d'ondes (< 190 nm)

L'appareil est piloté par un ordinateur équipé du logiciel Cary WinUV. Ce dernier permet la mesure de spectre (Abs/T/R). comme il permet de convertir un spectre (convert to % T, convert to Abs, convert to % R).

La collecte de la lumière diffusée s'effectue grâce à une sphère d'intégration qui fonctionne dans la gamme de 250 nm à 2500 nm. C'est un accessoire indispensable aux mesures des propriétés optiques des matériaux (Figure II.17). Elle permet en effet de prendre en compte la totalité de la lumière

transmise (ou réfléchi) de façon spéculaire ou diffuse, les deux sont souvent présentes lorsqu'on a faire à des matériaux semi-transparents ou opaques.

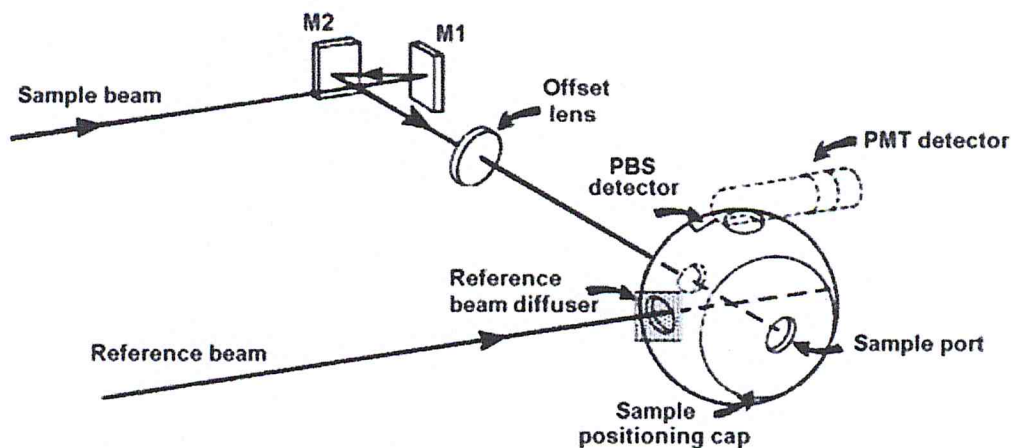


Figure II.17: Schéma optique de la sphère intégrante

#### II-4-4-1- Fonctionnement d'un spectrophotomètre :

Pour comprendre son fonctionnement nous exposons d'abord les parties essentielles d'un simple spectrophotomètre à double faisceau (Figure 18)

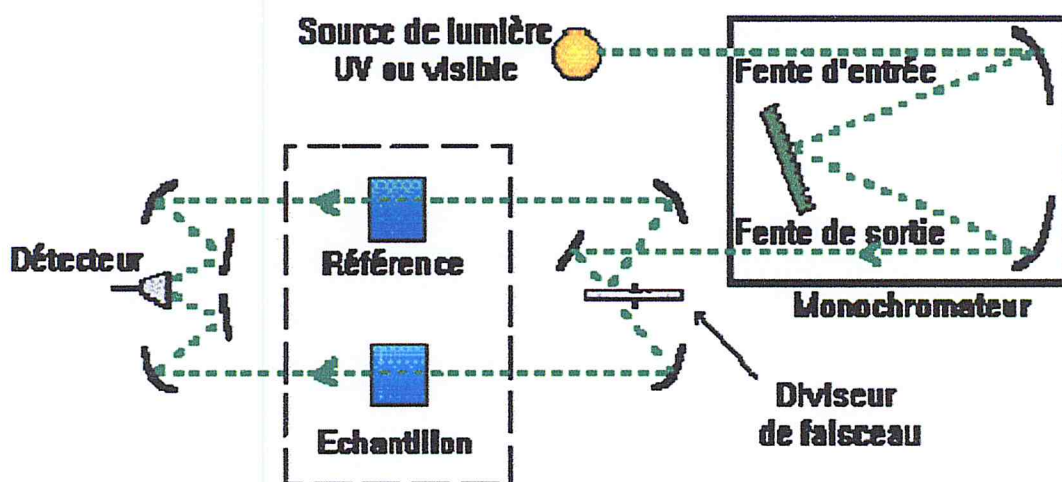


Figure II.18: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

#### - La source lumineuse :

Constituée de:

- Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine UV (190 à 400 nm).



- Une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm (Visible).

- **Monochromateur :**

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

- **Compartiment d'échantillon :**

-Contient l'échantillon, la référence et les accessoires.

- **Détecteur :**

-Photodiode : Comme détecteur optique.

-Photomultiplicateur.

# CHAPITRE III

## *Résultats et Discussions*

## CHAPITRE III

### III-1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux ainsi que discussions relatives aux propriétés structurales et propriétés optiques des composés  $AB(XO_4)_2$  [A=Li, Na, k ; B=Al, Lu ; X=W, Mo].

Les résultats sont présentés en deux parties, la première concernant la famille  $AB(XO_4)_2$  avec A=Li, Na, k et B=Al, X=W, Mo] et la deuxième avec A =Li, B = Lu et X = W, composés dopés par les éléments terre rares Tb et Eu pour des fractions molaires 0, 0.5, 1.5, 3, 5, 7 et 10 mol%.

### III-2- Composés $AB(XO_4)_2$ [A=Li, Na, k ; B=Al ; X=W, Mo] :

#### III-2-1- Caractérisation structurale par DRX :

L'identification des phases de nos composés a été effectuée par comparaison avec les fiches JCPDS-ICDD au moyen du logiciel X'pert High Score Plus. Les diffractogrammes obtenus ont tous été comparés avec les bases de données de ce logiciel afin de rechercher l'existence des phases stœchiométriques synthétisées. L'étude structurales des différentes phases a été réalisée en fonction des paramètres temps et températures de traitements.

#### III-2-1-1- Composé $LiAl(WO_4)_2$ :

La synthèse de  $LiAl(WO_4)_2$  a été réalisée sous différentes conditions expérimentales comme détaillées sur le tableau suivant (plusieurs traitements thermiques et temps de maintien) :

Température	Durée
700C°	5h
1050C°	13h Fusion
900C°	10h
700C°	5h
900C°	15h
950C°	15h Fusion
600C°	24h
650C°	24h
680C°	56h
690C° (*)	15h
750C° (*)	15h
770C°	24h
770C° (*)	30h
950C°	Fusion

Tableau III.1 : Conditions expérimentales de synthèse du composé  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$

(\*) : Echantillons avec spectre DRX)

Nous avons enregistré les diffractogrammes des composés indiqués par un astérisque (690C°, 750C° et 770C°) tels que présentés sur les figures III.1 suivantes

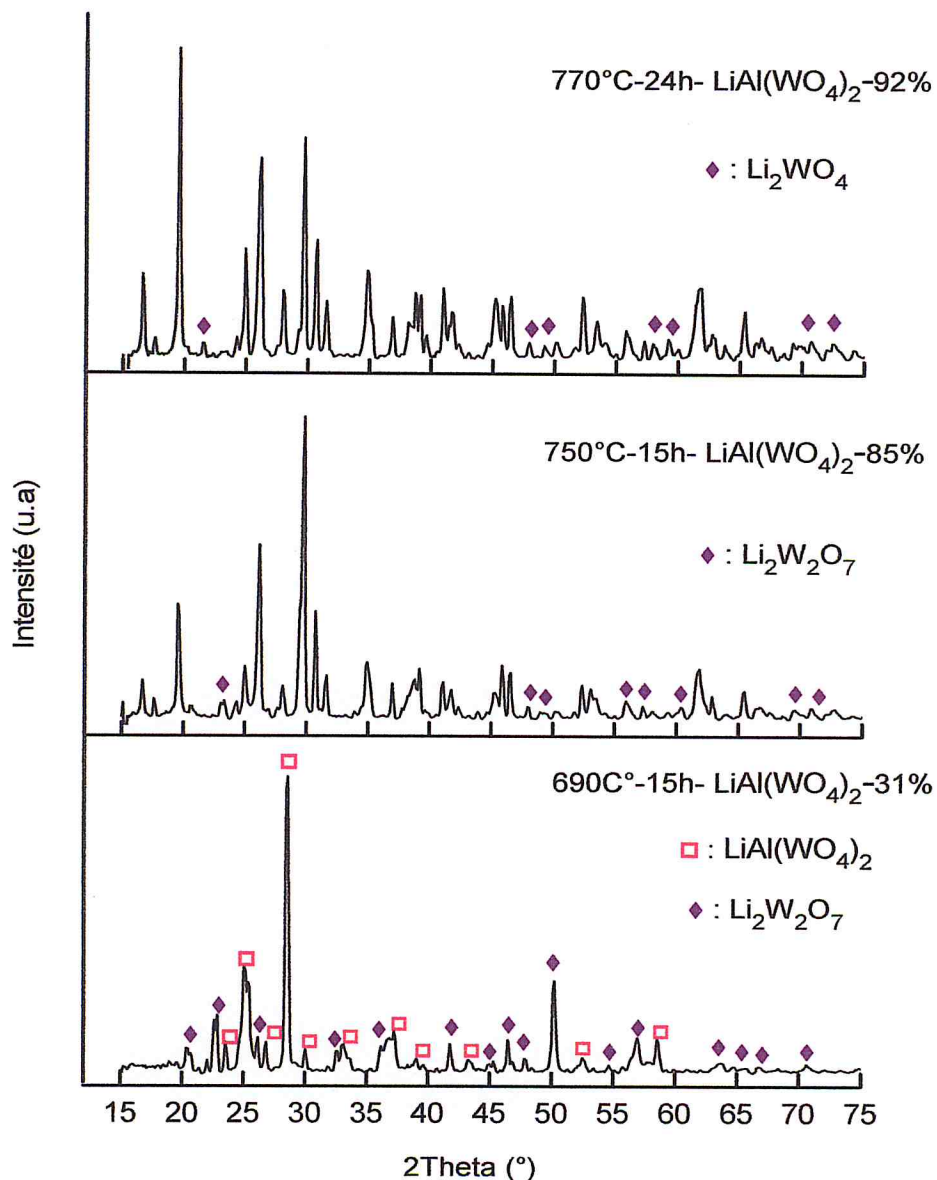


Figure III.1: Diffractogramme de rayons X des composés  $\text{LiAl(WO}_4)_2$  pour différentes température

L'identification de phase par le logiciel High Score Plus permet de déterminer la présence de la phase  $\text{LiAl(WO}_4)_2$ . Pour un traitement thermique de 690°C, les résultats montrent la présence d'une fraction de 31% de la phase  $\text{LiAl(WO}_4)_2$  et le reste est constitué de la phase secondaire pyro tungstate de lithium  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . Nous avons fait d'autres traitements thermiques, l'un à 750 °C et

l'autre à 770°C pour augmenter la fraction de la phase stœchiométrique, ce qui nous a donné comme résultats :

- Pour 750 °C, on a 85%  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$  et le reste  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ .
- Pour 770°C On a 92%  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$  et le reste  $\text{Li}_2\text{WO}_4$

Dans la bibliographie étudiée Il y a très peu d'informations sur la structure cristalline et sur le groupe d'espace du composé  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ . Les diffractogrammes obtenus correspondent tous à ceux du double tungstate  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$  comparativement à la fiche PDF 00-028-0025. Notre recherche bibliographique nous permet d'affirmer la présence de cette phase en référence aux travaux cités par [Kyoung Ho Lee et al.28], [Xuejiao Bai et al. 29].

Nous avons aussi supposé que le composé  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$  a une structure monoclinique isotype du composé  $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$  et du composé  $\text{LiCr}(\text{WO}_4)_2$  [klevstov et al.2]. [30]

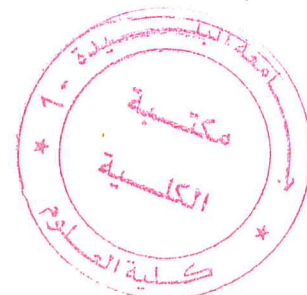
### III-2-1-2- Composé $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ :

La synthèse de  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$  a été réalisée pour différentes conditions de temps et de températures de traitements thermiques comme indiqué dans le tableau III.2 suivant :

Température	Durée
600C° (*)	24h
650C°	24h
650C° (*)	50h
680C°	20h
685C° (*)	20h

Tableau III.2 : Conditions expérimentales de synthèse de composé  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$

(\*) : Echantillons avec spectre DRX)



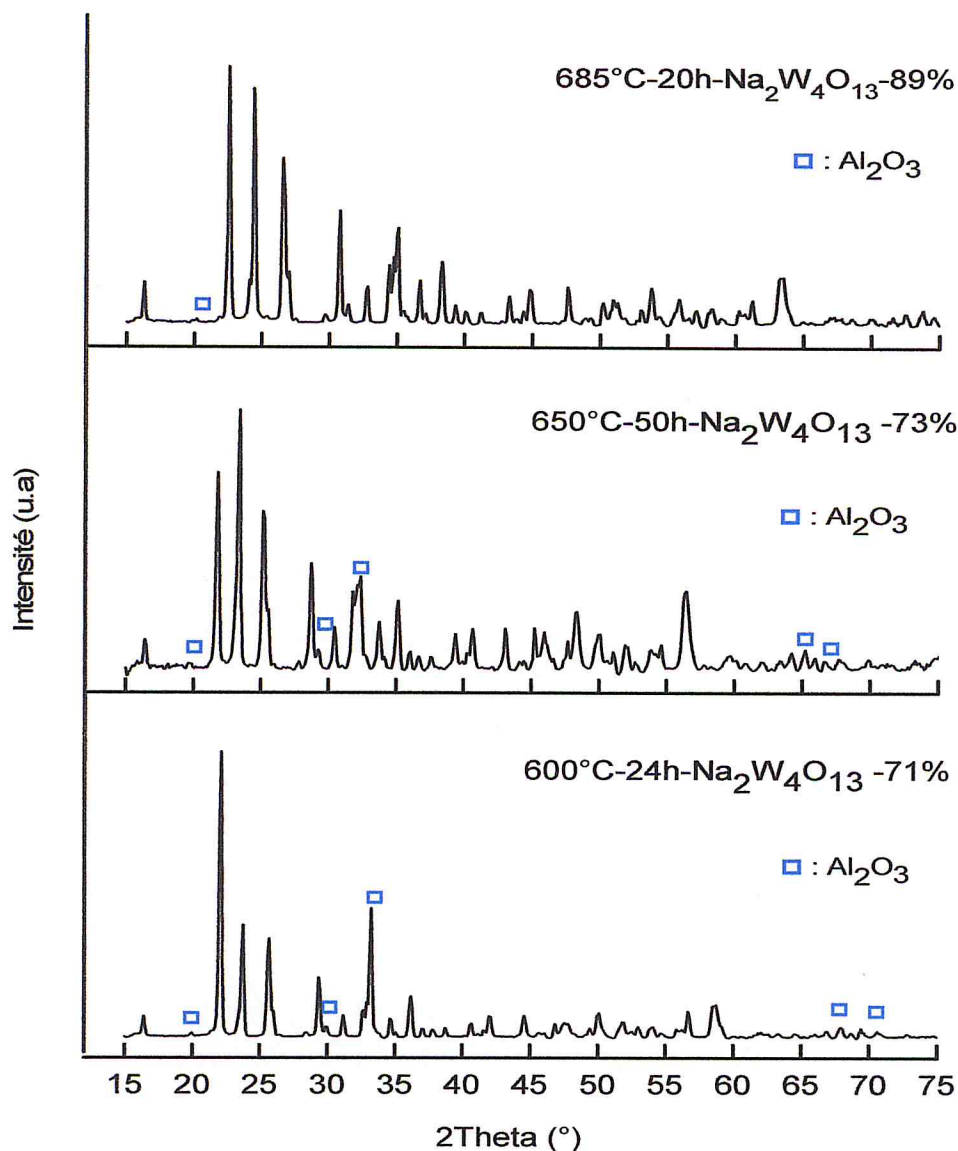


Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X des composés NaAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pour différentes température

Dans la base de données du logiciel High score+, il n'existe pas de fiche JCPDS du composé NaAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Toutes les synthèses réalisées pour former la phase NaAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nous ont donné la formation d'une autre phase dénommée Tetratungstate de sodium et de formulation Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub> et en présence de pics de diffraction de la phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les températures 600C° et 650C°. On a pu atteindre la meilleure condition e synthèse avec l'apparition d'un seul pic de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 685C ° comme indiqué sur la figure III.2.

La phase  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$  est un composé double tungstate rapporté pour la première fois par les auteurs dans référence [31]. Il a une structure monoclinique (groupe d'espace  $C2/c$ ,  $Z=4$ ) avec des paramètres de réseau  $a = 9.6315 \text{ \AA}$ ,  $b=5.3735 \text{ \AA}$ ,  $c=12.9785 \text{ \AA}$  et  $\beta=90.2^\circ$  [32]. Le diagramme de la figure III.3 illustre les zones de concentration et de température de cristallisation du double tungstate. Dans ces limites, sept phases différentes se sont révélées se cristalliser. Les cristaux poussant dans quatre des régions du diagramme (régions 1, 2, 6 et 7) correspondent, selon les diagrammes de rayons X, à des composés connus. Ainsi, les tungstates de sodium  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  et  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  cristallisent respectivement dans les régions 1 et 2.

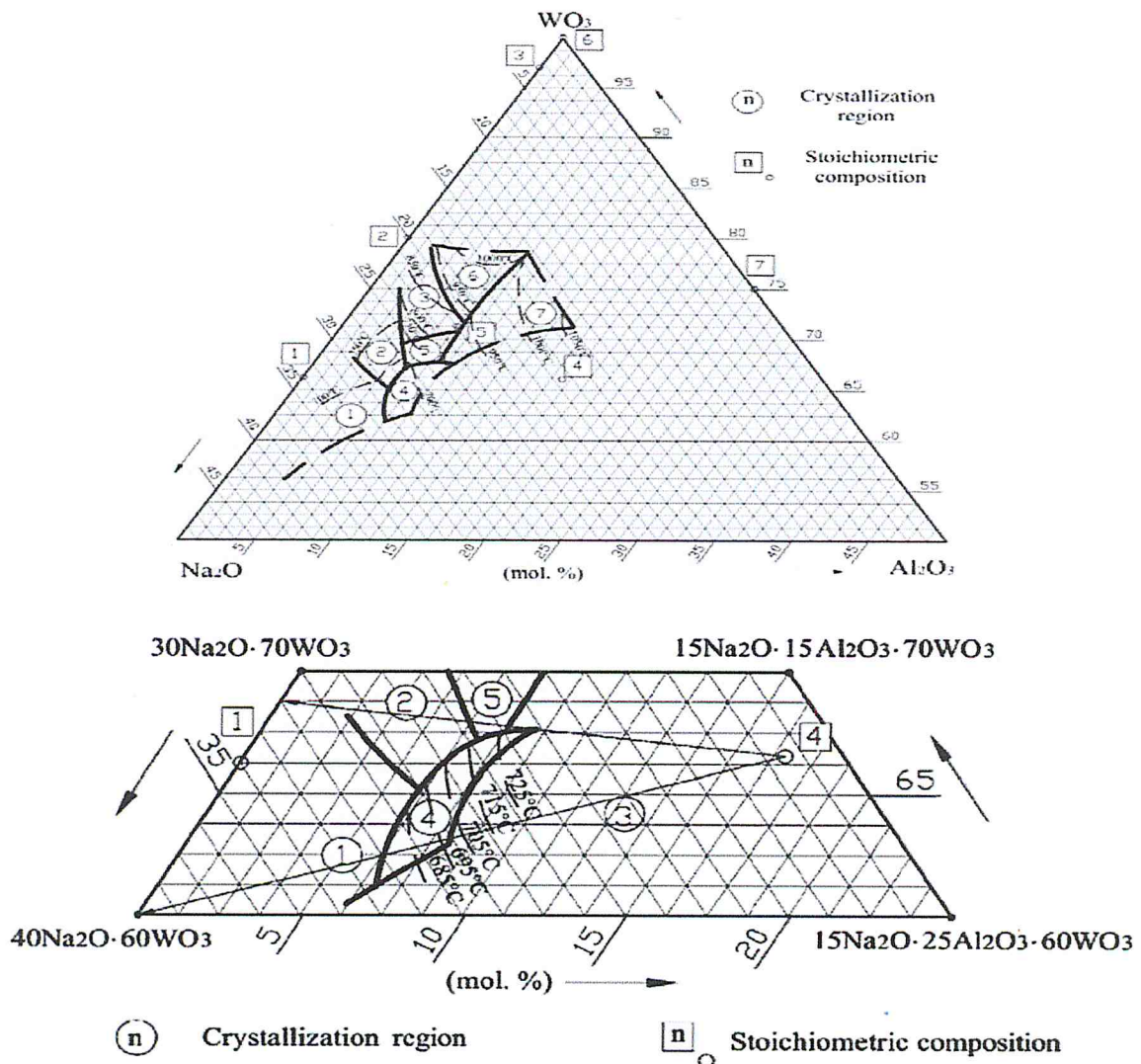


Figure III.3 : Régions de concentration et de température de cristallisation dans le système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$  de  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$  (région 4) et les phases voisines:  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (région 1) ;  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  (région 2) ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (région 3) ;  $\text{Na}_3\text{AlW}_5\text{O}_{18}$  (région 5) ; et  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  (région 6). [31-32]



La structure  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$  est constituée de couches du  $\text{AlO}_6$ -octaèdres et  $\text{WO}_4$ -tétraèdres, intercalés par des couches d'ions  $\text{Na}^+$ . Établir des liens structurels entre cette phase et d'autres phases du  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$  Le système n'est pas simple, comme plusieurs des membres les plus proches n'ont pas été structurellement caractérisés (Nikolov et al, 2003b). Les deux  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  et  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  avoir des structures en couches avec des bandes  $\text{AlO}_6$ -octaèdres et  $\text{WO}_4$ -tétraèdres interconnectées par des ions  $\text{Na}^+$ . (Figure III.4). La relation structurelle entre  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$  est évidente lorsque W coordonné en octaèdre est remplacé par Al et que les vecteurs a et b sont échangés. [33]

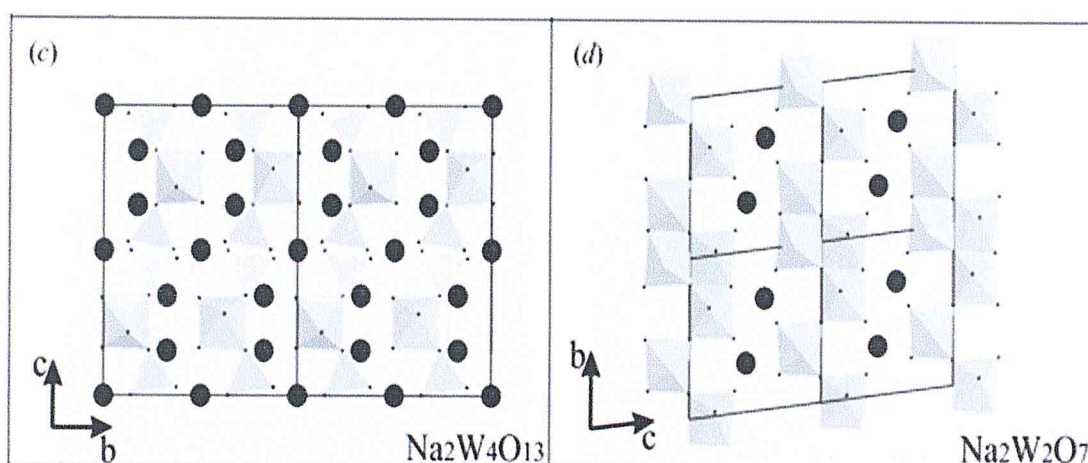


Figure III.4 : Phases liées à la structure du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ .  $\text{WO}_6$  octaèdres et  $\text{WO}_4$  tétraèdres sont représentés en gris clair, Na en noir. (c)  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$  vu le long de  $[100]$ . (d)  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  vu le long de  $[100]$ .

### III-2-1-3- Composé $KAl(WO_4)_2$ :

La synthèse de  $KAl(WO_4)_2$  a été réalisée à travers de différentes conditions détaillées (plusieurs traitements thermiques) comme indiqué dans le tableau suivant :

Température	Durée
780C°	40h
785C°	50h
800C°	24h
850C°	24h
880C°	15h
900C° (*)	52h Fusion
750C°	100h
780C°	20h
780C°	100h
800C°	20h
800C° (*)	15h
830C° (*)	56h
860C°	20h

Tableau III.3 : Conditions expérimentales de synthèse de composé  $KAl(WO_4)_2$

(\*) : Echantillons avec spectre DRX)

La figure III.5 présente les diffractogrammes des rayons X pour les trois échantillons, de température différente de  $KAl(WO_4)_2$ . Nous trouvons toujours l'existence la phase  $KAl_{0.33}W_{1.67}O_6$  avec les phases  $KAl_{0.33}W_{2.67}O_9$  et  $K_2W_4O_{13}$ . La phase  $KAl(WO_4)_2$  n'existe pas dans la base de données PDF-2, et la structure est inconnue.

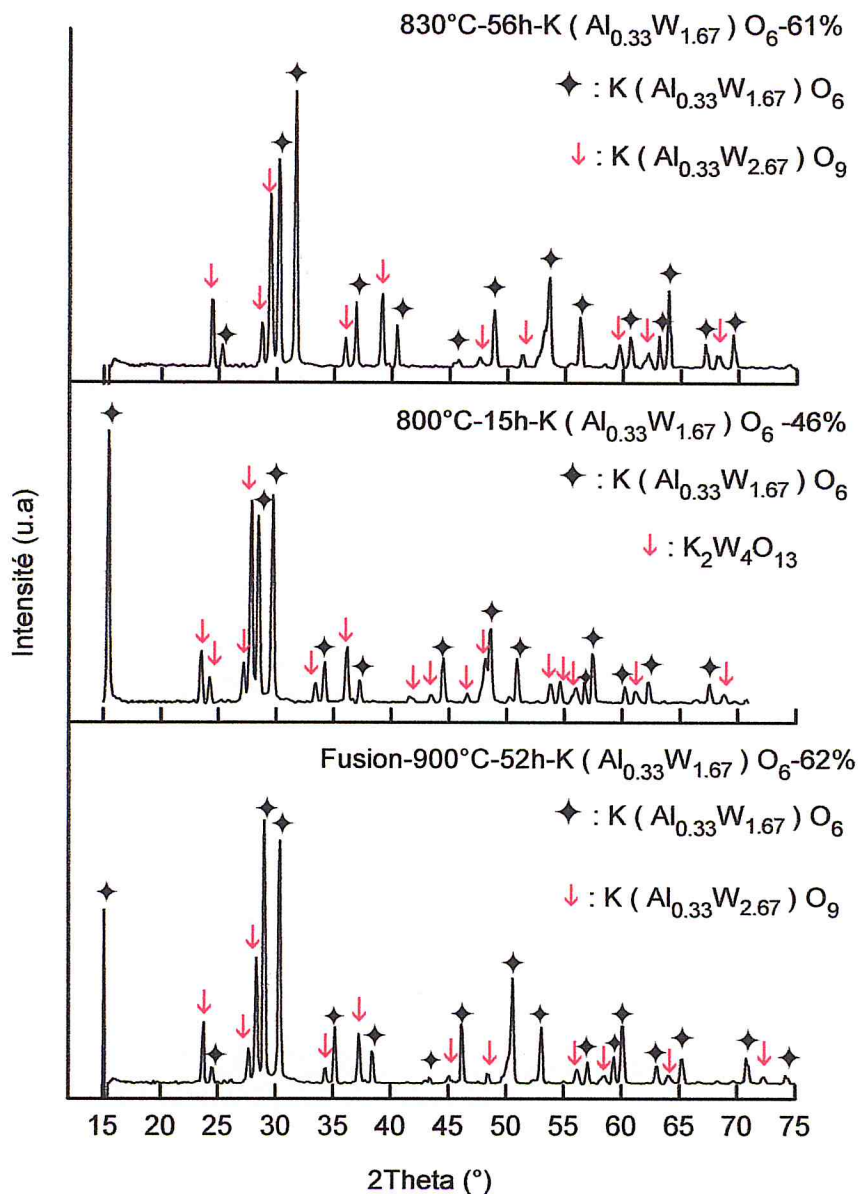


Figure III.5 : Diffractogramme de rayons X des composés KAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pour différentes température

#### III-2-1-4- Composé LiAl (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :

La synthèse de LiAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a été réalisée à travers de différentes conditions détaillées (plusieurs traitements thermiques) comme indiqué dans le tableau suivant :

Température	Durée
700C° (*)	5h Fusion
600C°	24h Fusion
450C°	24h
480C°	15h
490C° (*)	15h
550C° (*)	20h
540C° (*)	15h
545C° (*)	15h
545C° (*)	20h
545C°	30h
545C° (*)	40h
545C° (*)	50h

Tableau III.4 : Conditions expérimentales de synthèse de composé  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$

(\*) : Echantillons avec spectre DRX)

Les diffractogrammes des rayons X du composé  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$  sont présentés sur la figure III.6. Nous avons retrouvé l'absence du composé  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$  aux pour les traitements thermique 490C° et 550C°. À la température 540C° cette phase apparait en présence de  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ , puis disparaît à 545C°. Une autre synthèse à la température de 545C° montre la présence du composé  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$  à un tour de 65%. A la température de fusion (700C°) les spectres de DRX ont montré l'existence du  $\text{LiAlMo}$ , à un tour de 88%.

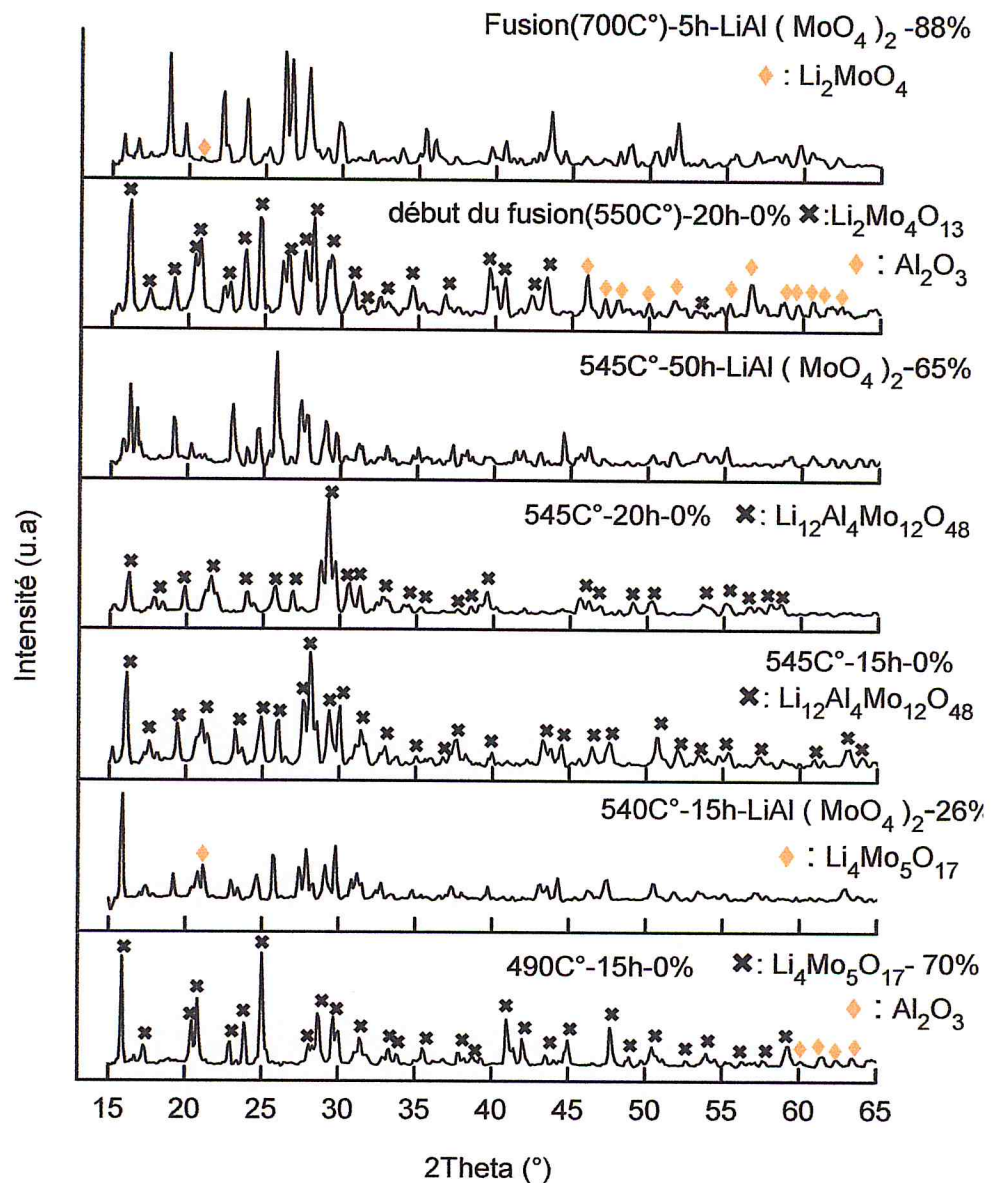


Figure III.6 : Diffractogramme de rayons X des composés  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$  pour différentes température

La structure de composé  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$  c'est triclinique avec groupe d'espace ( $P\bar{1}$ ), est isostructural à la phase  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  pour laquelle  $a = 7.10$ ,  $b = 7.25$ ,  $c = 6.67 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 111^\circ$ ,  $\beta = 105^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ .

Tous les atomes occupent des positions générales, il n'y a pas d'occupation mixte entre les ions Li et Cr. Chaque  $\text{CrO}_6$ -octaèdre partage des arêtes avec d'autres  $\text{CrO}_6$ -octaèdres et  $\text{LiO}_5$ -pyramides, de sorte qu'un fragment structurel

constitué d'une séquence (LiO<sub>5</sub>) (CrO<sub>6</sub>) (CrO<sub>6</sub>) (LiO<sub>5</sub>) peut être isolé (figure III.7). Pas de canaux dans la structure: les atomes de Li sont placés dans des pyramides tétraogonales déformées et se lient fortement avec des atomes d'oxygène avec une distance moyenne de Li – O d'environ 2.124 Å, correspondant à la somme des rayons ioniques de Li<sup>+</sup> pour la coordination O<sup>2-</sup>. Aucune conductivité ionique élevée de Li n'est attendue pour cette structure, même à des températures élevées. [34]

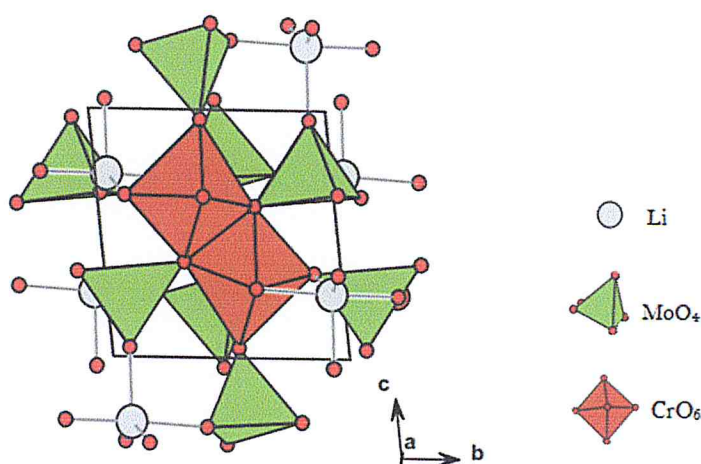


Figure III.7: Projection de la structure cristalline de LiCr (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> le long de l'axe a

### III-2-1-5- Composé KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :

La synthèse de KAl (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a été réalisée à travers de différentes conditions détaillées (plusieurs traitements thermiques) comme indiqué dans le tableau suivant :

Température	Durée
600C°	24h Fusion
450C° (*)	24h
500C° (*)	40h
550C° (*)	15h
560C° (*)	50h
560C° (*)	20h
560C° (*)	20h Fusion

Tableau III.5 : Conditions expérimentales de synthèse de composé KAl (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

(\*) : Echantillons avec spectre DRX)

La figure III.8 présente les diffractogrammes des rayons X pour les poudres de  $KAl(MoO_4)_2$  à différentes températures. Notez que le composé n'est pas formé à la température  $450^\circ C$ , Mais quand la température est portée à  $500^\circ C$  nous trouvons la présence du  $KAl(MoO_4)_2$  avec une autre phase  $K_2Mo_4O_{13}$ , avec l'augmentation de la température et du temps, le rapport composé  $KAl(MoO_4)_2$  augmente à 67% à  $560^\circ C$  et quelque pics de la phase  $K_2Mo_4O_{13}$ .

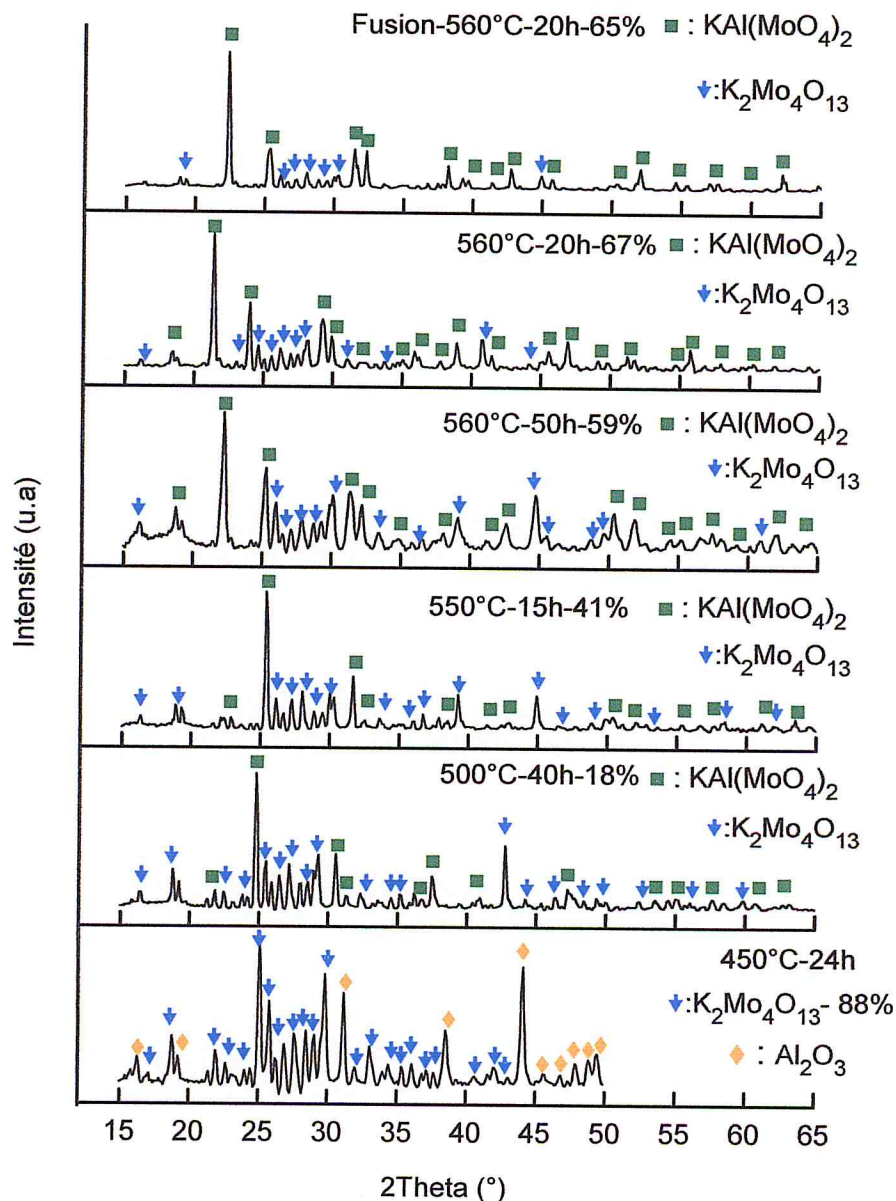


Figure III.8 : Diffractogramme de rayons X des composés  $KAl(MoO_4)_2$  pour différentes température

La structure de  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$  est trigonale avec groupe d'espace  $[\overline{\text{P}}3\text{m}1 (D_{3d}^3)]$  avec une unité de formule par unité de cellule. Les dimensions des cellules trigonale sont  $a=5.545$  et  $b= 7.070 \text{ \AA}$  figure III.9. Cette structure est construite à partir d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  (symétrie du site  $D_{3d}$ ) à partage d'angle reliés au tétraèdre  $\text{MoO}_4$  (symétrie de site  $C_{3v}$ ) et ions  $\text{K}^+$  situés entre ces couches (symétrie  $D_{3d}$ ). [35]

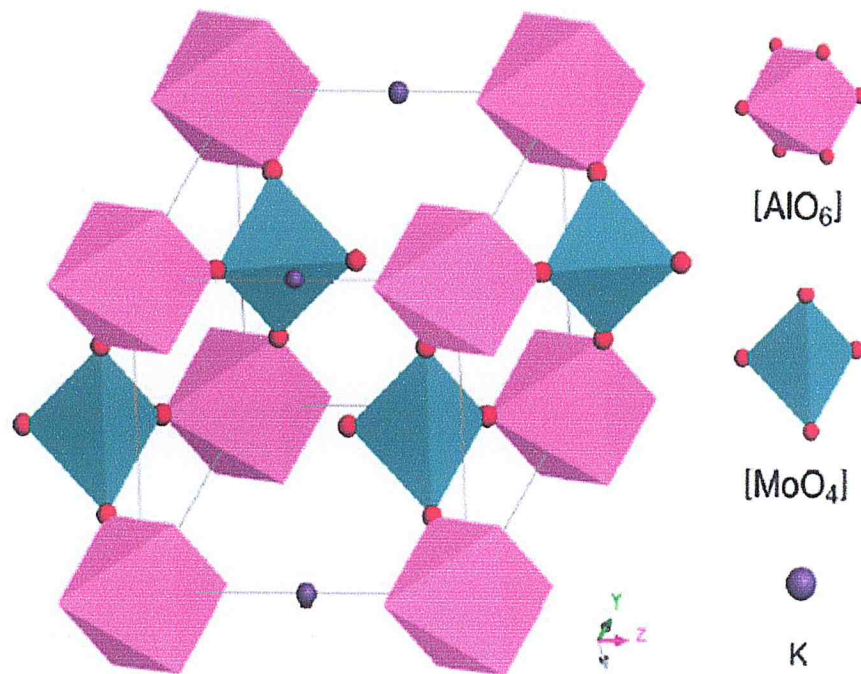


Figure III.9 : Structure de  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$  [7]

### III-2-1-6- Composé $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ :

La synthèse de  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$  a été réalisée à travers de différentes conditions détaillées (plusieurs traitements thermiques) comme indiqué dans le tableau suivant :



Température	Durée
600C°	12h Fusion
400C°	24h
450C° (*)	20h
480C° (*)	20h
550C°	15h Fusion
500C°	20h
520C°	20h
535C°	15h
535C°	50h Fusion
530C°	20h Fusion
520C°	30h
520C°	30h
525C° (*)	20h
525C° (*)	30h
525C° (*)	40h

Tableau III.6 : Conditions expérimentales de synthèse de composé NaAl (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

(\*) : Echantillons avec spectre DRX)

D'après les résultats DRX du composé NaAlMo, nous avons noté que pour une température de 450C°, NaAlMo apparait en présence de la phase secondaire Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Un traitement à 480°C montre la disparition totale de NaAlMo. Un traitement à 525°C pour 1 temps de 40h a permis d'obtenir 20% de la phase NaAlMo. Tous les traitements utilisés n'ont pas abouti à la synthèse de cette phase.

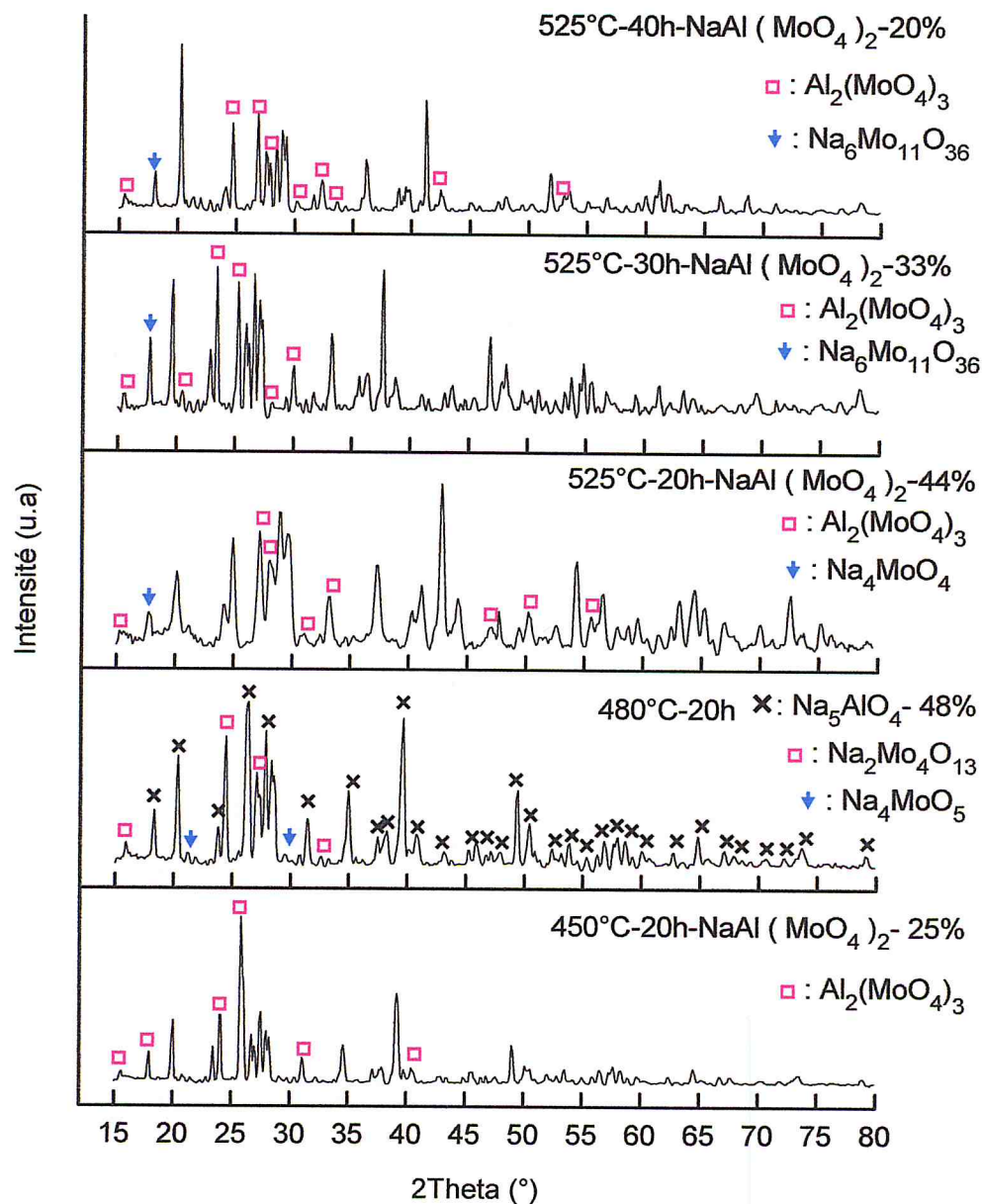


Figure III.10 : Diffractogramme de rayons X des composés  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$  pour différentes température

Le composé  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$  est monoclinique avec le groupe d'espace ( $C2/c \equiv C_{2h}^6$ ) et quatre unités de formule par cellule unitaire. Les paramètres de réseau à température ambiante sont  $a = 9,59$ ,  $b = 5,37$ ,  $c = 13,14$  Å et  $\beta = 90,1^\circ$ . Sa structure est étroitement liée à celle de  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ , mais la symétrie est abaissée en raison des légers déplacements des ions  $M^+$  et rotations des  $\text{MoO}_4^{-2}$

tétraèdres. Les symétries de site des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$  sont respectivement  $C_2$ ,  $C_i$  et  $C_1$ . Dans la phase  $C_{2h}^6$ , tous les ions sont cristallographiquement équivalents [35]. La figure III.11 présente la projection de la structure de  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ , dessinée avec le programme Diamant

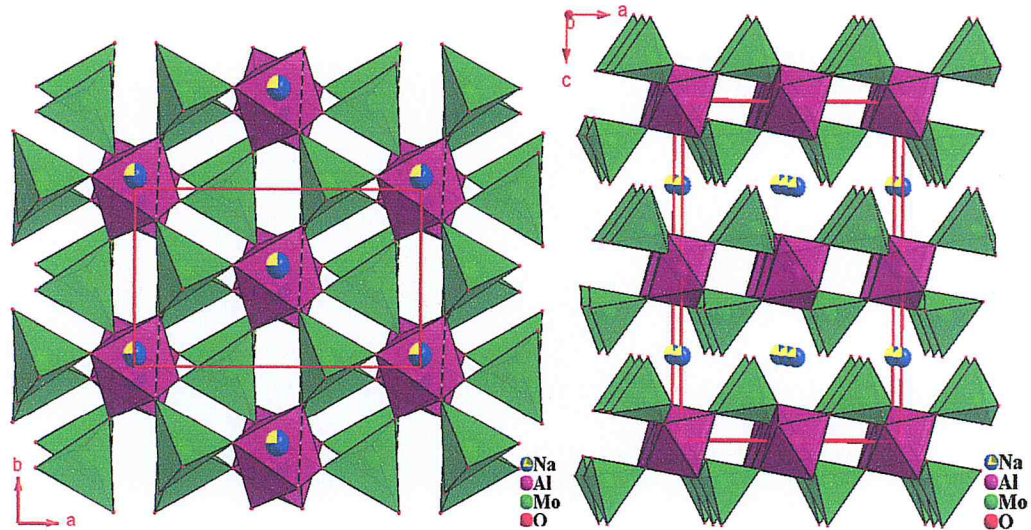


Figure III.11 : Projection de la structure de  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ [36]

### III-2-2- Résultats MEB et EDS :

#### III-2-2-1- Morphologie :

La morphologie des composés obtenue par MEB en fonction de l'agrandissement permet de déterminer la taille et la forme des grains. On remarque que lorsque on augmente la magnification, le contour des grains devient clair et remarquable ce qui nous a permis d'évaluer approximativement ces tailles pour chaque composé ainsi que leurs formes.

##### III-2-2-1-1- Composé $\text{KAl}(\text{WO}_4)_2$ :

Pour le composé  $\text{KAl}(\text{WO}_4)_2$ , les grains peuvent atteindre de 2.325  $\mu\text{m}$  jusqu'à 4.063  $\mu\text{m}$  d'après le cliché obtenu à 25000 représenté sur la figure III.12, à cette échelle d'agrandissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière. On conclue

donc que ces conditions de température et de temps n'ont pas permis de réaliser la synthèse de la phase  $\text{KAl}(\text{WO}_4)_2$ .

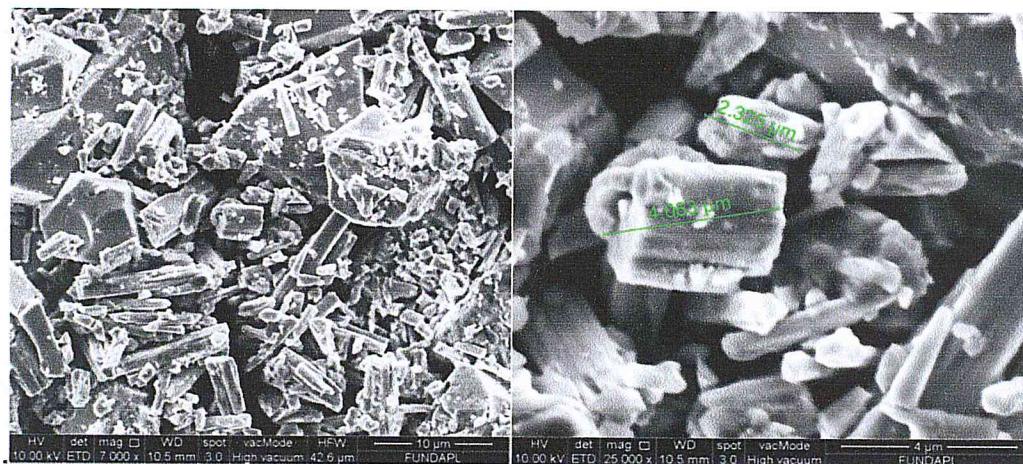


Figure III.12 : Images MEB du composé  $\text{KAl}(\text{WO}_4)_2$

### III-2-2-1-2- Composé $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ :

La figure III.13 représenté image MEB du composé  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ , les grains peuvent atteindre de 966.2 nm jusqu'à 1.884  $\mu\text{m}$ , d'après le cliché obtenu pour un grossissement de 50000, à cette échelle d'agrandissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière. On conclue donc que pour ces conditions de température et de temps nous avons pu réaliser la synthèse de la phase  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ .

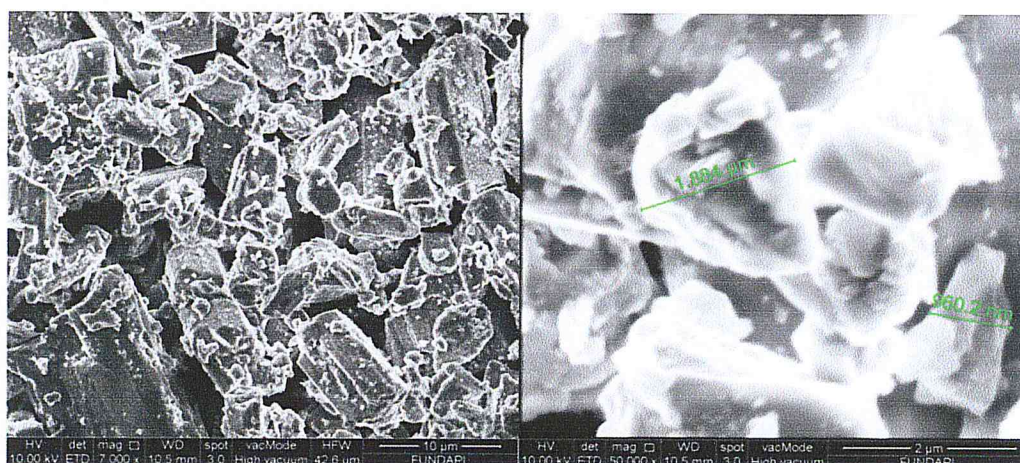


Figure III.13 : Images MEB du composé  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$

### III-2-2-1-3- Composé $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ :

Pour le composé  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ , les grains peuvent atteindre de 304 nm jusqu'à 4.472  $\mu\text{m}$  d'après le cliché obtenu à 50000 représenté sur la figure III.14, à cette échelle d'agrandissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière. On conclue donc que ces conditions de température et de temps n'ont pas permis de réaliser la synthèse de la phase  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ .

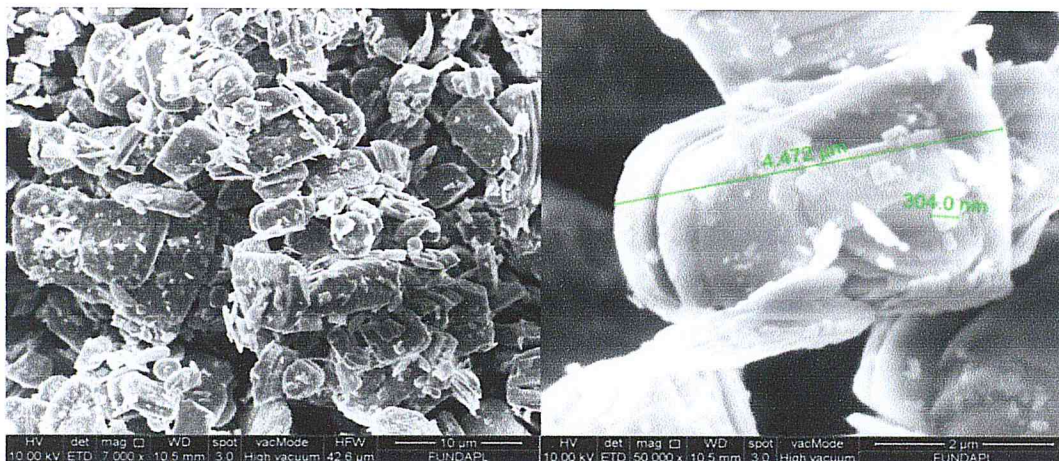


Figure III.14: Images MEB du composé  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$

### III-2-2-1-4- Composé $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ :

La figure III.15 représenté image MEB du composé  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ , les grains peuvent atteindre jusqu'à 2  $\mu\text{m}$  de taille moyenne d'après le cliché obtenu pour un grossissement de 50000, à cette échelle d'agrandissement, les grains ont une forme bien claire et régulière. On conclue donc que ces conditions de température et de temps ont permis de réaliser la synthèse de la phase  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ .

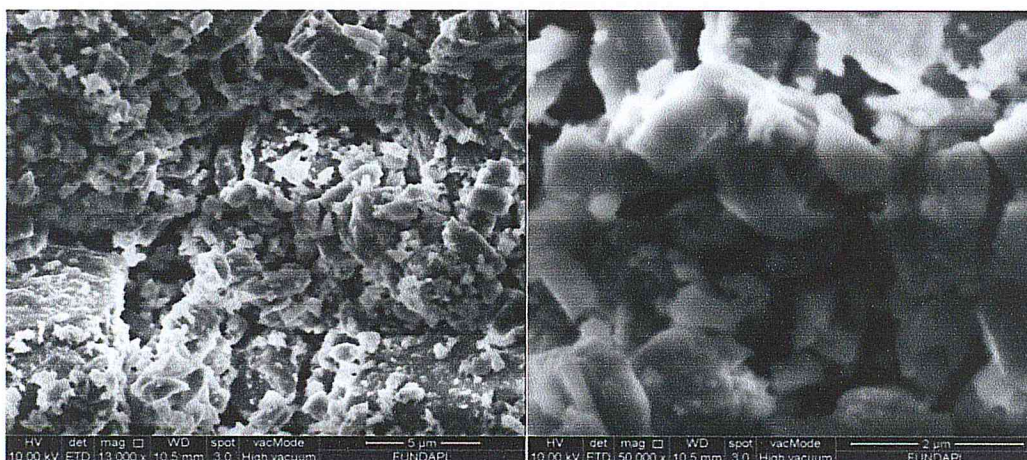


Figure III.15: Images MEB du composé  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$

### III-2-2-1-5- Composé $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ :

Pour le composé  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ , les grains peuvent atteindre de  $1.32 \mu\text{m}$  jusqu'à  $10.94 \mu\text{m}$ , d'après le cliché obtenu pour un grossissement de 24000 représenté sur la figure III.16. Pour cette échelle d'agrandissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière. On conclue donc que pour ces conditions de température et de temps nous avons pu réaliser la synthèse de la phase  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ .

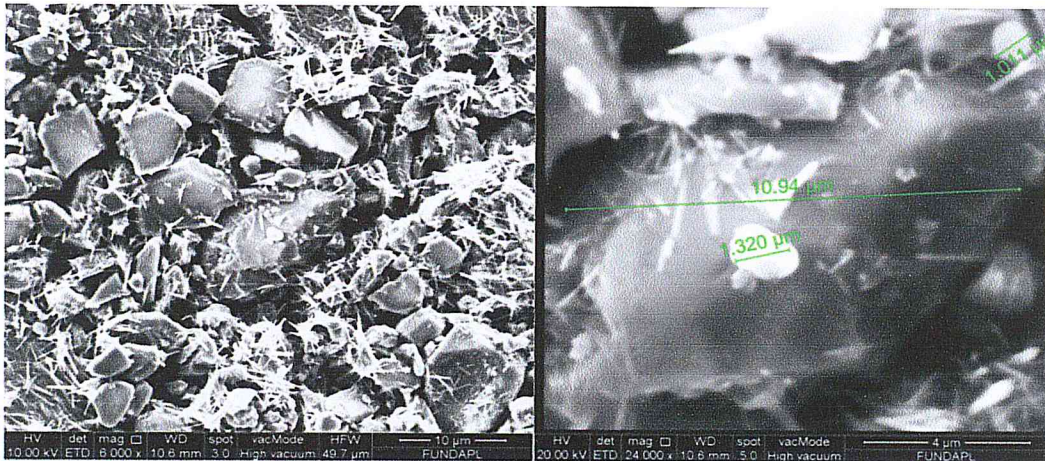


Figure III.16: Images MEB du composé  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$

### III-2-2-1-6- Composé $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ :

La figure III.17 représenté image MEB du composé  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ , les grains peut atteindre de  $3.934 \mu\text{m}$  jusqu'à  $15.97 \mu\text{m}$  d'après le cliché obtenu à 4000, à cette échelle d'agrandissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière. On conclue donc que pour ces conditions de température et de temps nous avons pu réaliser la synthèse de la phase  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ .

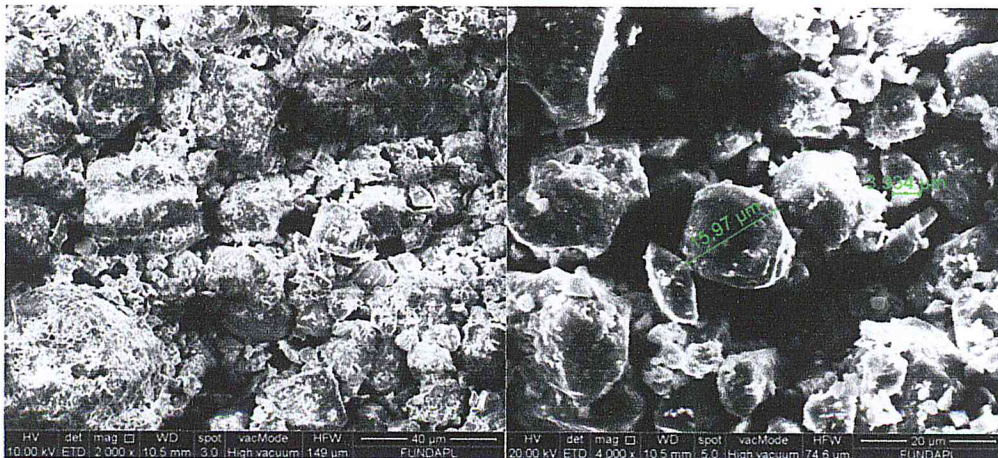


Figure III.17: Images MEB du composé  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$

### III-2-2-2- Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS):

Nous avons analysé l'ensemble de nos composés par la technique EDS permettant de connaître quantitativement les fractions en poids des constituants de chaque phase. Les résultats obtenus des analyses EDS sont représentés par des spectres d'intensités en fonction de canaux d'énergie, comme indiqué sur les figures suivantes. Sur les tableaux, nous avons reporté les pourcentages molaires et massiques pour l'ensemble des matériaux synthétisés. Ces résultats nous ont permis de vérifier les compositions élémentaires de chacun des composés ainsi que leurs formules chimiques.

#### III-2-2-2-1- Composé $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ :

On représentés le spectre EDS et tableau de Compositions élémentaires en pourcentages massique du composé  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ .

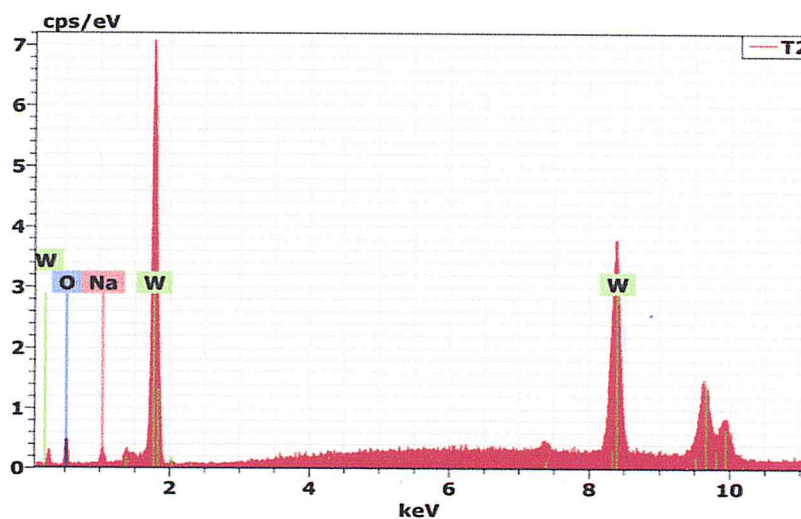


Figure III.18: Spectre EDS du composé  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$

Spectrum: T2						
Element	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (3 Sigma)	
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
oxygène	K-series	924	2.60	2.71	19.98	1.88
tungstène	L-series	37944	89.69	93.40	60.03	7.57
sodium	K-series	591	3.74	3.89	19.99	1.08
Total:		96.02	100.00	100.00		

Tableau III.7 : Compositions élémentaires en pourcentages massique

Elément	W %
Na <sub>2</sub>	4.64 %
W <sub>4</sub>	74.32 %
O <sub>13</sub>	21.01 %
Total	99.98 %

Tableau III.8 : Formule chimique du composé NaAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Les spectres EDS ont montré que la plupart de composé contiennent O, Na et W. Nous avons obtenu des fractions massiques correspondant à la formule chimique du composé NaAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique Na<sub>2</sub>W<sub>4</sub>O<sub>13</sub>.

### III-2-2-2-2- Composé LiAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :

On représentés le spectre EDS et tableau de Compositions élémentaires en pourcentages massique du composé LiAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

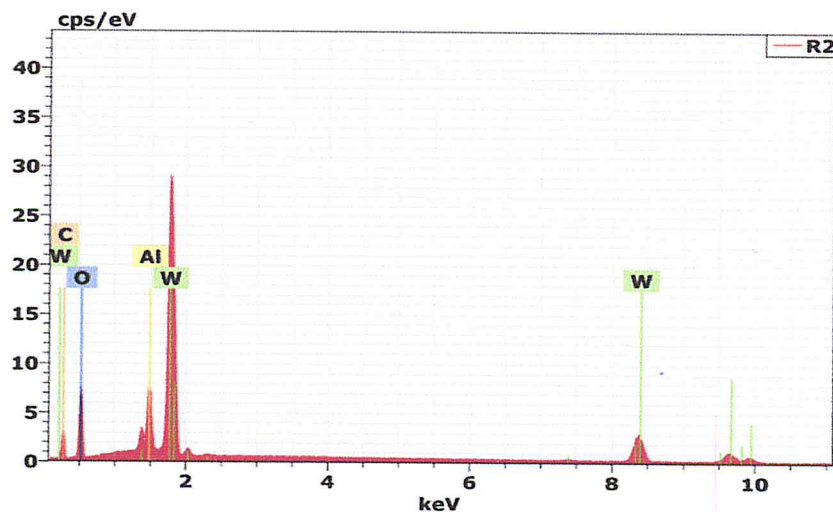


Figure III.19: Spectre EDS du composé LiAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)	
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]	
oxygène	K-series	16456	19.22	23.34	46.98	7.64
tungstène	L-series	34838	47.63	57.84	10.13	4.06
aluminium	K-series	21719	4.18	5.07	6.05	0.69
carbone	K-series	5677	11.32	13.74	36.84	5.27
Total:			82.35	100.00	100.00	

Tableau III.9 : Compositions élémentaires en pourcentages massique



Elément	W %
Li	1.31 %
W <sub>2</sub>	69.42 %
O <sub>8</sub>	24.16 %
Al	5.09 %
Total	99.98 %

Tableau III.10 : Formule chimique du composé LiAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Les spectres EDS ont montré que la plupart de composé contiennent O, Al et W. Nous avons obtenu des fractions massiques correspondant à la formule chimique du composé LiAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique LiAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### III-2-2-2-3- Composé KAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :

On représentés le spectre EDS et tableau de Compositions élémentaires en pourcentages massique du composé KAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

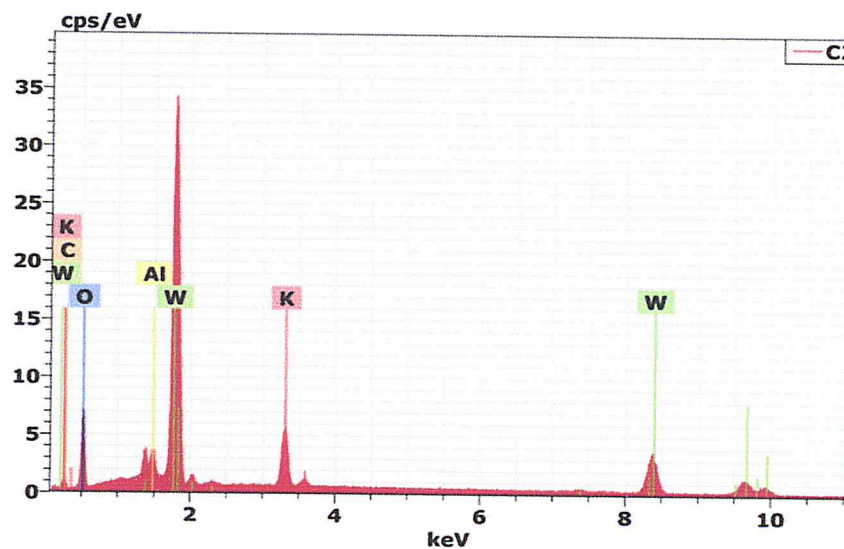


Figure III.20 : Spectre EDS du composé KAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Spectrum: C2						
Element	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (3 Sigma)	
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]	
oxygène	K-series	9235	19.11	21.90	61.00	8.19
tungstène	L-series	26399	57.07	65.42	15.86	4.89
aluminium	K-series	4927	1.52	1.74	2.88	0.31
carbone	K-series	776	2.65	3.04	11.27	2.01
potassium	K-series	15594	6.89	7.90	9.00	0.73
Total:			87.24	100.00	100.00	

Tableau III.11 : Compositions élémentaires en pourcentages massique

Elément	W %
K	8.66 %
W <sub>1.67</sub>	68.07 %
O <sub>6</sub>	21.28 %
Al <sub>0.33</sub>	1.97 %
Total	99.98 %

Tableau III.12 : Formule chimique du composé KAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Les spectres EDS ont montré que la plupart de composé contiennent O, Al, K et W. Nous avons obtenu des fractions massiques correspondant à la formule chimique du composé KAl(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique K(Al<sub>0.33</sub>W<sub>1.67</sub>)O<sub>6</sub>.

#### III-2-2-2-4- Composé LiAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :

On représentés le spectre EDS et tableau de Compositions élémentaires en pourcentages massique du composé LiAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

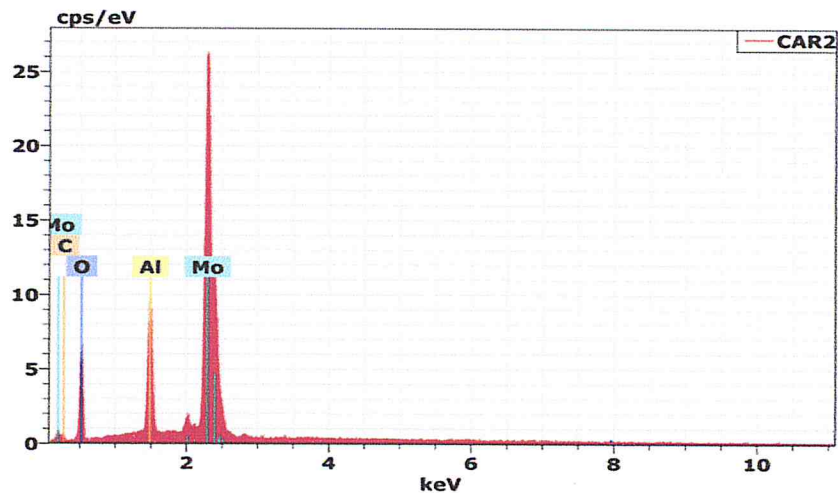


Figure III.21 : Spectre EDS du composé LiAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Spectrum: CAR2						
Element	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (3 Sigma)	
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]
oxygène	K-series	6598	35.38	36.32	66.65	15.92
aluminium	K-series	13819	6.86	7.04	7.66	1.09
carbone	K-series	461	3.81	3.91	9.55	3.34
molybdène	L-series	75076	51.38	52.74	16.14	5.58
Total:			97.43	100.00	100.00	

Tableau III.12 : Compositions élémentaires en pourcentages massique

Elément	W %
Li	1.96 %
Mo <sub>2</sub>	54.23 %
O <sub>8</sub>	36.17 %
Al	7.62 %
Total	99.98 %

Tableau III.13 : Formule chimique du composé LiAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Les spectres EDS ont montré que la plupart de composé contiennent O, Al et Mo. Nous avons obtenu des fractions massiques correspondant à la formule chimique du composé LiAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique LiAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### III-2-2-2-5- Composé KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :

On représentés le spectre EDS et tableau de Compositions élémentaires en pourcentages massique du composé KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

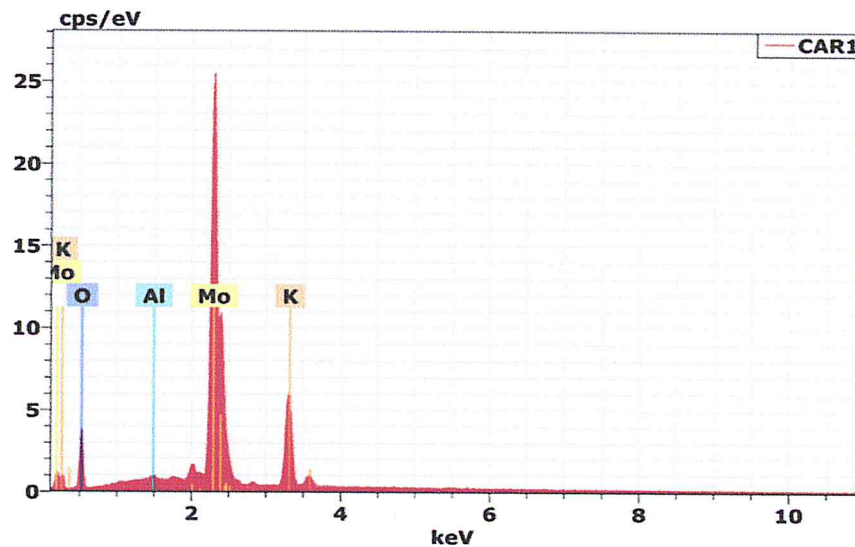


Figure III.22: Spectre EDS du composé KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Spectrum: CAR1						
Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)	
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]		[wt. %]
oxygène	K-series	9396	28.59	31.38	68.49	12.19
molybdène	L-series	169884	51.45	56.46	20.55	5.56
potassium	K-series	33458	10.85	11.90	10.63	1.08
aluminium	K-series	964	0.23	0.25	0.32	0.12
Total:		91.12	100.00	100.00		

Tableau III.14 : Compositions élémentaires en pourcentages massique

Elément	W %
K	10.11 %
Mo <sub>2</sub>	49.71 %
O <sub>8</sub>	33.16 %
Al	6.99 %
Total	99.97 %

Tableau III.15 : Formule chimique du composé KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Les spectres EDS ont montré que la plupart de composé contiennent O, Al, K et Mo. Nous avons obtenu des fractions massiques correspondant à la formule chimique du composé KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### III-2-2-2-6- Composé NaAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :

On représentés le spectre EDS et tableau de Compositions élémentaires en pourcentages massique du composé NaAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

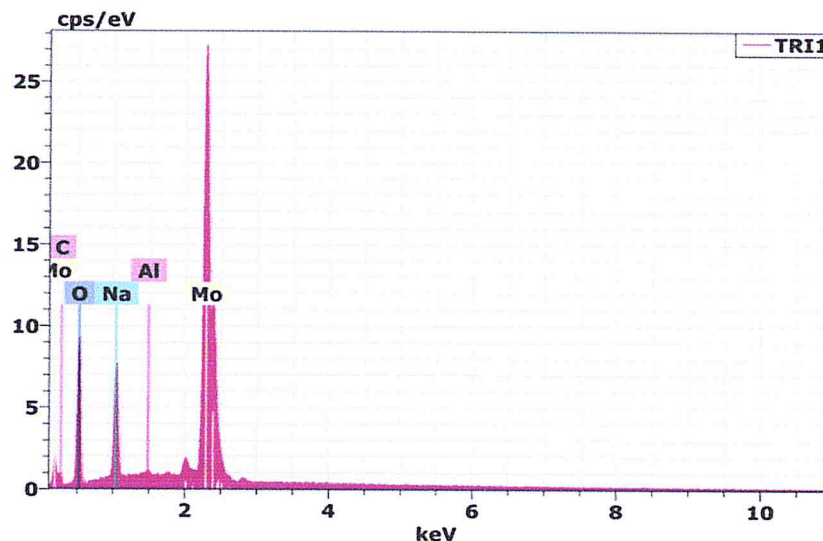


Figure III.23: Spectre EDS du composé NaAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Element	Series	Net un. C	norm. C	Atom. C	Error (3 Sigma)	
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]	
oxygène	K-series	25032	38.22	41.56	69.81	14.44
molybdène	L-series	194053	44.12	47.97	13.44	4.77
sodium	K-series	23837	5.59	6.08	7.10	1.17
carbone	K-series	1666	3.91	4.25	9.52	2.40
aluminium	K-series	787	0.12	0.13	0.13	0.10
Total:		91.96	100.00	100.00		

Tableau III.16 : Compositions élémentaires en pourcentages massique

Elément	W %
Na	6.21 %
Mo <sub>2</sub>	51.88 %
O <sub>8</sub>	34.60 %
Al	7.29 %
Total	99.98 %

Tableau III.17 : Formule chimique du composé NaAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Les spectres EDS ont montré que la plupart de composé contiennent O, Al, Na et Mo. Nous avons obtenu des fractions massiques correspondant à la formule chimique du composé NaAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique NaAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### III-2-3- Résultats expérimentaux FTIR :

En plus des analyses ci-dessus, l'étude de la spectroscopie FTIR est primordiale pour la confirmation de la structure des poudres préparées. Nous avons enregistré les spectres obtenus par FTIR de nos composés à température ambiante pour identification les modes de vibrations.

#### III-2-3-1- Composé KAl (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :

La figure III.24 représentés le spectre infrarouge de composé KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

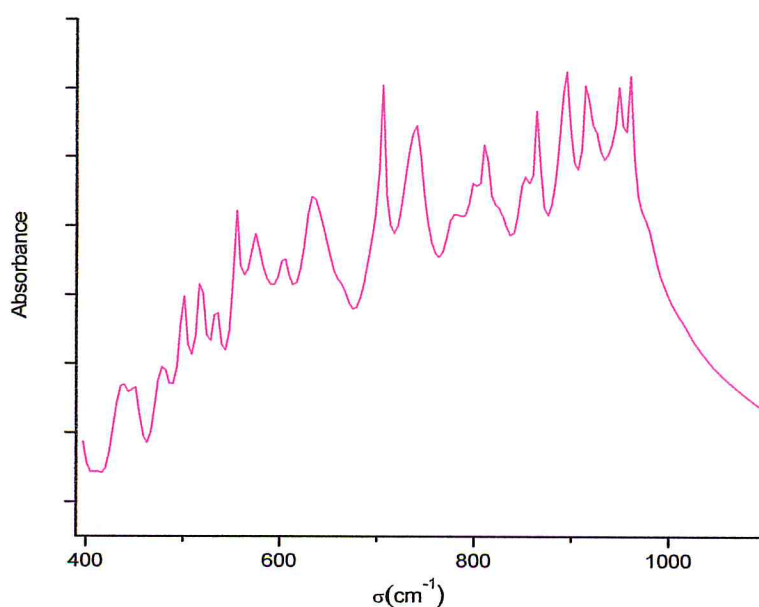


Figure III.24 : Spectres obtenus par FTIR de composé KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Les spectres d'absorption montrent des plages allant de 400 cm<sup>-1</sup> à 1100 cm<sup>-1</sup>. On observe la similitude dans la forme des spectres infrarouge. Nous avons regroupé les fréquences de vibration de nos composés, nous comparons les valeurs que nous avons avec les valeurs publiées dans les références [35][37], et identifié les différents modes de vibrations internes dans les tableaux suivant :

KAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KAl(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> réf [35][37]	Affectation réf [35][37]	Mode de vibration réf [35][37]
439.69	423 s	$\delta_s$ (MoO <sub>4</sub> ) and $\delta_{as}$ (MoO <sub>4</sub> )	stretching and bending modes
501.40 894.80 948.80 960.37	500 m 880 s 932 w 976 w	T'(MoO <sub>4</sub> ) * T'(Al <sup>3+</sup> ) $\nu_{as}$ (MoO <sub>4</sub> ) $\nu_{as}$ (MoO <sub>4</sub> ) $\nu_s$ (MoO <sub>4</sub> )	Stretching mode $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )

Tableau III.18 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Du tableau de comparaison, montre que les valeurs des fréquences expérimentales des composés KAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> presque le même des valeurs de la référence, cela confirmé que nous sommes dans le même composé (même structure). Les bandes d'absorption IR sont dues essentiellement aux modes de vibrations propres des groupements (MoO<sub>4</sub>) et (Al<sup>3+</sup>). Les vibrations de bending mode sites dans les bases fréquences et les vibrations de stretching mode sites dans les haute fréquences.

### III-2-3-2- Composé NaAl (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :

La figure III.25 représentés le spectre infrarouge des composés NaAl(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

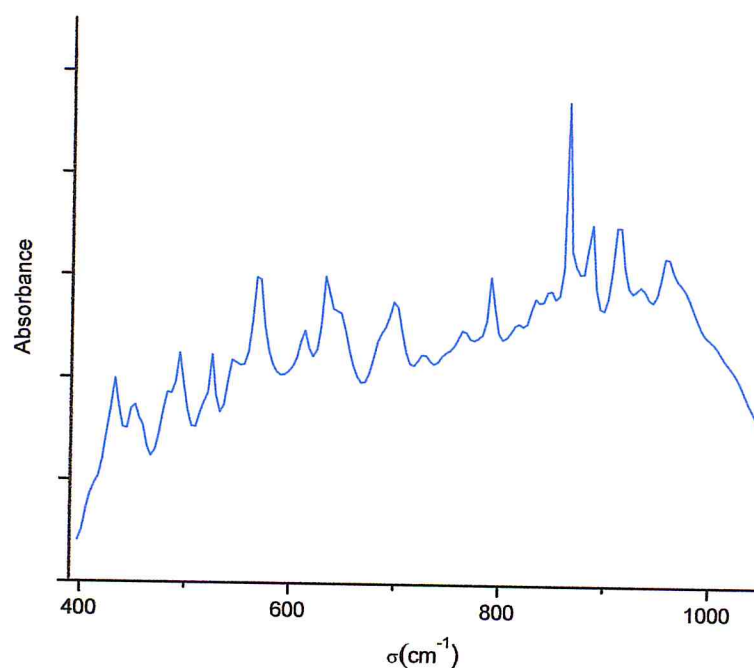


Figure III.25 : Spectres obtenus par FTIR de composé  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$

$\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ réf [36-38]	Affectation réf [36-38]	Mode de vibration réf [36-38]
451.26	456 s	$\delta_s (\text{MoO}_4)$ and $\delta_{as} (\text{MoO}_4)$	stretching and bending modes $\nu (\text{cm}^{-1})$
493.68 833.10 863.95 887.09 933.37 956.52	503 m 816 m 876 s 889 sh 934 w 976 w	$T'(\text{MoO}_4) * T'(\text{Al}^{3+})$ $\nu_{as} (\text{MoO}_4)$ $\nu_{as} (\text{MoO}_4)$ $\nu_{as} (\text{MoO}_4)$ $\nu_{as} (\text{MoO}_4)$ $\nu_s (\text{MoO}_4)$	Stretching mode $\nu (\text{cm}^{-1})$

Tableau III.19 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$

Du tableau de comparaison, montre que les valeurs des fréquences expérimentales des composés  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$  sont proches des valeurs de la référence, cela confirmé que nous sommes dans la même phase  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ .

### III-2-3-3- Composé $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ :

Le spectre infrarouge des composés  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$  sont présentés sur la figure III.26.

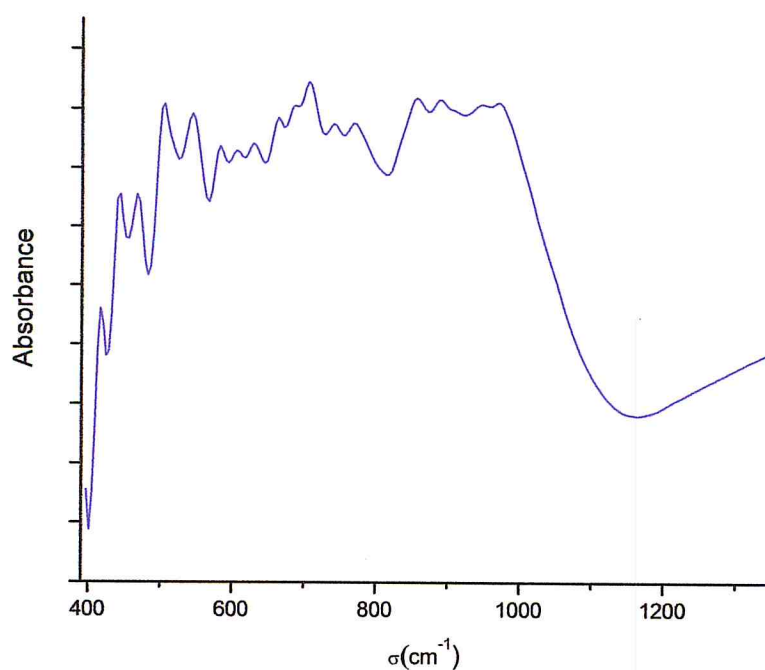


Figure III.26 : Spectres obtenus par FTIR de composé  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$

Les spectres présentent des bandes d'absorption s'étendant de  $400 \text{ cm}^{-1}$  à  $990 \text{ cm}^{-1}$ . Aucune ne référence pour le composé  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ , nous avons comparé nos valeurs des fréquences avec les fréquences de isotype  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$  [38]. Nous avons identifié les différents modes de vibrations internes dans les tableaux suivant :

$\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$	$\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ réf [38]	Affectation réf [38]	Mode de vibration réf [38]
416.54 466.68	419 m 458 m	$\delta_{\text{as}}(\text{MoO}_4)$	bending modes $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
543.82 582.39 663.39 686.53 767.52 887.09	546 m 582 sh 650 sh 688 m 774 m 880 s	$\nu_{\text{as}}(\text{MoO}_4)$ with the $\nu(\text{Mo}_2\text{O}_2)$ bridge vibrations	Stretching mode $\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
948.80 968.09	944 s 960 s	$\nu_{\text{s}}(\text{MoO}_4)$	

Tableau III.20 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$



On observe dans le tableau que les valeurs des fréquences du composé  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$  sont proches des valeurs pour le composé isotype  $\text{LiCr}(\text{MoO}_4)_2$ , ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ .

### III-2-3-4- Composé $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ :

Les spectres obtenus par FTIR du composé  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$  sont présentés sur la figure III.27.

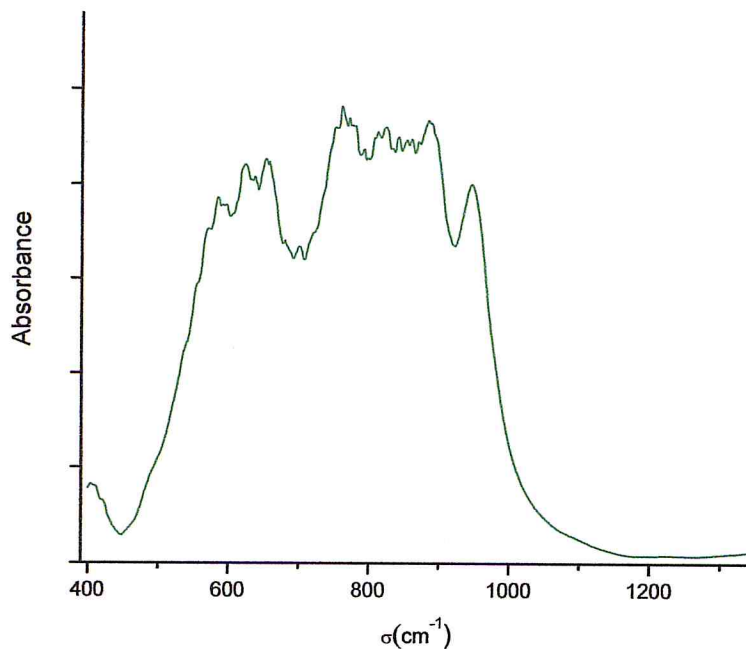


Figure III.27 : Spectres obtenus par FTIR de composé  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$

$\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$	$\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ réf [39]	Affectation réf [39]	Mode de vibration réf [39]
832.45 883.23 - 945.91 -	833 m - 894 s - 935 sh	$\nu_s(\text{WO}_4)$	Stretching mode $\nu(\text{cm}^{-1})$

Tableau III.21 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$

On observe dans le tableau que les valeurs des fréquences du composé  $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ , qu'il y a une valeur que proches des valeurs de la référence [39], On conclue donc que le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ .

### III-2-3-5- Composé $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ :

Le spectre infrarouge des composés  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$  sont présentés sur la figure III.28.

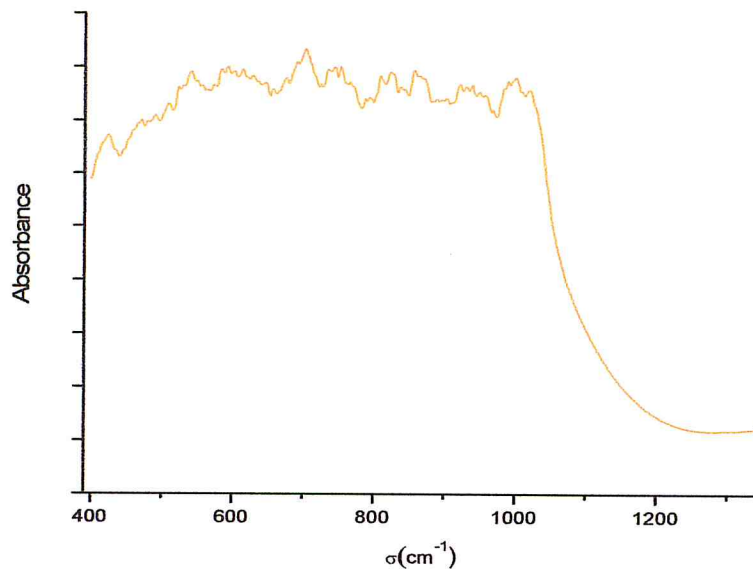


Figure III.28 : Spectres obtenus par FTIR de composé  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$

$\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$	$\text{LiCr}(\text{WO}_4)_2$ réf [40]	Mode de vibration réf [40]
423.29 465.72	435 m 452 sh	$\delta_s (\text{WO}_6)$ Bending modes $\nu (\text{cm}^{-1})$
479.22 522.61 540.93 613.25 656.64 734.74 842.74	475 w 523 m 544 sh 615 sh 653 s 734 s 844 m	$\nu_{as} (\text{WO}_6)$ Stretching mode $\nu (\text{cm}^{-1})$
901.55	901 m	$\nu_s (\text{WO}_6)$

Tableau III.22 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$

Aucune ne référence pour le composé  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ , nous avons comparé nos valeurs des fréquences avec les fréquences d'isotype  $\text{LiCr}(\text{WO}_4)_2$ . On observe dans le tableau que les valeurs des fréquences du composé  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$  sont très proches des valeurs pour le composé isotype  $\text{LiCr}(\text{WO}_4)_2$ , le composé  $\text{LiCr}(\text{WO}_4)_2$  isotype du composé  $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$  et isotype du  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$  avec structure monoclinique, cela confirmé que nous sommes dans le même composé (même structure), et le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stoechiométrique  $\text{LiAl}(\text{WO}_4)_2$ .

### **III-3- Composés Li Lu $(\text{WO}_4)_2$ dopé $\text{Eu}^{3+}$ et $\text{Tb}^{3+}$ :**

Deuxième étude est présentée pour les composés tels que  $A = \text{Li}$ ,  $B = \text{Lu}$  et  $X = \text{W}$ , que nous avons dopés par les ions actifs terres rares  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ . Nous avons dopé ce matériau pour la première fois et pour les fractions molaires suivantes 0.5, 1.5, 3, 5, 7 et 10 mol% pour les deux types d'ions.

Les composés  $\text{LiLu}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{LiLu}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$  ont été analysés au moyen d'un MEB, pour la morphologie, et l'EDS pour leurs compositions chimiques, et pour les propriétés optiques en utilisant deux techniques FTIR et la spectrophotométrie d'absorption diffuse.

#### **III-3-1- Caractérisation structurale par DRX :**

Les différentes phases de la poudre préparée se distinguent clairement sur la figure (III.29, III.30) par le biais des diffractogrammes de rayon X pour les six valeurs des concentrations.

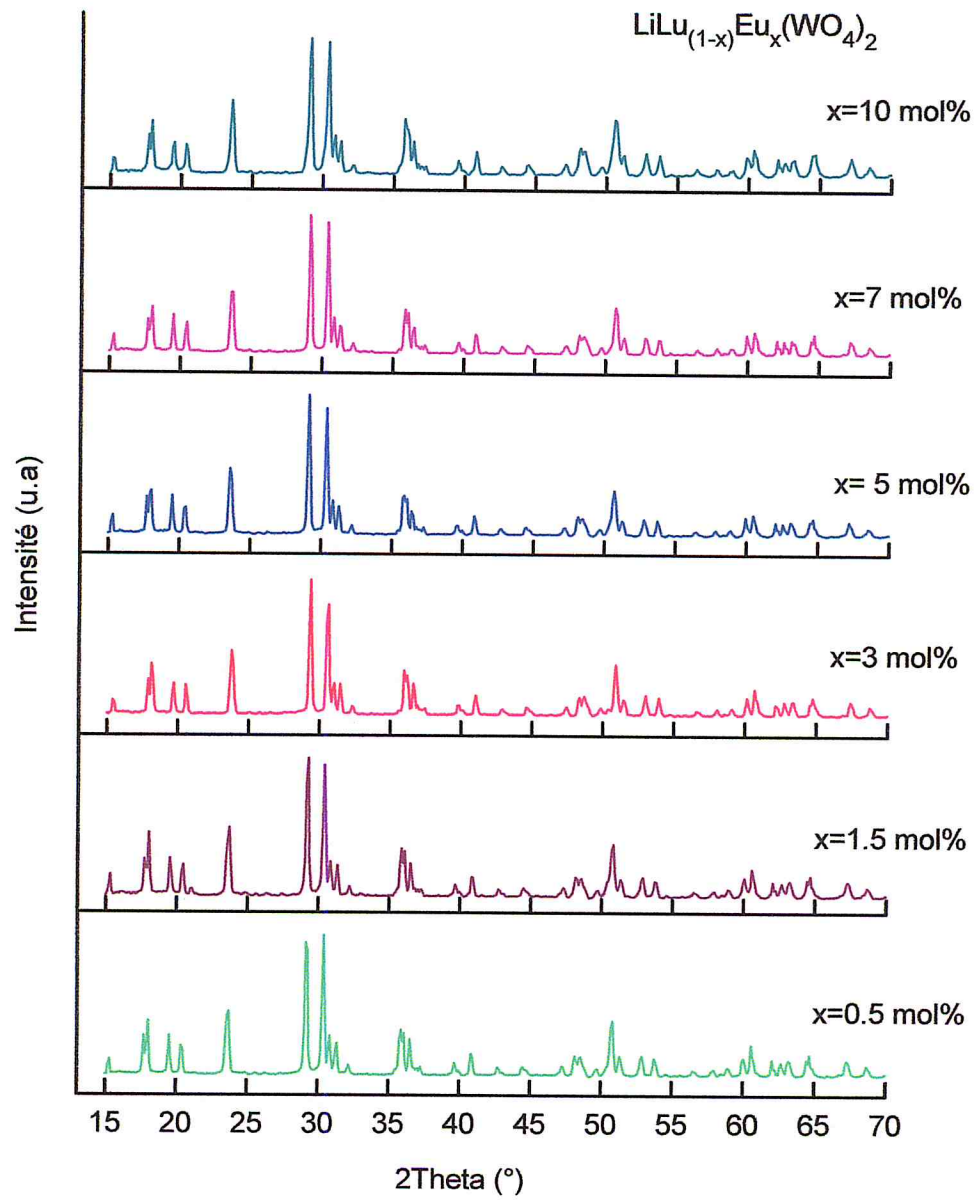


Figure III.29 : Diffractogramme de rayons X des composés  $\text{LiLu}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10$  mol%)

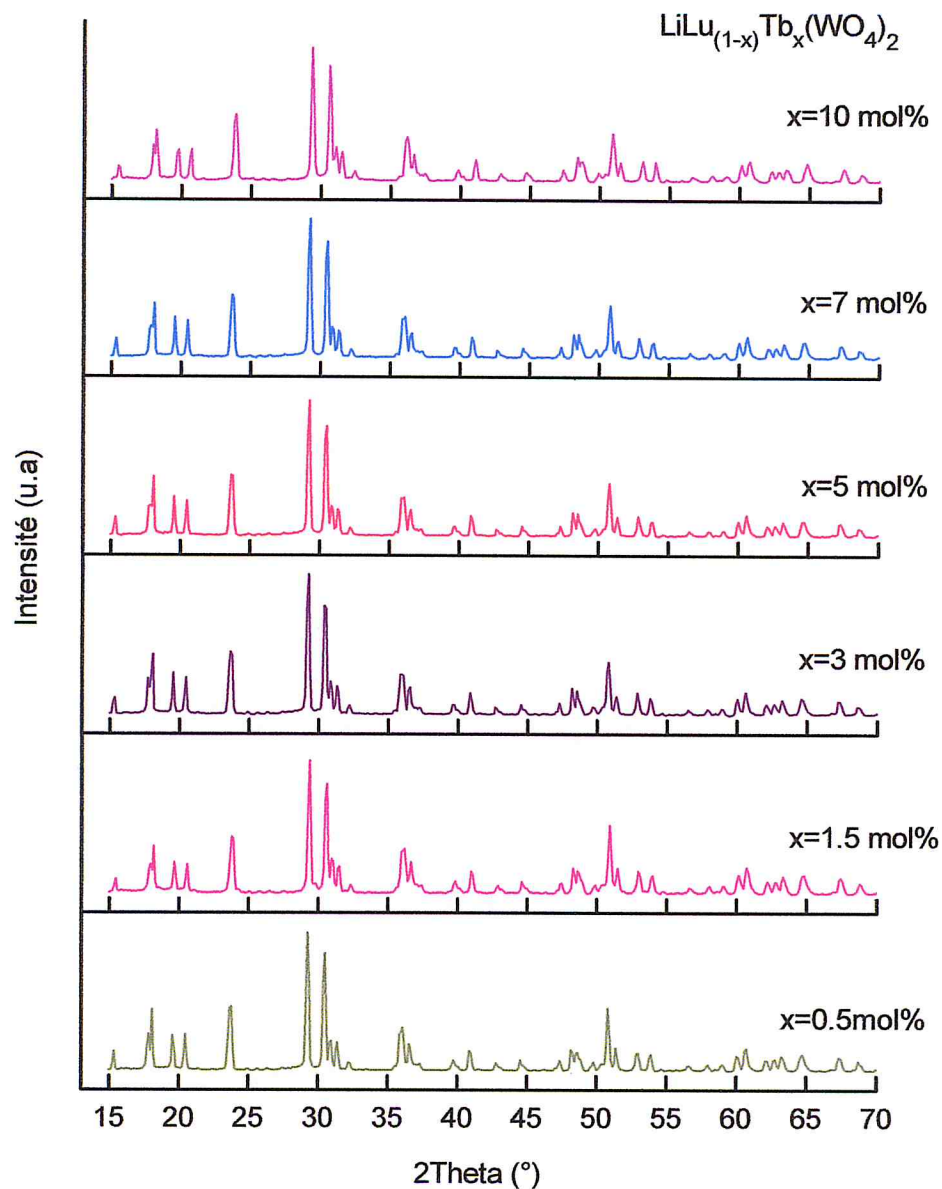


Figure III.30 : Diffractogramme de rayons X des composés  $\text{Li Lu}_{(1-x)}\text{Tb}_x(\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations ( $x=0.5$  ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 mol%)

Nous avons observé que les spectres de DRX ne présentent aucun changement dans la structure en fonction de fractions molaires que ce soit pour  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{+3}$ , ce qui nous permet de dire que la phase  $\text{Li Lu}(\text{WO}_4)_2$  forme une solution solide avec les 2 composés  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  jusqu' à 10% en fraction molaire .

### III-3-2- Résultats expérimentaux FTIR :

Nous avons enregistré les spectres obtenus par FTIR de nos composés à température ambiante pour étudier les modes de vibrations. La figure III.31, III.32 représentés les spectres infrarouge des composés  $\text{Li Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{Li Lu}_{(1-x)}\text{Tb}_x(\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol}\%$ ).

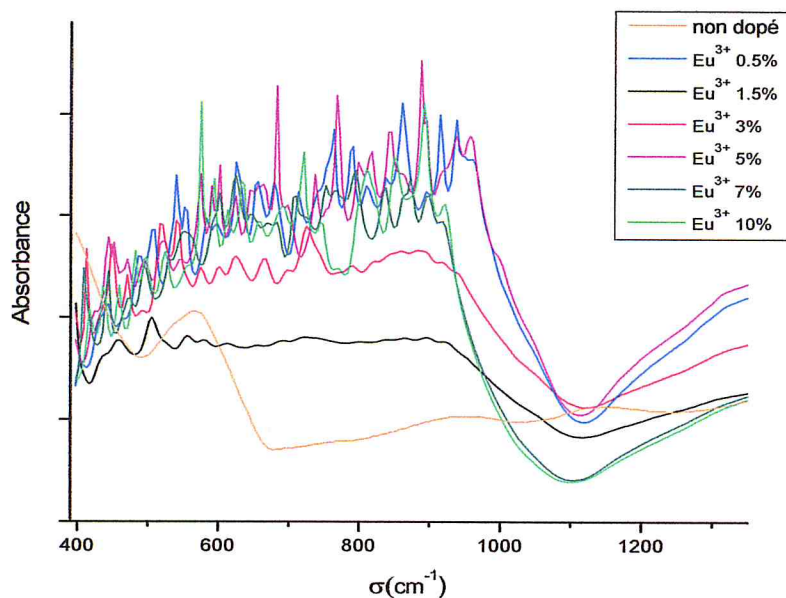


Figure III.31 : Spectres obtenus par FTIR des composés  $\text{Li Lu}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol}\%$ )

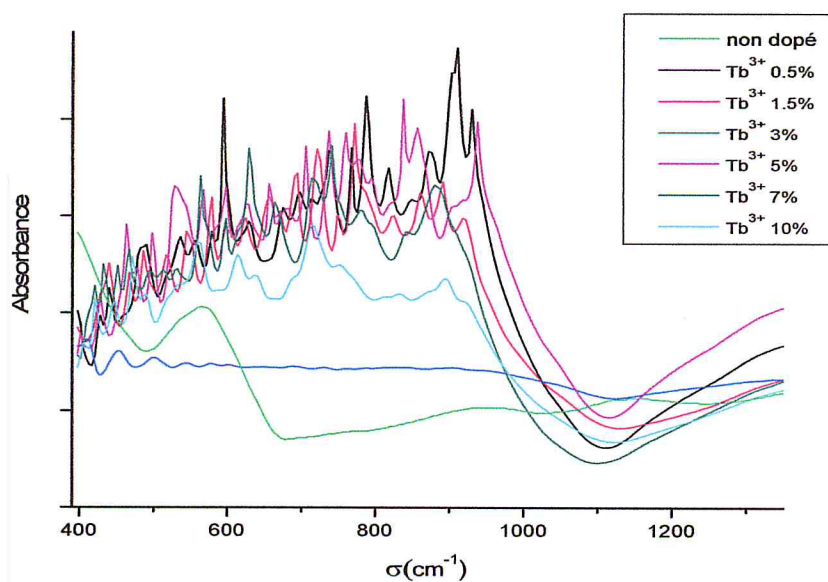


Figure III.32 : Spectres obtenus par FTIR des composés  $\text{Li Lu}_{(1-x)}\text{Tb}_x(\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol}\%$ )

Les spectres présentent des bandes d'absorption s'étendant de 400 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ . On observe qu'il n'y a aucun changement concernant la forme des spectres infrarouge en fonction du taux de dopage, sauf les bandes de Eu et Tb à la concentration 1.5 mol% et 3 mol%. Nous avons identifié les différents modes de vibrations internes dans les tableaux suivant :

LiLuW Non dopé	LiBiW Non dopé Réf[40]	LiLuW Dopé Eu 0.5%	LiLuW Dopé Eu 1.5%	LiLuW Dopé Eu 3%	LiLuW Dopé Eu 5%	LiLuW Dopé Eu 7%	LiLuW Dopé Eu 10%	Mode de vibration réf[40]
- -	420 sh 439 sh	404.98 443.54	- 458.97	412.70 447.41	424.26 443.55	408.83 443.55	416.55 435.83	Bending mode $\delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
490.16 589.14 699.06 753.06 809.95 875.52 888.05	490 w 578 s 702 s 750 s 793 s 870 w 893 w	485.97 582.39 713.53 763.67 790.67 860.10 894.81	505.26 578.54 690.39 725.10 802.24 863.95 894.80	493.68 574.68 698.11 725.10 790.67 860.10 883.24	493.68 574.68 682.67 767.52 798.38 844.66 887.09	493.68 601.68 709.67 752.10 794.52 871.66 898.66	497.55 574.68 690.39 744.38 809.95 848.52 890.95	Stretching mode $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )

Tableau III.23 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du  $\text{Li Lu}_{(1-x)} \text{Eu}_x (\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations

LiLuW Non dopé	LiBiW Non dopé Réf[40]	LiLuW Dopé Tb 0.5%	LiLuW Dopé Tb 1.5%	LiLuW Dopé Tb 3%	LiLuW Dopé Tb 5%	LiLuW Dopé Tb 7%	LiLuW Dopé Tb 10%	Mode de vibration réf[40]
- -	420 sh 439 sh	428.11 439.69	- 439.69	412.39 451.26	428.11 462.83	420.41 431.97	420.40 447.40	Bending mode $\delta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
490.16 589.14 699.06 753.06 809.95 875.52 888.05	490 w 578 s 702 s 750 s 793 s 870 w 893 w	483.83 578.54 698.10 767.52 786.81 871.66 910.23	485.97 578.54 694.25 748.25 771.38 860.09 890.95	501.40 578.54 728.96 759.81 786.81 - 906.37	497.55 597.82 705.81 759.81 775.24 856.24 937.23	493.68 597.83 713.53 740.53 779.10 879.38 -	489.83 559.25 713.53 752.10 813.81 833.09 894.80	Stretching mode $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )

Tableau III.24 : Fréquences de vibrations des modes infrarouge du  $\text{Li Lu}_{(1-x)} \text{Tb}_x (\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations

D'après ce tableau de comparaison, nous avons constaté que les valeurs des fréquences expérimentales du composé  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  dopé  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  sont proches des valeurs de la référence [40] pour le composé isotype  $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$  non dopé.

### III-3-3- Résultats MEB et EDS :

#### III-3-3-1- Morphologie :

L'observation topographique des poudres par microscope électronique à balayage

(MEB) permet d'avoir des informations sur l'homogénéité et la taille de grain, Ces informations sont représentées respectivement sur la figure suivant :

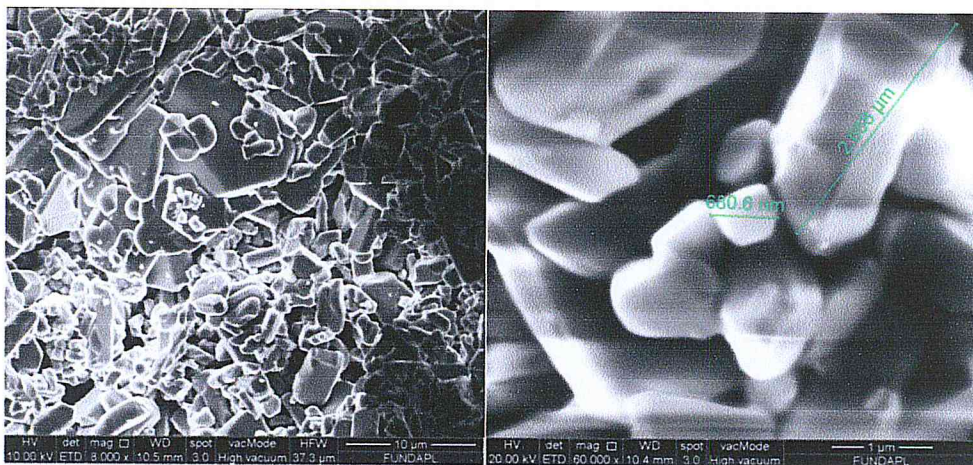


Figure III.33 : Images MEB du composé  $\text{Li Lu}_{(1-x)} \text{Eu}_x (\text{WO}_4)_2$  pour  $x=7 \text{ mol}\%$

Pour le composé  $\text{Li Lu}_{(1-x)} \text{Eu}_x (\text{WO}_4)_2$  pour  $x=7 \text{ mol}\%$ , les grains peuvent atteindre de 660.6 nm jusqu'à 2.658 µm, d'après le cliché obtenu pour un grossissement de 60000 représenté sur la figure III.33. Pour cette échelle d'agrandissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière.



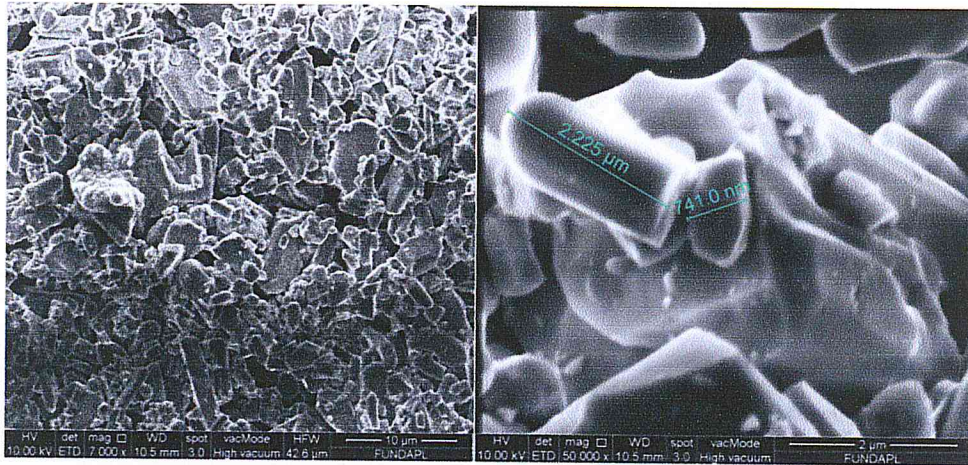


Figure III.34: Images MEB du composé  $\text{Li Lu}_{(1-x)} \text{Tb}_x (\text{WO}_4)_2$  pour  $x=7$  mol%

Enfin, le cliché a 50000 d'agrandissement du composé  $\text{Li Lu}_{(1-x)} \text{Tb}_x (\text{WO}_4)_2$  pour  $x=7$  mol% a montré des grains de taille 741 nm jusqu'à 2.225  $\mu\text{m}$  représenté sur la figure III.34. À cette échelle d'agrandissement, les grains ont une forme bien claire et irrégulière.

### III-3-3-2- Analyse par spectroscopie à énergie dispersive (EDS) :

Les résultats obtenus des analyses EDS sont représentés par des spectres d'intensités en fonction de canaux d'énergie, comme indiqué sur les figures suivantes. Sur les tableaux, nous avons reporté les pourcentages molaires et massiques pour les matériaux dopés.

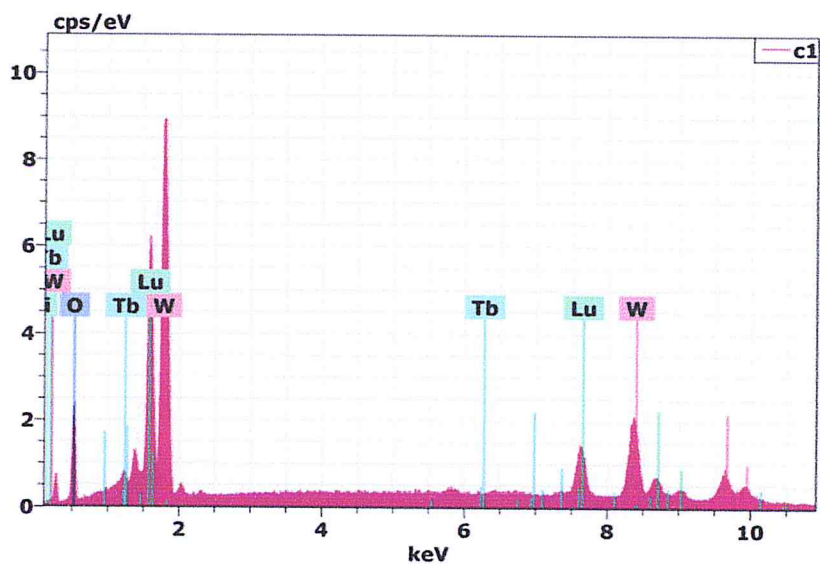


Figure III.35: Spectre EDS du composé  $\text{Li Lu}_{(1-x)} \text{Tb}_x (\text{WO}_4)_2$  pour  $x=7$  mol%

Spectrum: c1

Element	Series	Net un.	C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (3 Sigma) [wt. %]
oxygène	K-series	7506	9.47	12.81	62.45	4.23
tungstène	L-series	35804	44.79	60.64	25.72	3.82
terbium	L-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
lutétium	L-series	21279	19.61	26.55	11.83	1.72
lithium	K-series	0	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			73.87	100.00	100.00	

Tableau III.25 : Compositions élémentaires en pourcentages massique

Elément	W %
Li	1.02 %
W <sub>2</sub>	54.26 %
O <sub>8</sub>	22.42 %
Lu	25.82 %
Total	100 %

Tableau III.26 : Formule chimique du composé Li Lu (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

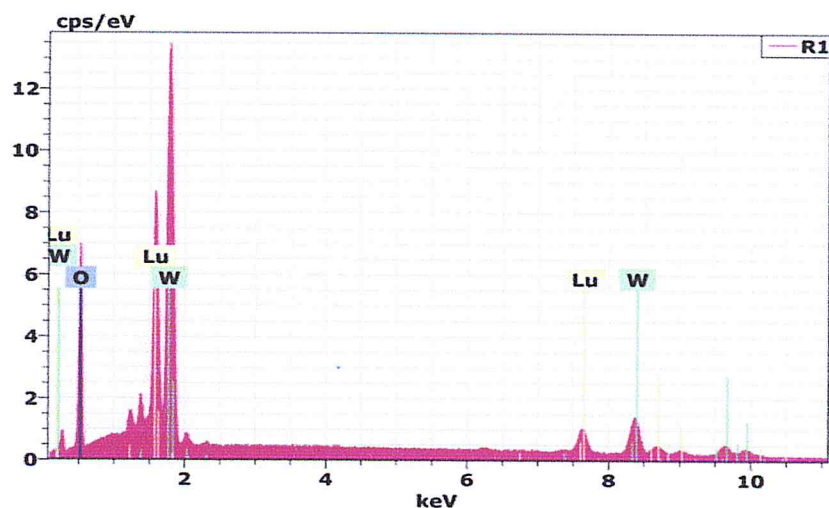


Figure III.36: Spectre EDS du composé Li Lu <sub>(1-x)</sub> Eu<sub>x</sub> (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pour x=7 mol%

Spectrum: R1

Element	Series	Net un.	C [wt. %]	norm. C [wt. %]	Atom. C [at. %]	Error (3 Sigma) [wt. %]
oxygène	K-series	27633	20.80	32.23	84.32	7.82
tungstène	L-series	30501	29.61	45.88	10.45	2.56
lutétium	L-series	20024	14.13	21.89	5.24	1.26
Total:			64.53	100.00	100.00	

Tableau III.27 : Compositions élémentaires en pourcentages massique

Elément	W %
Li	1.02 %
W <sub>2</sub>	54.26 %
O <sub>8</sub>	22.42 %
Lu	25.82 %
Total	100 %

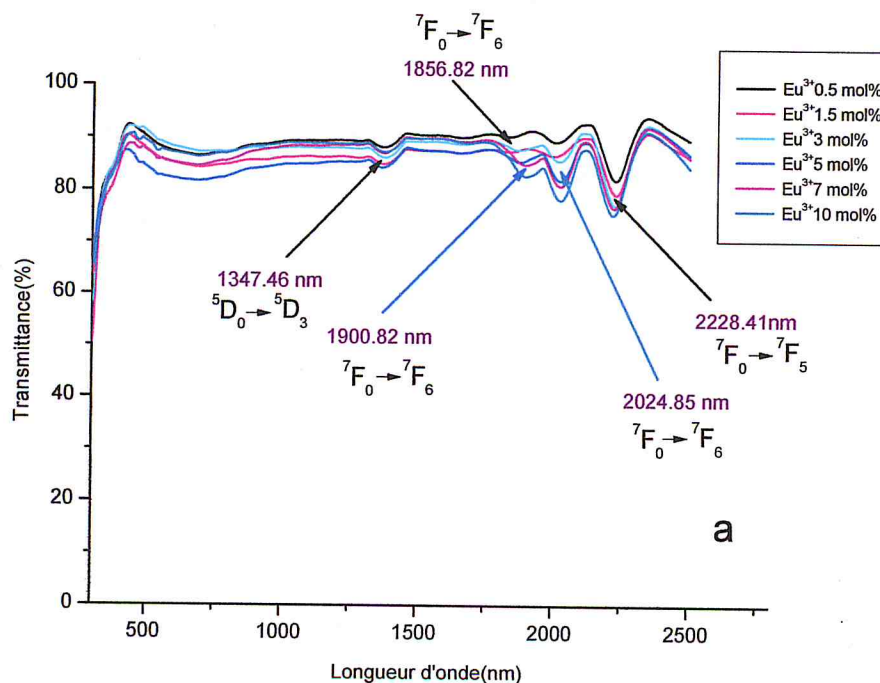
Tableau III.28 : Formule chimique du composé Li Lu (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Nous avons obtenu des fractions massiques correspondant à la formule chimique du composé Li Lu (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ce qui confirme la synthèse utilisée de ces matériaux permet de former la phase stœchiométrique Li Lu (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### III-3-4- Spectres d'absorption diffuse UV-Vis-NIR :

Sur les figures suivant, nous avons représenté les spectres d'absorption diffuse du composé Li Lu (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopés par les ions actifs terres rares Tb<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> pour les fractions molaires suivantes 0.5, 1.5, 3, 5, 7 et 10 mol% pour les deux types d'ions, Les mesures ont été effectuées dans le domaine spectral entre 400 et 2500 nm.

La figure III.37 représente les Spectres de transmission des composés Li Lu (1-x) Eu<sub>x</sub> (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pour différentes concentrations (x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 mol%).



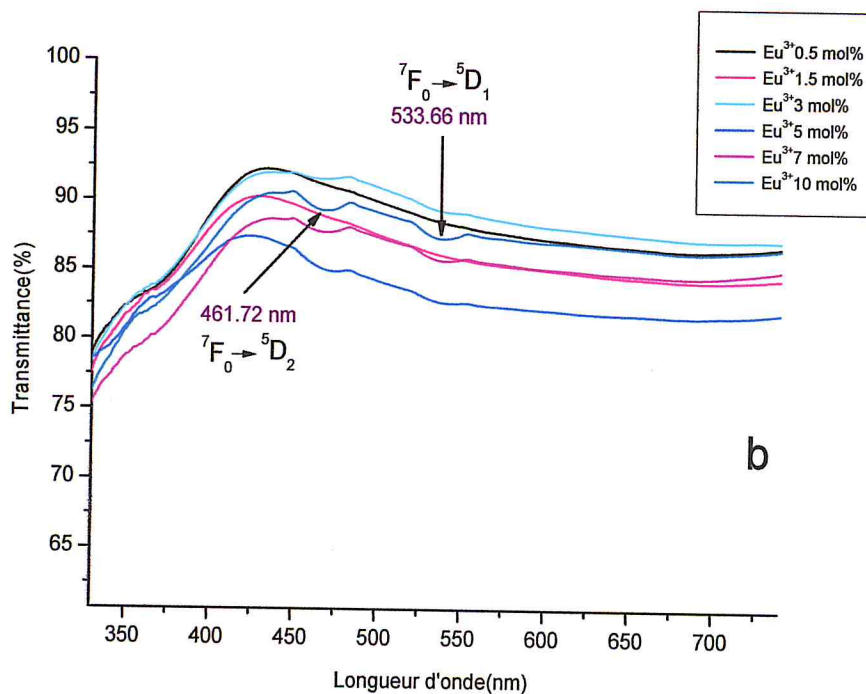


Figure III.37 : Spectres de transmission UV-Vis-NIR des composés  $\text{Li Lu}_{(1-x)} \text{Eu}_x (\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol}\%$ )(a : transmission environ 400 et 2500 nm, b : transmission environ 350 et 700 nm)

Cette figure montre des pics bien résolus et fins correspondant aux transitions d'absorption à partir du niveau fondamental vers les niveaux excités, est constitué de deux bandes d'absorption larges. La première, observée entre 450 et 540 nm avec un maximum situé à environ 461.72 et 533.66 nm. La seconde, entre 1300 et 2300 nm de maximum situé à environ 2228.41 nm.

La figure III.38 représente les Spectres de transmission des composés  $\text{Li Lu}_{(1-x)} \text{Tb}_x (\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol}\%$ ).

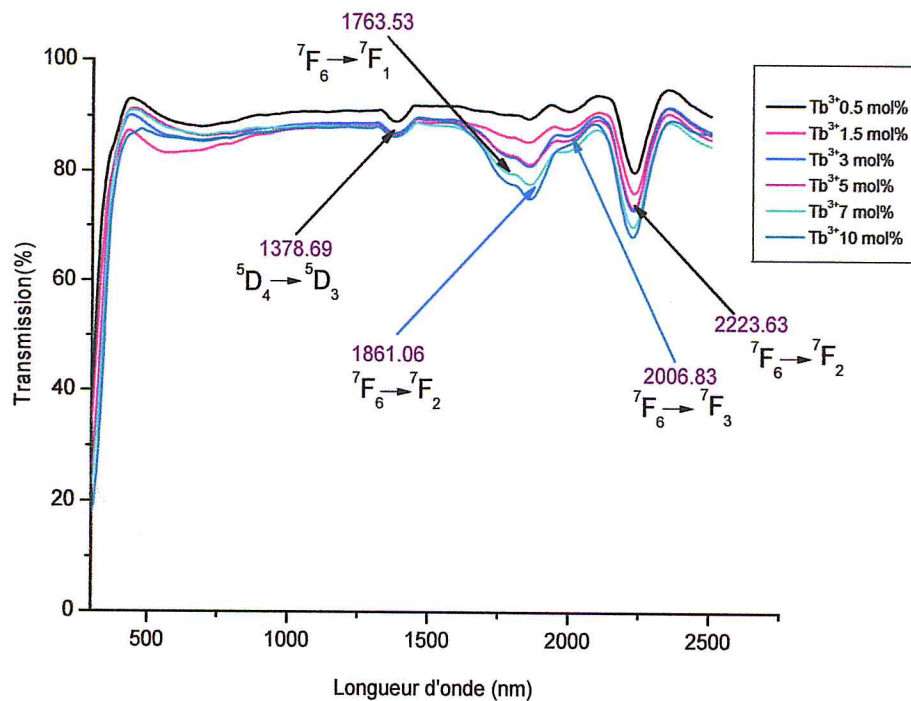


Figure III.38 : Spectres de transmission UV-Vis-NIR des composés  $\text{Li Lu}_{(1-x)} \text{Tb}_x (\text{WO}_4)_2$  pour différentes concentrations ( $x=0.5 ; 1.5 ; 3 ; 5 ; 7 ; 10 \text{ mol\%}$ )

Ce spectre est constitué de plusieurs bandes correspondant aux transitions d'absorption à partir du niveau fondamental vers les niveaux excités. La première est située entre 1300 et 1400 nm, dont le maximum est à environ 1378.69 nm. Entre 1700 et 2050 nm une bande très large, et bande plus grande située entre 2200 et 2250 nm, présentant un maximum à 2223.63 nm.

L'étude des double tungstates de Li et Lu dopé  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  est une étude préliminaire qui nous a permis de montrer que la phase  $\text{LiLuW}$  forme une solution solide avec ces 2 éléments, ce qui permet de faire une étude de la luminescence de ces éléments lanthanides pour de forts pourcentages, de voir l'effet du dopage sur les intensités d'émission et pour déterminer l'effet de « quenching » dans ce type de matrice pour des applications optiques.

## *Conclusion*

Dans ce travail nous avons fait une étude profonde sur les propriétés structurales, optiques et vibrationnelles de matériaux double tungstates  $AB(XO_4)_2$ , avec  $A=Li, Na, K$  ;  $B=Al, Lu$  et  $X=W, Mo$ .

L'étude a d'abord porté sur l'identification des phases cristallines pour  $A=Li, Na$  et  $K$ ,  $B=Al$  et  $X=W$  et  $Mo$ . En raison de la difficulté et l'absence de données expérimentales de ce type de matériaux.

Nous avons réalisé une série de synthèses pour différentes conditions d'élaboration. Une analyse approfondie par diffraction des rayons X de ces structures cristallines a été présentée. Une étude complémentaire par observation MEB, analyse EDX et spectrométrie FTIR a été menée pour consolider nos résultats.

Nous avons réussi à mettre en place des protocoles de synthèse de double tungstates et molybdates de  $A=Li, Na$  et  $K$  et  $B=Al$ , pour obtenir des composés peu cités dans la littérature. Ces protocoles sont originaux dans ce domaine, l'analyse des spectres de DRX, FTIR et l'analyse EDS ont montré l'existence de certaines de ces phases. Certains protocoles sont efficaces pour obtenir des doubles tungstates, alors que d'autres ont abouti, soit à des mono phases différentes comme  $Na_2W_4O_{13}$ . Pour le cas de ce composé, nous avons utilisé un diagramme de phase dans la littérature montrant des domaines d'existence de la phase  $NaAl(WO_4)_2$ , alors que tous les protocoles que nous avons menés n'ont pas donné ce type de phase. Tous nos résultats sont proposés pour obtenir les phases que nous avons étudiées, malgré l'absence totale de données expérimentales sur ces matériaux.

Une deuxième étude est présentée pour les composés tels que  $A=Li$ ,  $B=Lu$  et  $X=W$ , que nous avons dopés par les ions actifs terres rares  $Tb^{3+}$  et  $Eu^{3+}$ . Nous avons dopé ce matériau pour la première fois et pour les fractions molaires suivantes 0.5, 1.5, 3, 5, 7 et 10 mol% pour les deux types d'ions.

Les composés  $LiLu_{1-x}Tb_x(WO_4)_2$  et  $LiLu_{1-x}Eu_x(WO_4)_2$  ont été analysés au moyen d'un MEB, pour la morphologie, et l'EDS pour leurs compositions chimiques, et pour les propriétés optiques en utilisant deux techniques FTIR et la spectrophotométrie d'absorption diffuse.

L'étude des double tungstates de Li et Lu dopé  $Tb^{3+}$  et  $Eu^{3+}$  est une étude préliminaire qui nous a permis de montrer que la phase LiLuW forme une solution solide avec ces 2 éléments, ce qui permet de faire une étude de la luminescence de ces éléments lanthanides pour de forts pourcentages, de voir l'effet du dopage sur les intensités d'émission et pour déterminer l'effet de « quenching » dans ce type de matrice pour des applications optiques.

## References bibliographie

- [1] W.B. White in infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial Minerals, 1: A, P.123 (1993).
- [2] ( P. V. Klevtsov ,R. F. Klevtsova, J. Chem. Struct., 18-3, p. 419 (1977).)
- [3] José Maria Cano Torres « double wolframites y Doubles molybdates Tetragonales par lasers en  $\lambda=2\mu\text{m}$  » Madrid, Juin 2010
- [4] E. Gallucci, C. Goutaudier, F. Bourgeois, G. Boulon, and M. Th. Cohen-Adad. Journal of Solid State Chemistry 163, 506}512 (2002).
- [5] 1 K. Hermanowicz, M. Maczka, P.J. Deren A, J. Hanuza\*, W. Streck, H. Drulis, Journal of Luminescence 92 (2001) 151-159
- [6] R.F. Klevtsova and P.V. Klevtsov, Kristallografiya, 15, 953 (1970).
- [7] Min Wang, Jinglin You, Alexander Sobol, Liming Lu, Jian Wang and Yingfang Xie. Licensee MDPI. Materials 2017,10, 310.
- [8] P.V. Klevtsov and R.F. Klevtsova, Kristallografiya, 15, 294 (1970).
- [9] P.V. Klevtsov, A.V. Demenev, and R.F. Klevtsova, Kristallografiya, 16, 520 (1971).
- [10] P.V. Klevtsov, L.P. Kozeeva, Kristallografiya, Vol. 15, pp 57-61, January-february, (1970).
- [11] Thèse M. GUERBOUS LAKHDAR
- [12] Wilfried Blanc. Propriétés de luminescence des ions de terres rares dopés dans des nanoparticules diélectriques incorporées dans une matrice vitreuse. Matériaux & Techniques, EDP Sciences, 2015,103 (4), pp.407-4016.
- [13] Thèse BOUKERIKA ALLAOUA
- [14] Linlin Li, Lu Liu, Wenwen Zi, Hong Yu, Shucui Gan, Haifeng Zou, Xuechun Xu, Guijuan Ji, Journal of Luminescence 143 (2013) 14–20.
- [15] JairRicardodeMoraes et al. Materials Research Bulletin 47 (2012) 744–749.
- [16] P.A. Loiko et al. Journal of Luminescence 153 (2014) 221–226.
- [17] M.C. Pujol, J.J. Carvajal, X. Mateos, R. Sole, J. Massons, M. Aguiló, F.Díaz , Journal of Luminescence 138 (2013) 77–82.
- [18] Yue Tian et al. CrystEngComm, 2012, 14, 1760.



- [19] Mohamed Amine Hassairi. Synthèse et caractérisation structurale et optique de phosphates dopés aux ions de terres rares. Autre. Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II, 2015. Français.
- [20] Thèse Rana Bazzi : NANOPARTIUCLES LUMINESCENTES D'OXYDES DE TARRES RARES.
- [21] Jinsheng Liao, Bao Qiu, Huasheng Lai , Journal of Luminescence 129 (2009) 668–671.
- [22]. W. Strelk, A. Bednarkiewicz, P.J. Deren A, Journal of Luminescence 92 (2001) 229-235.
- [23]. B. Rekik, M. Derbal, O. Benamara, K. Lebbou, Journal of Crystal Growth 405 (2014) 11–15.
- [24]. M. Derbal, D. Ouadjaout, F. Siserir, V. Jubera, J.P. Chaminade, A. Garcia, M. Kadi Hannifi, O. Viraphong, Optical Materials 32 (2010) 756–758.
- [25]. A. Demiaï, M. Derbal, L. Guerbous, B. Rekik, Optical Materials xxx (2016) 1-5.
- [26] Y. Zhang, W. Gong, J. Yu, Y. Lin and G. Ning, *RSC Adv.*, 2015, DOI: 10.1039/C5RA19345A.
- [27] M.V. Nazarov, D.Y. Jeon, J.H. Kang, E.-J. Popovici, L.-E. Muresan, M.V. Zamoryanskaya, B.S. Tsukerblat , Solid State Communications 131 (2004) 307–31.
- [28] Kyoung Ho Lee, Ki-Woong Chae Il Cheon , Jeong Seog Kim. Journal of European Ceramic Society 30 (2010) 243-247.
- [29] Xuejiao Bai, Peng Liu, Zhifen Fu, Qinqin Feng, Liping Zhao, Materials Letters 178 (2016) 68–70
- [30] P.V. Klevtsov and R.F. Klevtsova, *Kristallografiya*, Vol 15, No. 2, pp. 294-298, March-April, 1970
- [31] I. Nikolov, V. Nikolov, P. Peshev, J. Alloys Compounds 351 (2003) 202.
- [32] I. Nikolov, V. Nikolov, P. Peshev, J. Crystal Growth 254 (2003) 107–114.
- [33] Iryna Andrusenko, Yasar Krysiak, Enrico Mugnaioli, Tatiana E. Gorelik, Diana Nihtianova and Ute Kolb. research papers . *Acta Cryst.* (2015). B71, 349–357.
- [34] A. Sarapulova, D. Mikhailova, A. Senyshyn, H. Ehrenberg. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 3262–3268.
- [35] K.Hermanowicz, M. Maczka, P.J. Deren , J. Hanuza, W. Strek, H. Drulis. *Journal of Luminescence* 92 (2001) 151-159.

[36] Imen Jendoubi & Ridha Ben Smail & Mirosław Maczka & Mohamed Faouzi Zid. ORIGINAL PAPERS. Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

[37] M. Maczka, J. Hanuza, E. T. G. Lutz, and J. H. van der Maas. Journal of Solid State Chemistry 145, 751-756 (1999).

[38] J. Hanuza, M. Maczka . Vibrational Spectroscopy 7 (1994) 85-96.

[39] M. Maczka, K. Hermanowicz, L. Kepinski, J. Hanuza, A. Yordanova, I. Koseva, Optical Materials 35 (2013) 338–346.

[40] J. Hanuza, M. Maczka, and J. H. van der Maas, Journal of Solid State Chemistry, 117. 177-188 (1995)

