

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



Faculté des sciences  
Département de physique

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

Option : **Physique des matériaux**

Thème :

**Synthèse et Etude des Propriétés structurales et optiques du matériau inorganique  $\text{NaLaMgWO}_6$  dopé  $\text{Tm}^{3+}$**

Présenté par :

**Benotsmane Mohamed**

Soutenu le 09/11/2021 devant les jurys composés de :

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

Blida 1 -2020/2021

## ملخص

في السنوات الأخيرة، حظيت مركبات البيروفسكايت المزدوجة باهتمام متزايد بسبب خصائصها الرائعة والتطبيقات الممكنة. يمكن اشتقاق بنية البيروفسكايت المزدوجة من بنية البيروفسكايت المفردة للصيغة العامة  $ABO_3$ . كما نعلم جميعاً، لدى  $ABO_3$  مجموعة واسعة من الخصائص المثيرة للاهتمام. في هذه الأطروحة قمنا بتجميع ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية للمواد المزدوجة من مادة البيروفسكايت  $NaLaMgWO_6$  والتي قمنا بتطعيمها باستخدام أيون الأرض النادرة  $Tm^{3+}$ .

في هذه الدراسة، أجرينا تحليل حيود الأشعة السينية للهياكل البلورية لمركباتنا. استخدمنا أيضاً برنامج تحديد الطور "X'Pert HighScore Plus" والذي سمح لنا بالعثور على المرحلة الأكثر احتمالاً للمواد المركبة. من أجل تحسين ثوابت التبلور لعيناتنا، استخدمنا برنامجاً يسمى "FULLPROF"، والذي يستخدم نظرية ريتفيلد. يتضمن هذا البرنامج محاكاة نمط الانعراج لنموذج التبلور لمركباتنا، ثم تعديل معلمات النموذج لعمل نمط الانعراج المرصود، فيما يلي أقرب ما يمكن إلى نمط الانعراج المحسوب.

الطرق التحليلية المستخدمة في هذا العمل هي حيود الأشعة السينية، وميكروسكوب المسح الإلكتروني (MEB)، والتحليل الطيفي للطاقة المشتتة (EDS)، والتحليل الطيفي للامتصاص المنتشر (DAS)، والتحليل الطيفي الضوئي (PLS)، والتحليل الطيفي للانحدار.

## Résumé

Ces dernières années, les composés à double pérovskite ont reçu de plus en plus d'attention en raison de leurs propriétés fascinantes et de leurs applications possibles. La structure pérovskite double peut être dérivée de la structure pérovskite simple de formule générale  $ABO_3$ . Comme nous le savons tous,  $ABO_3$  possède un large éventail de propriétés intéressantes. Dans ce mémoire nous avons Synthétisé et étudié les Propriétés structurales et optique de matériaux double pérovskite  $NaLaMgWO_6$  qui nous avons dopés par l'ion terre rare  $Tm^{3+}$ .

Pour cette étude, nous avons fait une analyse par une diffraction des rayon X des structures cristallines de nos composés. Nous avons aussi utilisé le logiciel d'identification de phases "X'Pert HighScore Plus" qui nous a permis de trouver la phase la plus probable des matériaux synthétisés. Afin d'améliorer les paramètres de cristallisation de nos échantillons, nous avons utilisé un programme appelé "FULLPROF", qui utilise la théorie de Rietveld. Ce programme comprend la simulation du motif de diffraction du modèle de cristallisation de nos composés, puis l'ajustement des paramètres du modèle pour faire le diagramme de diffraction observé Ce qui suit est aussi proche que possible du diagramme de diffraction calculé.

Les méthodes d'analyses utilisées dans ce travail sont la diffraction des rayons X, le microscope électronique à balayage (MEB), la Spectroscopie à énergie dispersive (EDS), la spectroscopie de l'absorption diffuse, la Spectroscopie de Photoluminescence et le temps de Déclin.

## **Abstract**

In recent years, double perovskite compounds have received increasing attention due to their fascinating properties and possible applications. The double perovskite structure can be derived from the single perovskite structure with the general formula  $ABO_3$ . As we all know,  $ABO_3$  has a wide range of interesting properties. In this thesis we have synthesized and studied the structural and optical properties of double perovskite materials  $NaLaMgWO_6$  which we have doped with the rare earth ion  $Tm^{3+}$ .

For this study, we performed an X-ray diffraction analysis of the crystal structures of our compounds. We also used the phase identification software "X'Pert HighScore Plus" which allowed us to find the most probable phase of the synthesized materials. In order to improve the crystallisation parameters of our samples, we used a program called "FULLPROF", which uses Rietveld theory. This program involves simulating the diffraction pattern of the crystallisation model of our compounds and then fitting the model parameters to make the observed diffraction pattern.

The analytical methods used in this work are X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Diffuse Absorption Spectroscopy (DAS), Photoluminescence Spectroscopy (PLS) and Decay Time.

**Mots clés :** synthèse, Doubles pérovskite, DRX, affinement Rietveld,  $Tm^{3+}$ , MEB, absorption, Photoluminescence.

## **Remerciements**

Au terme de ce chemin agrémenté d'un master en physique des matériaux, je tiens à exprimer ma gratitude au grand Allah, qui m'a donnée la santé, la patience et le courage de terminer ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire « LASICOM » de faculté des sciences de l'université Saad Dahleb Blida 1, sous la direction du professeur Mourad DERBAL, Trouve ici le témoignage de mon profond respect, je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir initié sur ce sujet et pour avoir contribué à ma formation, et pour l'aide efficace qu'il m'a apporté. Ses qualités humaines et pédagogiques, sa compétence scientifique sont d'une grande part responsable de la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier mon président de jury, Monsieur B. BOUTAHRAOUI, d'avoir accepté l'honneur de présider ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur B. REKIK pour son humilité, qui mon honneur de faire partie de composition ma jury de soutenance.

Je remercie aussi tous les autres membres de l'équipe de LASICOM : Madame F. BOUAMRA, Madame S. OUIR, monsieur A. BOUMADDIENNE.

Un grand remerciement à Melle I. LANEZ et Melle N. BOUHLAGHEM.

Je tiens à remercier avec cœur mes parents, ma famille, mes amis pour leurs soutiens et encouragements.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail de mémoire.

# Table des matières

|                                   |          |
|-----------------------------------|----------|
| Résumé                            |          |
| Remerciements                     |          |
| Liste des figures                 |          |
| Liste de tableaux                 |          |
| <b>Introduction générale.....</b> | <b>1</b> |

## Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

|   |    |
|---|----|
| I. Généralités sur la structure pérovskite.....                                 | 4  |
| I.1 Description de la structure pérovskite.....                                 | 4  |
| I.2 Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....                     | 5  |
| I.2.1 Facteur de Goldschmidt :(Influence de la taille des cations A et B).....  | 5  |
| I.2.2 L'ionicité des liaisons anions-cation.....                                | 7  |
| I.3 Classes des pérovskites.....  | 7  |
| I.3.1 Pérovskite Orthorhombique.....  | 7  |
| I.3.2 Pérovskite Rhomboédrique.....   | 8  |
| I.3.3 Pérovskite tétragonale.....   | 9  |
| I.3.4 Pérovskite monoclinique et triclinique.....                               | 10 |
| I.3.5 Polymorphisme.....  | 11 |
| I.4 Les propriétés physico-chimiques des pérovskites et leurs applications..... | 11 |
| I.4.1 Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite .....                 | 13 |
| I.5 La pérovskite double.....   | 13 |
| I.5.1 Présentation générale des pérovskites doubles.....                        | 13 |
| I.5.2 Pérovskite Double ordonnée.....   | 14 |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| I.5.2.1   | Ordre sur le site B (1:1) .....   | 16 |
| I.5.2.2   | Ordre sur le site A.....  | 17 |
| I.5.3     | Facteur de tolérance Pour les doubles pérovskites(AA'BB'O <sub>6</sub> )..... | 17 |
| I.6       | Généralités sur les ions de terres rares.....                                 | 18 |
| I.6.1     | Propriétés luminescentes des ions lanthanides.....                            | 18 |
| I.6.2     | Niveaux électroniques des terres rares.....                                   | 22 |
| I.6.3     | L'ion Thulium (Tm <sup>3+</sup> ).....  | 24 |
| I.6.3.1   | Structure électronique de l'ion Tm <sup>3+</sup> .....                        | 25 |
| I.6.3.1.1 | Hamiltonien de l'ion Tm <sup>3+</sup> libre.....                              | 25 |

## **Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement**

|          |  |    |
|----------|--|----|
| II.1     | Techniques de caractérisations.....            | 28 |
| II.1.1   | Diffraction des rayons x.....                  | 28 |
| II.1.1.1 | Appareillage.....                              | 28 |
| II.1.1.2 | Identification de phases.....                  | 29 |
| II.1.2   | Microscopie électronique balayage (MEB).....   | 31 |
| II.1.2.1 | Principe.....                                  | 31 |
| II.1.2.2 | Appareillage.....                              | 34 |
| II.1.3   | Spectrophotomètre de l'absorption diffuse..... | 35 |
| II.1.3.1 | Principe.....                                  | 35 |
| II.1.3.2 | Appareillage.....                              | 36 |
| II.1.4   | Spectroscopie de Photoluminescence.....        | 38 |
| II.1.4.1 | Principe.....                                  | 38 |

|  |    |
|--|----|
| II.1.4.2 Appareillage.....                                 | 38 |
| II.1.4.3 Spectre d'émission .....                          | 39 |
| II.1.4.3.1 Définition.....                                 | 39 |
| II.1.4.3.2 Mesure du spectre.....                          | 39 |
| II.2 Techniques d'élaboration de matériaux.....            | 40 |
| II.2.1 Outils de synthèse.....                             | 40 |
| II.2.1.1 La balance.....                                   | 40 |
| II.2.1.2 Mortier.....                                      | 40 |
| II.2.1.3 Creusets.....                                     | 41 |
| II.2.1.4 Four tubulaire de marque CARBOLITE.....           | 41 |
| II.2.1.5 L'étuve.....                                      | 43 |
| II.2.2 Réalisation de la synthèse.....                     | 43 |
| II.2.2.1 Les produits de base.....                         | 43 |
| II.2.2.2 Procédure de synthèse.....                        | 44 |
| II.3 Méthodes de synthèse.....                             | 46 |
| II.3.1 Identification des phases (High Score Plus) .....   | 46 |
| II.3.2 Affinement de structure (Méthode de Rietveld) ..... | 47 |
| II.3.2.1 La méthode de Rietveld.....                       | 48 |
| II.3.2.2 Le logiciel FULLPROF.....                         | 49 |

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

|  |    |
|--|----|
| III.1 Introduction.....  | 54 |
| III.2 Le composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé par Tm <sup>3+</sup> ..... | 55 |

|             |  |           |
|-------------|--|-----------|
| III.2.1     | Caractérisation structurale par DRX.....   | 55        |
| III.2.1.1   | Analyse les spectres de diffraction des rayons X.....                                | 56        |
| III.2.2     | FULLPROF en affinement de Rietveld.....  | 63        |
| III.2.2.1   | Evolution des paramètres structuraux.....  | 69        |
| III.2.3     | Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) et analyse EDS.....     | 72        |
| III.2.3.1   | Morphologie des poudres.....   | 72        |
| III.2.3.1.1 | Les composé $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$ ( $x=0, 0.002, 0.05$ ) ..... | 72        |
| III.2.3.2   | Analyse par Spectroscopie à énergie dispersive (EDS).....                            | 73        |
| III.2.3.2.1 | Composé $\text{NaLaMgWO}_6$ .....  | 73        |
| III.2.3.2.2 | Composé $\text{NaLa}_{0,998}\text{Tm}_{0,002}\text{MgWO}_6$ .....                    | 75        |
| III.2.3.2.3 | Composé $\text{NaLa}_{0,95}\text{Tm}_{0,05}\text{MgWO}_6$ .....                      | 77        |
| III.2.4     | Caractérisation Optique.....   | 79        |
| III.2.4.1   | Caractérisation par la spectroscopie de l'absorption diffuse.....                    | 79        |
| III.2.4.2   | Caractérisation par la spectroscopie de photoluminescence.....                       | 80        |
| III.2.4.2.1 | Temps de déclin de fluorescence.....   | 83        |
|             | <b>Conclusion Générale.....</b>  | <b>87</b> |
|             | <b>Références bibliographies.....</b>  | <b>89</b> |



## Liste des figures

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure I-1</b> : La structure cristalline de la pérovskite $ABO_3$ .....   | <b>4</b>  |
| <b>Figure I-2</b> : Maille de la pérovskite simple $ABO_3$ cubique.....   | <b>5</b>  |
| <b>Figure I-3</b> : Exemple de la structure pérovskite $GdFeO_3$ de type Orthorhombique.....  | <b>8</b>  |
| <b>Figure I-4</b> : Représentation schématique de la structure cristalline pérovskite rhomboédrique $LaCoO_3$ .....   | <b>9</b>  |
| <b>Figure I-5</b> : Phases tétragonale et cubique dans le $BaTiO_3$ .....   | <b>10</b> |
| <b>Figure I-6</b> : Exemple de la structure pérovskite $BiMnO_3$ de type monoclinique.....  | <b>10</b> |
| <b>Figure I-7</b> : Les changements cristallographiques de l'oxyde $BaTiO_3$ .....  | <b>11</b> |
| <b>Figure I-8</b> : Structure de pérovskite de type $AA'B_2O_6$ ordonnée sur le site A. Les A sont de grands vert, les A' sont de grands orange, les B sont bleus, et les O sont de petites sphères rouges.....                                 | <b>15</b> |
| <b>Figure I-9</b> : Représentation schématique de la structure cristalline de pérovskite double $A_2BB'O_6$ .....   | <b>15</b> |
| <b>Figure I-10</b> : Structure de pérovskite de type $AA'BB'O_6$ doublement ordonnée par les cations. Les A sont de grands gris, les A' sont de grands orange, les B sont bleus, les B' sont vert, et les O sont de petites sphères rouges..... | <b>16</b> |
| <b>Figure I-11</b> : Dépendance radiale des densités de probabilité des orbitales 4f, 5s et 5p de l'ion $Ln^{3+}$ .....   | <b>20</b> |
| <b>Figure I-12</b> : 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) .....     | <b>21</b> |
| <b>Figure I-13</b> : le diagramme d'énergie de Dieke.....   | <b>23</b> |
| <b>Figure I-14</b> : Schéma des niveaux énergétiques de $Tm^{3+}$ .....   | <b>24</b> |
| <b>Figure I-15</b> : Principales transitions électroniques observées pour l'ion $Tm^{3+}$ en comparaison d'autres ions terres rares.....  | <b>26</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure II-1</b> : un diffractomètre BRUKER PHASER D2 de rayon x.....   | <b>28</b> |
| <b>Figure II-2</b> : Schéma d'un diffractomètre à compteur.....   | <b>29</b> |
| <b>Figure II-3</b> : Représentation du chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde $\lambda$ selon le modèle de Bragg..... | <b>30</b> |
| <b>Figure II-4</b> : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.....                | <b>31</b> |
| <b>Figure II-5</b> : Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB).....   | <b>32</b> |
| <b>Figure II-6</b> : Le Microscopie électronique balayage QUANTA 650.....   | <b>34</b> |
| <b>Figure II-7</b> : Schéma de principe du spectrophotomètre (Cary 5000 de Varian).....   | <b>35</b> |
| <b>Figure II-8</b> : Spectrophotomètre modèle Cary500 deVARIAN.....   | <b>36</b> |
| <b>Figure II-9</b> : Schéma optique de la sphère intégrante (Cary 5000 de Varian).....  | <b>37</b> |
| <b>Figure II-10</b> : principe de la photoluminescence.....   | <b>38</b> |
| <b>Figure II-11</b> : spectromètre Fluorolog 3 de HORIBA Jobin Yvon.....  | <b>39</b> |
| <b>Figure II-12</b> : La balance de type Sartorius Basic.....   | <b>40</b> |
| <b>Figure II-13</b> : Mortier et pilon en agate.....  | <b>41</b> |
| <b>Figure II-14</b> : creusets en alumine.....  | <b>41</b> |
| <b>Figure II-15</b> : Four tubulaire de marque CARBOLITE.....   | <b>42</b> |
| <b>Figure II-16</b> : chambre tubulaire.....  | <b>42</b> |
| <b>Figure II-17</b> : régulateur de la gamme Eurotherm 3216 PID de marque CARBOLITE.....  | <b>42</b> |
| <b>Figure II-18</b> : Etuve de type CARBOLITE PF 60.....  | <b>43</b> |
| <b>Figure II-19</b> : schéma de cycle thermique de calcination.....   | <b>45</b> |
| <b>Figure II-20</b> : Identification des phases par High Score Plus.....  | <b>47</b> |
| <b>Figure II-21</b> : la fenêtre de FULLPROF avec les différentes entrées possibles.....  | <b>50</b> |
| <b>Figure II-22</b> : un fichier en format .dat.....  | <b>51</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figure II-23</b> : Un fichier PCR.....  | <b>52</b> |
| <b>Figure III-1</b> : Diffractogramme de rayons X de NaLaMgWO <sub>6</sub> non dopé.....   | <b>55</b> |
| <b>Figure III-2</b> : Diffractogramme de rayons X de NaLaMgWO <sub>6</sub> pour (pure;<br>0,2%Tm <sup>3+</sup> ;1%Tm <sup>3+</sup> ; 3%Tm <sup>3+</sup> ; 5%Tm <sup>3+</sup> ;7%Tm <sup>3+</sup> ) ..... | <b>56</b> |
| <b>Figure III-3</b> : Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO <sub>6</sub> (Sans dopage) est comparé avec la fiche 98-004-0497.....   | <b>57</b> |
| <b>Figure III-4</b> : Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé 0,2% Tm <sup>3+</sup> est comparé avec la fiche 98-009-1464.....  | <b>58</b> |
| <b>Figure III-5</b> : Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé 1% Tm <sup>3+</sup> est comparé avec la fiche 98-004-0497.....  | <b>58</b> |
| <b>Figure III-6</b> : Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé 3% Tm <sup>3+</sup> est comparé avec la fiche 98-004-0497.....  | <b>59</b> |
| <b>Figure III-7</b> : Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé 5% Tm <sup>3+</sup> est comparé avec la fiche 98-004-0497.....  | <b>59</b> |
| <b>Figure III-8</b> : Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé 7% Tm <sup>3+</sup> est comparé avec la fiche 98-004-0497.....  | <b>60</b> |
| <b>Figure III-9</b> : Diffractogramme de rayons X de composé NaLaMgWO <sub>6</sub> selon la fiche 98-004-0497 .....  | <b>63</b> |
| <b>Figure III-10</b> : Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO <sub>6</sub> non dopé et le résultat de l'affinement de Rietveld.....   | <b>65</b> |
| <b>Figure III-11</b> : Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé 0,2% Tm <sup>3+</sup> et le résultat de l'affinement de Rietveld.....                           | <b>65</b> |
| <b>Figure III-12</b> : Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé 1% Tm <sup>3+</sup> et le résultat de l'affinement de Rietveld.....                             | <b>66</b> |
| <b>Figure III-13</b> : Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé 3% Tm <sup>3+</sup> et le résultat de l'affinement de Rietveld.....                             | <b>66</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figure III-14</b> : Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé 5% Tm <sup>3+</sup> et le résultat de l'affinement de Rietveld.....   | <b>67</b> |
| <b>Figure III-15</b> : Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO <sub>6</sub> dopé 7% Tm <sup>3+</sup> et le résultat de l'affinement de Rietveld.....   | <b>67</b> |
| <b>Figure III-16</b> : Evolution du paramètre de maille "a" en fonction du dopage.....   | <b>69</b> |
| <b>Figure III-17</b> : Evolution du paramètre de maille "b" en fonction du dopage.....   | <b>70</b> |
| <b>Figure III-18</b> : Evolution du paramètre de maille "c" en fonction du dopage.....   | <b>70</b> |
| <b>Figure III-19</b> : Evolution du paramètre de maille "β" en fonction du dopage.....   | <b>71</b> |
| <b>Figure III-20</b> : Evolution du volume de maille en fonction du dopage.....  | <b>71</b> |
| <b>Figure III-21</b> : Morphologie par MEB des composés NaLa <sub>1-x</sub> Tm <sub>x</sub> MgWO <sub>6</sub> (x= 0, 0.002, 0.05).....   | <b>72</b> |
| <b>Figure III-22</b> : Spectre EDS du composé NaLaMgWO <sub>6</sub> .....  | <b>73</b> |
| <b>Figure III-23</b> : Spectre EDS du composé NaLa <sub>0,998</sub> Tm <sub>0,002</sub> MgWO <sub>6</sub> .....  | <b>75</b> |
| <b>Figure III-24</b> : Spectre EDS du composé NaLa <sub>0,95</sub> Tm <sub>0,05</sub> MgWO <sub>6</sub> .....  | <b>77</b> |
| <b>Figure III-25</b> : Spectres d'absorption diffuse de NaLa <sub>1-x</sub> Tm <sub>x</sub> MgWO <sub>6</sub> (x= 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) directement après l'élaboration.....   | <b>79</b> |
| <b>Figure III-26</b> : Spectres d'émission de NaLa <sub>1-x</sub> Tm <sub>x</sub> MgWO <sub>6</sub> (x= 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) sous excitation à 247 nm à température ambiante.....   | <b>81</b> |
| <b>Figure III-27</b> : Spectres d'émission (λ <sub>ex</sub> = 247 nm, λ <sub>em</sub> = 478 nm) de NaLa <sub>1-x</sub> Tm <sub>x</sub> MgWO <sub>6</sub> (x= 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) à température ambiante.....                           | <b>81</b> |
| <b>Figure III-28</b> : Spectres d'émission de NaLa <sub>1-x</sub> Tm <sub>x</sub> MgWO <sub>6</sub> (x= 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) d'une excitation a 247 nm.....   | <b>82</b> |
| <b>Figure III-29</b> : Evolution (λ <sub>em</sub> = 478 nm) de l'intensité d'émission sur la concentration de dopage Tm <sup>3+</sup> des échantillons NaLa <sub>1-x</sub> Tm <sub>x</sub> MgWO <sub>6</sub> (x= 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07)..... | <b>82</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure III-30</b> : Déclin de fluorescence de $\text{NaLaMgWO}_6$ à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ).....                                  | <b>83</b> |
| <b>Figure III-31</b> : Déclin de fluorescence de $\text{NaLa}_{0,998}\text{Tm}_{0,002}\text{MgWO}_6$ à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ).....  | <b>84</b> |
| <b>Figure III-32</b> : Déclin de fluorescence de $\text{NaLa}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{MgWO}_6$ à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ).....    | <b>84</b> |
| <b>Figure III-33</b> : Déclin de fluorescence de $\text{NaLa}_{0,97}\text{Tm}_{0,03}\text{MgWO}_6$ à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ) .....   | <b>85</b> |
| <b>Figure III-34</b> : Déclin de fluorescence de $\text{NaLa}_{0,95}\text{Tm}_{0,05} \text{MgWO}_6$ à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ).....   | <b>85</b> |
| <b>Figure III-35</b> : : Déclin de fluorescence de $\text{NaLa}_{0,93}\text{Tm}_{0,07} \text{MgWO}_6$ à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ )..... | <b>86</b> |

## Liste des tableaux

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tableau I-1</b> : La symétrie différente adoptée par la structure pérovskite dépend du facteur de tolérance t.....  | <b>6</b>  |
| <b>Tableau I-2</b> : Exemples des pérovskites et leurs domaines d'application.....   | <b>12</b> |
| <b>Tableau I-3</b> : Configurations électroniques des ions de terres rares.....  | <b>19</b> |
| <b>Tableau I-4</b> : caractéristiques spectroscopie des terres rares.....  | <b>22</b> |
| <b>Tableau II-1</b> : Précurseurs utilisés pour la synthèse de composé.....  | <b>43</b> |
| <b>Tableau II-2</b> : les masses des composants appliquées.....  | <b>44</b> |
| <b>Tableau III-1</b> : nom et la Forme chimique et les Paramètres cristallographiques.....   | <b>61</b> |
| <b>Tableau III-2</b> : liste des pics donnés par le fichier de références.....   | <b>62</b> |
| <b>Tableau III-3</b> : Les résultats de paramètres de maille et les factures d'accord pour le composé NaLaMgWO <sub>6</sub> Sans dopage et dopé Tm <sup>3+</sup> avec différents concentrations..... | <b>68</b> |
| <b>Tableau III-4</b> : Composition élémentaires en pourcentage massique.....   | <b>74</b> |
| <b>Tableau III-5</b> : les éléments du composé NaLaMgWO <sub>6</sub> en pourcentage massique.....  | <b>74</b> |
| <b>Tableau III-6</b> : Composition élémentaires en pourcentage massique.....   | <b>75</b> |
| <b>Tableau III-7</b> : les éléments du composé NaLa <sub>0,998</sub> Tm <sub>0,002</sub> MgWO <sub>6</sub> en pourcentage massique.....  | <b>76</b> |
| <b>Tableau III-8</b> : Composition élémentaires en pourcentage massique.....   | <b>77</b> |
| <b>Tableau III-9</b> : les éléments du composé NaLa <sub>0,95</sub> Tm <sub>0,05</sub> MgWO <sub>6</sub> en pourcentage massique.....  | <b>78</b> |

### Introduction générale

La famille des pérovskites  $ABO_3$  est l'objet d'études nombreuses et diversifiées. Les oxydes pérovskites ont été étudiés en profondeur par plusieurs chercheurs en chimie et physique de l'état solide [1]. La structure cristalline simple des pérovskites  $ABO_3$  – cinq atomes par maille unité – en a fait un modèle pour les études théoriques. Elle est aussi à l'origine de nombreuses applications technologiques. La famille des pérovskites  $ABO_3$  présente une variété de propriétés: ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité, optique non linéaire, supraconductivité, magnétorésistance géante, transition métal-isolant. Les pérovskites  $ABO_3$  forment une classe de matériaux de grande valeur technologique dans de nombreux domaines d'application : mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM), doubleurs de fréquences, condensateurs, sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, technologie de puissance, radiocommunication, médecine, dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité [2]. Parmi les matrices oxyde inorganique étudiées on peut citer les oxydes pérovskites doubles de formule générale  $AA'BB'O_6$ . Les symboles A et A' représente des cations, Les symboles B et B' sont de petits cations du type des éléments des métaux de transition et O est l'oxygène. Les oxydes de pérovskite double sont considérés comme une classe de matériaux d'intérêt en raison de leur flexibilité chimique et de l'étendue de l'espace de composition et de configuration [3] et de leurs applications dans les domaines de la phosphorescence.

Les pérovskites doubles peuvent exister en trois variantes ordonnées : ordonnée sur le site A ( $AA'B_2O_6$ ), ordonnée sur les sites A et B ( $AA'BB'O_6$ ), ou ordonnée sur le site B ( $A_2BB'O_6$ ), mais nous nous sommes intéressés seulement aux doubles pérovskites de formule générale  $AA'BB'O_6$ . Dans ce travail, on a choisi le composé  $NaLaMgWO_6$  et synthétisé par une réaction à l'état solide à haute température, on a dopé ce composé par l'élément terre rare trivalent  $Tm^{3+}$  (Thulium).

Les travaux réalisés permettent de synthétiser le composé pérovskite double  $NaLaMgWO_6$  dopé au  $Tm^{3+}$  par réaction à l'état solide à haute température. Ensuite, nous avons caractérisé leur structure par diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la morphologie, la Spectroscopie à énergie dispersive (EDS) pour la constitution chimique et leurs propriétés optiques par la spectroscopie de l'absorption diffuse et la Spectroscopie de Photoluminescence.

## Introduction générale

---

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

- Le premier chapitre I présente un rappel bibliographique sur les pérovskites généralement, et en particulier sur les doubles pérovskites : la structure, les classes et quelques propriétés physico-chimique.
- Le deuxième chapitre II décrira les matériels et la méthodes d'élaborations de nos matériaux employés au cours de cette synthèse. Nous présenterons en premier tout ce qui a trait au dispositif expérimental. Les outils de diagnostics ainsi que les différents techniques d'analyse et de caractérisation (la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la Spectroscopie à énergie dispersive (EDS), la spectroscopie de l'absorption diffuse et la Spectroscopie de Photoluminescence). Ensuite nous avons exposé le logiciel HighScore Plus pour faire l'identification des phases et l'affinement de Rietveld par logiciel FULLPROF pour affiner la structure.
- Le troisième chapitre III est consacré aux résultats expérimentaux pour le composé étudié avec des discussions. Ainsi que la caractérisation des échantillons par DRX et par logiciel full prof (méthode de Rietveld), la microscopie électronique à balayage (MEB), la Spectroscopie à énergie dispersive (EDS), la spectroscopie de l'absorption diffuse, la Spectroscopie de photoluminescence (Spectre d'émission) et le temps de Déclin.



# **Chapitre I**

## **Généralités sur les pérovskites**

### I. Généralités sur la structure pérovskite

#### I.1 Description de la structure pérovskite

Le nom de la pérovskite fait à l'origine référence au minéral  $\text{CaTiO}_3$  (titanate de calcium), découvert par Gustav Rose dans l'Oural en 1839 et nommé d'après la pérovskite pour commémorer le minéralogiste russe Lev Alekseievitch Perovski (1792-1856). Le nom de la pérovskite a ensuite été étendu à un composé cristallin de formule  $\text{ABX}_3$ , où A et B sont des cations et X est un anion. Un groupe important de pérovskites est le groupe formé par les oxydes ternaires de formule  $\text{ABO}_3$  ( $X = \text{O}$ ).

La structure de la pérovskite  $\text{ABO}_3$  est constituée de chaînes tridimensionnelles d'octaèdres  $\text{BO}_6$  reliés par des sommets, tandis que le cation A est entouré de 12 atomes d'oxygène (Figure I-1). Il est généralement cubique, et le groupe d'espace est  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (le groupe d'espace dans le tableau international de cristallographie est le n° 221). Il peut avoir une symétrie plus faible: quadratique ou rhomboédrique (par exemple,  $\text{LaBO}_3$ , où  $B = \text{Cr}$  ou  $\text{Ti}$ ), ou même orthorhombique ( $\text{LaBO}_3$ , où  $B = \text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  ou  $\text{Cu}$ ). Plus généralement, la symétrie est déterminée par la taille des cations A et B. Parmi les éléments qui peuvent être intégrés au site A, on peut citer: Ca, Ba, Pb et Sr. Parmi les éléments qui peuvent être intégrés au site B, on peut citer le titane, le manganèse et le platine [2].

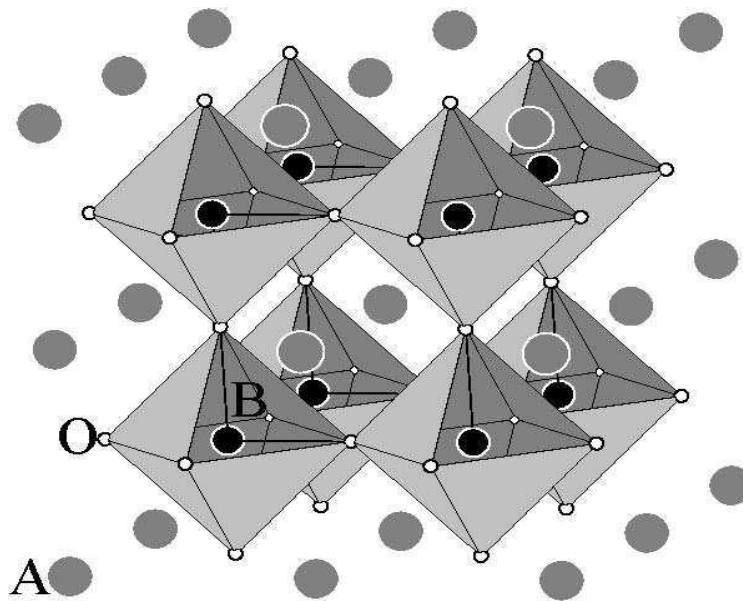


Figure I-1: La structure cristalline de la pérovskite  $\text{ABO}_3$ [2].

## I.2 Conditions de stabilité d'une structure pérovskite

Il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite :

### I.2.1 Facteur de Goldschmidt :(Influence de la taille des cations A et B)

Gold Schmidt, a défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite. La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B. [4], La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité :  $0,85 \leq t \leq 1$  où Le facteur de tolérance de Goldschmidt [5],  $t$ , quantifie la contrainte dans la structure pérovskite en fonction du rayon ionique ( $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$ ) ou de la distance interatomique A-O et B-O :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

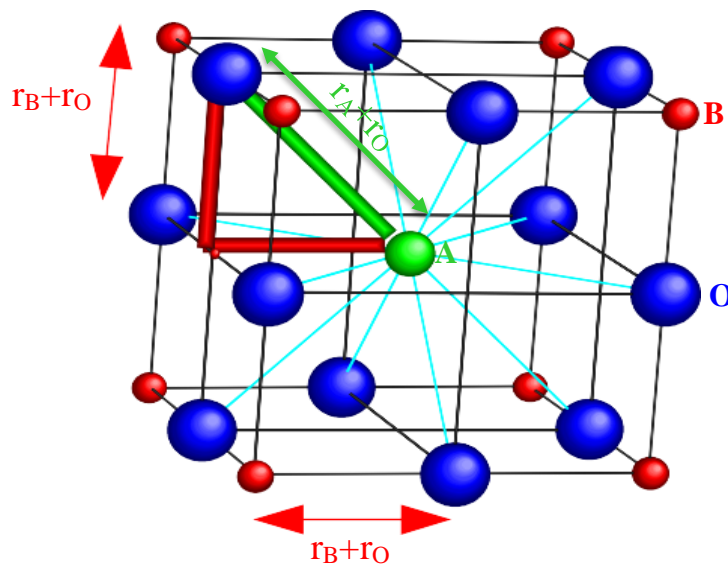


Figure I-2 : Maille de la pérovskite simple  $ABO_3$  cubique [6].

## Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinnence 12 et les cations B sur les sommets (figure I-2). Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est  $r_B + r_O$  et celle de l'hypoténuse  $r_A + r_O$  ( $r$  : rayon de chaque ion). On peut alors écrire :  $2(r_B + r_O)^2 = (r_A + r_O)^2$ , soit  $\sqrt{2}(r_B + r_O) = (r_A + r_O)$ ,

Le rapport  $\frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} = 1$ , pour la structure cubique,

Alors que  $\frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} = t \neq 1$ , pour des structures formées ou distordues,

Chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de  $t$  par rapport à sa valeur idéale. Cette relation a un caractère très général, étant applicable aux pérovskites simples ou doubles (dans ce dernier cas, on remplace  $r_B$  par  $\langle r_B \rangle$ , qui est la valeur moyenne des rayons cationiques B et B'). En fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs situations, schématisés dans le tableau suivant [6] :

**Tableau I-1** : La symétrie différente adoptée par la structure pérovskite dépend du facteur de tolérance  $t$ . [4].

| Valeur de $t$    | Symétrie observée      |
|------------------|------------------------|
| $t < 0.85$       | Fluorine ou hexagonale |
| $0.85 < t < 0.9$ | Orthorhombique         |
| $0.9 < t < 1$    | rhomboédrique          |
| $t = 1$          | Cubique                |
| $1 < t < 1.06$   | hexagonale             |

### I.2.2 L'ionicité des liaisons anions-cation

Le second critère de stabilité de la structure pérovskite est l'ionicité de la liaison anion-cation, La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure pérovskite  $ABO_3$  permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure [7]. Les structures pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2}$$

Où  $\chi_{A-O}$  et  $\chi_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés.

### I.3 Classes des pérovskites

Pas mal d'études ont été en mesure de déterminer plus précisément d'autres structures des pérovskites qui peuvent ensuite être utilisés comme base d'applications technologiques. Parmi ces structures, on trouve, pérovskite orthorhombique, rhomboédrique, tétraédrique ou même hexagonale, ...

#### I.3.1 Pérovskite Orthorhombique

La structure  $GdFeO_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $Pbnm$  et les paramètres de mailles sont :  $a = 5.346 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.616 \text{ \AA}$  et  $c = 7.666 \text{ \AA}$ . Dans cette structure les octaèdres de  $FeO_6$  sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre  $GdO_{12}$  est sévèrement distordu.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont  $NaUO_3$ ,  $NaMgF_3$ ,  $LaYbO_3$  et un grand nombre de composés de lanthanide de type  $LnCrO_3$ ,  $LnGaO_3$ ,  $LnFeO_3$ ,  $LnMnO_3$ ,  $LnRhO_3$  ... etc [8].

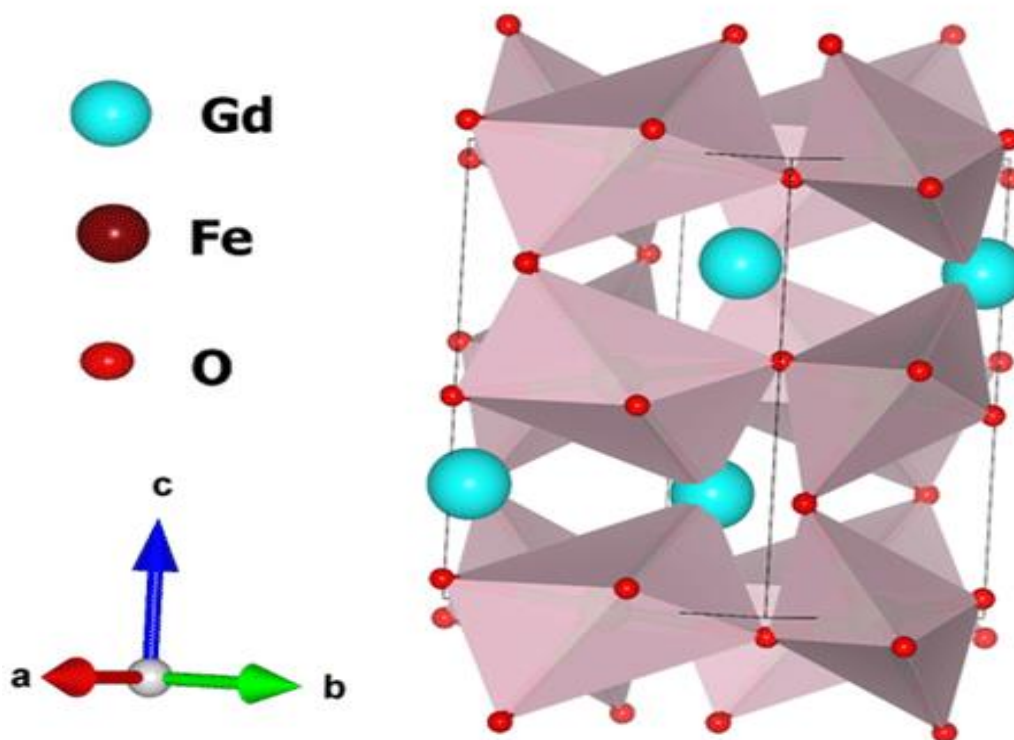
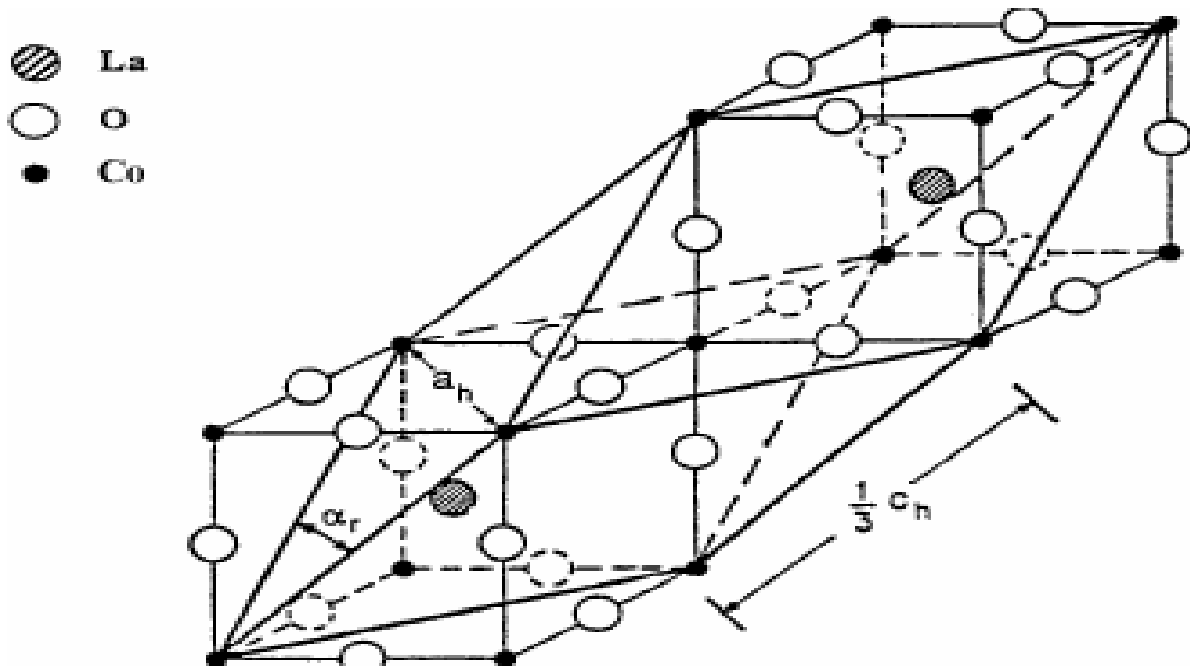


Figure I-3 : Exemple de la structure pérovskite GdFeO<sub>3</sub> de type Orthorhombique [9].

### I.3.2 Pérovskite Rhomboédrique

Une autre distorsion est également possible résulte en une structure rhomboédrique caractérisée par trois paramètres de longueurs égales,  $a = b = c$ , et trois angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  égaux, mais différents de  $\pi/2$  ( $90^\circ$ ). La structure rhomboédrique est représentée sur la figure I-4. Parmi les exemples qui cristallisent dans cette structure ; SmAlO<sub>3</sub> ( $\bar{R}3m$ ) avec  $a = 5.316 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 60.19^\circ$  [10], LaCoO<sub>3</sub> ( $\bar{R}3c$ ) avec  $a = 5.3416 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 60.99^\circ$  [11].



**Figure I-4 :** Représentation schématique de la structure cristalline pérovskite rhomboédrique  $\text{LaCoO}_3$  [12].

### I.3.3 Pérovskite Tétraгонаle

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétraгонаle est probablement la forme du  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique à la température ambiante, avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'iso type  $\text{PbTiO}_3$ , les polyèdres  $\text{TiO}_6$  sont plus tordus que dans  $\text{BaTiO}_3$ , cela peut être lié à la puissance plus grande de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [13].

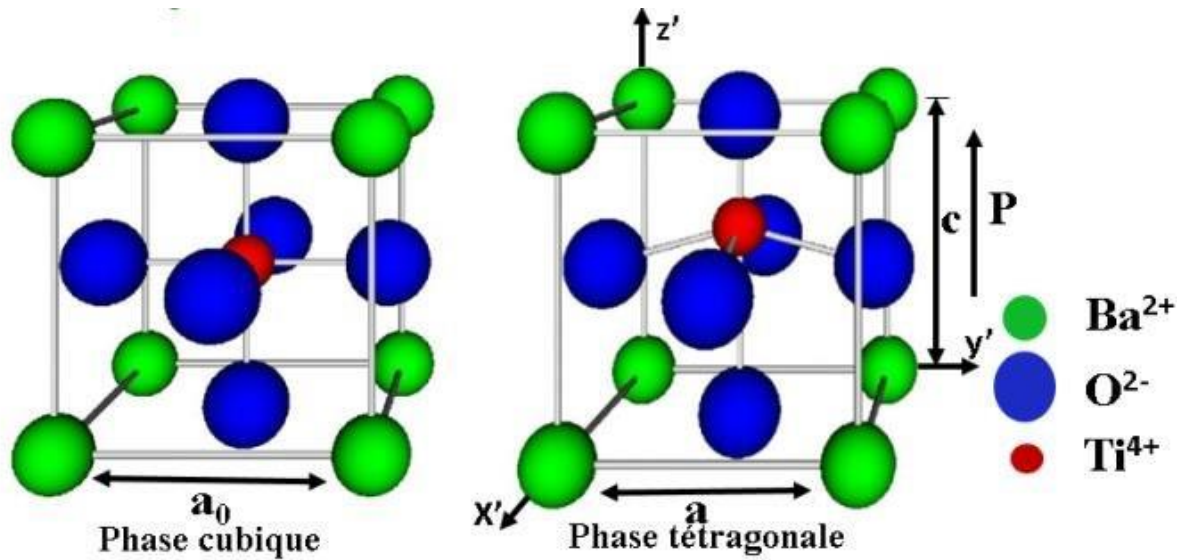


Figure I-5: Phases tétragonale et cubique dans le BaTiO<sub>3</sub> [14].

### I.3.4 Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO<sub>3</sub>, BiScO<sub>3</sub>) monocliniques ou (AgCuF<sub>3</sub> et CsPbI<sub>3</sub>, PbSnO<sub>3</sub>, BiCrO<sub>3</sub>, etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple les phases de-type GdFeO<sub>3</sub> ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta \sim 90^\circ$  [8].

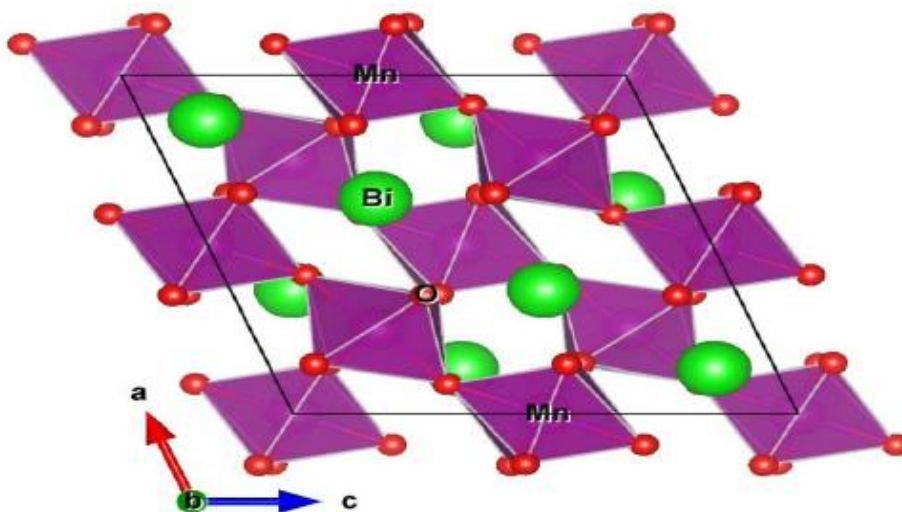


Figure I-6 : Exemple de la structure pérovskite BiMnO<sub>3</sub> de type monoclinique[15].



### I.3.5 Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'autre sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications.

Par exemple, dans  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation de température :

Rhomboédrique  $\leftrightarrow$  Orthorhombique  $\leftrightarrow$  Tétragonale  $\leftrightarrow$  Cubique [8].

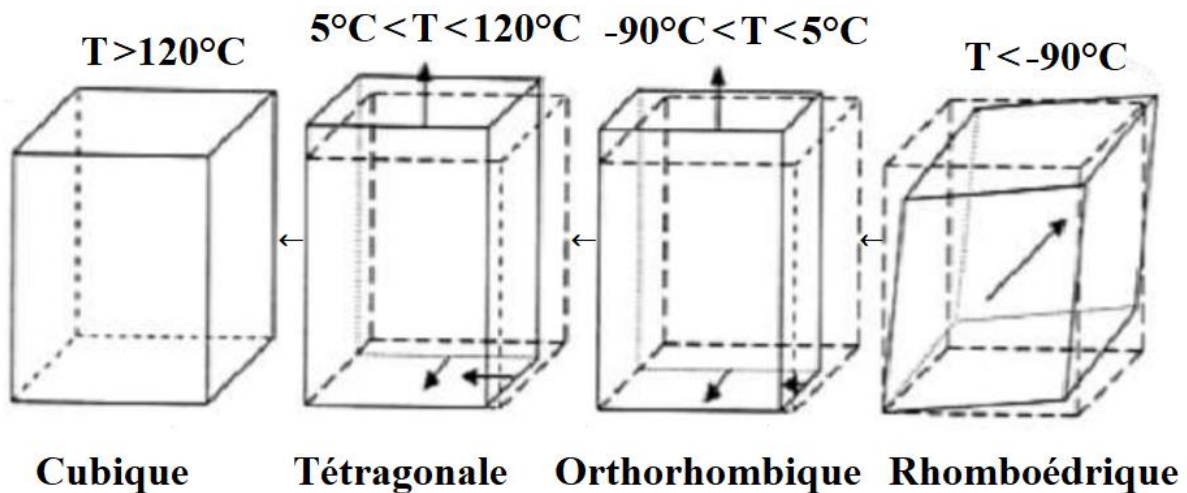


Figure I-7 : Les changements cristallographiques de l'oxyde  $\text{BaTiO}_3$  [16].

### I.4 Les propriétés physico-chimiques des pérovskites et leurs applications

Les pérovskites sont des caméléons inorganiques parce à la diversité des propriétés physico-chimiques et la quantité de sujets de recherche et d'applications industrielles sur les matériaux pérovskites prouvent la richesse de cette famille (tableau I-2). En fait, il existe de nombreuses combinaisons possibles, notamment en fonction de la valence du cation utilisé. Nous pouvons utiliser des combinaisons I-V (comme  $\text{KNbO}_3$ ), II-IV (comme  $\text{SrCoO}_3$ ) ou III-III (comme  $\text{SrCoO}_3$ ). En remplaçant l'oxygène par un autre anion tel que le soufre ou le fluor, d'autres combinaisons sont encore possibles. De nombreux matériaux  $\text{ABO}_3$  ont une sous-stœchiométrie plus ou moins importante, ce qui se traduit par deux sites cationiques et des

## Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

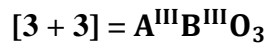
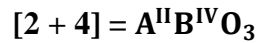
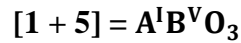
lacunes sur le site anionique. Cette caractéristique unique permet d'obtenir un état de valence mixte, de sorte que le composé pérovskite possède des propriétés physico-chimiques importantes. Si nous pensons que l'oxyde de tungstène  $WO_3$  est un composé extrême de lacune cationique, sa formule chimique peut être écrite comme la formule chimique de la pérovskite  $ABO_3$ . En synthétisant dans une combinaison de cations ou de manière non stœchiométrique, de nouveaux matériaux de pérovskite avec des propriétés physiques plus intéressantes peuvent être synthétisés à volonté.

**Tableau I-2** : Exemples des pérovskites et leurs domaines d'application.

| Pérovskite                               | domaines d'application          |
|--|---------------------------------|
| $SrVO_3$ . [17]                          | Optique, Magnétique             |
| $SrTiO_3$ . [18]                         | Semi-conducteur                 |
| $AGaO_3$ (A=La, Pr ou Nd). [19]          | Supra-conducteur                |
| $SrCeO_3$ . [20]                         | Conducteur photonique           |
| $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ [21]                 | Catalytique                     |
| $BaNiO_3$ , $LaFeO_3$ . [22], [23]       | Photo-catalytique               |
| $AMnO_3$ (A=Y, Sc ou Bi). [24]           | Ferroélectrique                 |
| $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ , $PbTiO_3$ . [25] | Piézoélectrique                 |
| $RMnO_3$ (R=Y, Lu, Ho,...). [26]         | Magnéto-résistance-géante (MRC) |

### I.4.1 Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite

Pour les systèmes simples d'oxyde  $ABO_3$ , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type :  $A_{1-x}A'_x BO_3$ ,  $AB_{1-x}B'_x O_3$ ,  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$ ,  $A_2BB'O_9$ , etc....

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres qu'  $ABO_3$  peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés [8].

## I.5 La pérovskite double

### I.5.1 Présentation générale des pérovskites doubles

Les composés de pérovskite double ont été découverts au début des années 1950 [27]. Ces composés ont la formule générale  $A_2BB'O_6$ . Le symbole A représente des cations, tels que les ions divalents des éléments alcalino-terreux, se trouvant dans la double position cuboctaédrique [28]. Les symboles B et B' des petits cations font parties des éléments des métaux de transition, des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux et des métaux du groupe principal [29, 30, 31, 32, 33]. La différence entre une double et une simple pérovskite est la disposition des métaux de transition aux coins de la maille cristalline, tel qu'illustré dans ( figure I-9). Une simple pérovskite aura le même métal de transition dans tous ses coins, alors qu'une double pérovskite en aura deux différents en alternance, suivant les trois axes cristallins définie par les arêtes du cube [34], et Les composés de pérovskite double avec la présence possible de deux éléments de métaux de transition (MT) différents sur les sites B (B, B') et la présence possible de deux éléments de terres rares et alcalino-terreux différents sur les sites A, offrent une flexibilité et

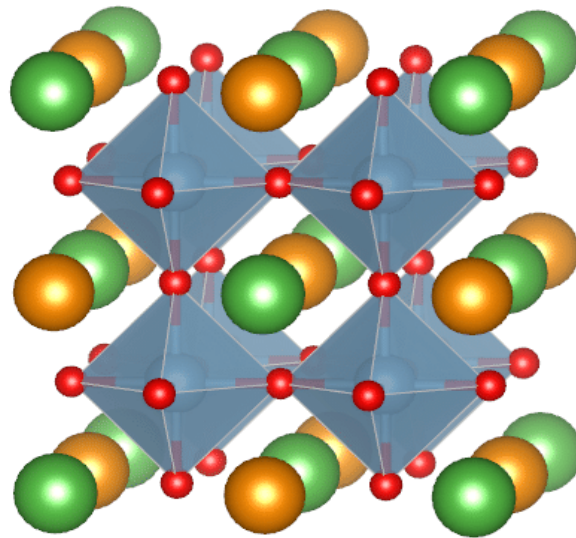
des degrés de liberté de jeu encore meilleurs, par rapport à la structure de pérovskite simple avec un site de cation A et un site de cation B [35].

Les composés de pérovskite double ont récemment attiré une attention croissante en raison de leurs propriétés fascinantes et de leurs applications possibles [36]. Les structures de pérovskite double peuvent être dérivées de la structure de pérovskite simple de formule générale  $ABO_3$ , qui est bien connue pour présenter une large gamme de propriétés intéressantes. En raison de la flexibilité structurelle et compositionnelle de la structure pérovskite, les pérovskites peuvent accueillir presque tous les éléments du tableau périodique [37].

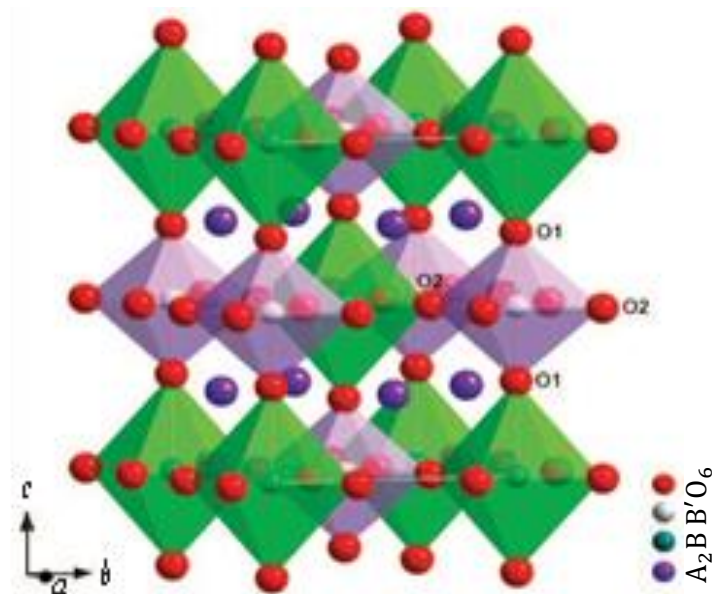
la formule  $AA'BB'O_6$ , nommée pérovskite doublement ordonnée [38], ou pérovskite double-double. En plus de l'ordre 1:1, on peut même avoir un ordre 3:1 donnant lieu à une structure de pérovskite quadrupolaire [39]. Même en se limitant aux structures de pérovskite double de formule  $A_2BB'O_6$ , comme on l'a bien compris, plusieurs combinaisons différentes de cations sont possibles. Jusqu'à présent, environ un millier de composés de pérovskite double ont été synthétisés, le site A étant occupé par des cations divalents comme Sr, Ca ou Ba (quelques rares cas de Pb ou Cd) et des cations trivalents comme La [35]. Cela laisse un grand choix également sur le site B, avec un état d'oxydation moyen de 4+ sur le site B pour le choix d'un cation A divalent et un état d'oxydation moyen de 3+ sur le site B pour le choix d'un cation A trivalent. Cela couvre essentiellement tous les cations du tableau périodique comme candidat possible pour le site B dans une structure de pérovskite double [35].

### I.5.2 Pérovskite Double ordonnée

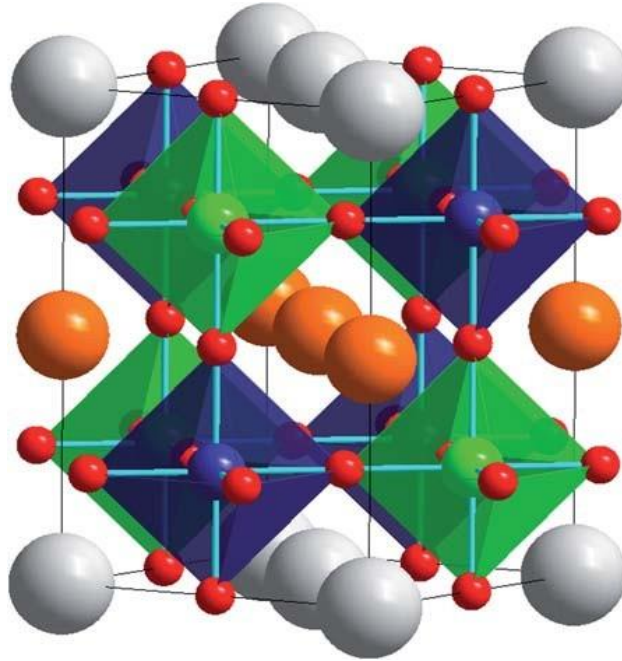
Les pérovskites doubles peuvent exister en trois variantes ordonnées : ordonnée sur le site A ( $AA'B_2O_6$ ) (Figure I-8), ou ordonnée sur le site B ( $A_2BB'O_6$ ) (Figure I-9) et ordonnée sur les sites A et B ( $AA'BB'O_6$ ) (Figure I-10). La deuxième variante étant beaucoup plus commune avec que les deux premiers, il est piloté par une grande différence de charge et/ou de taille des cations B et B' [40, 41, 42, 43].



**Figure I-8** : Structure de pérovskite double de type  $AA'B_2O_6$  ordonnée sur le site A. Les A sont de grands vert, les A' sont de grands orange, les B sont bleus et les O sont de petites sphères rouges [44].



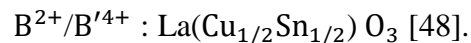
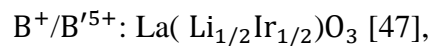
**Figure I-9** : Représentation schématique de la structure cristalline de pérovskite double  $A_2BB'O_6$  [45].



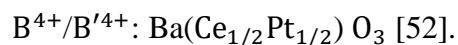
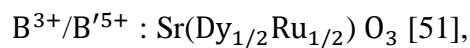
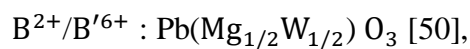
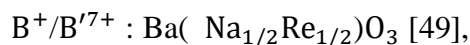
**Figure I-10** : Structure de pérovskite de type  $AA'BB'O_6$  doublement ordonnée par les cations. Les A sont de grands gris, les A' sont de grands orange, les B sont bleus, les B' sont vert, et les O sont de petites sphères rouges [46].

### I.5.2.1 Ordre sur le site B (1:1)

Deux groupes de pérovskites ordonnées peuvent être déterminés en fonction du cation A. Si celui-ci est trivalent, seuls deux couples de cations B peuvent exister avec une valence moyenne de 3 pour le pseudo-ion en site B :



Si A est divalent, 4 couples de cations B sont possibles avec une valence moyenne de 4 pour le pseudo-ion en site B :



Dans le cas d'un cation A monovalent, il est théoriquement possible de former des couples B/B' ayant une valence moyenne de +5. Cependant, aucun des composés correspondant n'a pu être synthétisé.

Dans le cas d'un ordre 1:1, la présence d'un cation monovalent en site A est surtout observée dans le cas de l'anion fluorure :  $\text{Na}_2(\text{NaAl})\text{F}_6$ ,  $\text{Rb}_2(\text{KSc})\text{F}_6$  ou  $\text{Cs}_2(\text{KMn})\text{F}_6$  [53, 54, 55].

### I.5.2.2 Ordre sur le site A

De la même manière que pour le site B, l'ordre 1:1 sur le site A résulte de l'occupation d'un site A sur deux par un cation A'. Cet ordre est observé principalement lorsque les cations A et A' sont très différents en termes de charge et de taille. Le couple  $\text{Na}^+/\text{La}^{3+}$  a été rapporté comme conduisant à un ordre 1:1 dans les composés  $(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  ou  $(\text{NaLa})(\text{MgTe})\text{O}_6$  par exemple [56, 57].

L'insertion d'un cation A', plus petit que A au sein d'un composé peut mener à l'augmentation du nombre de tilt d'octaèdres. Ces rotations peuvent changer le groupe d'espace du composé et ainsi modifier les propriétés diélectriques.

### I.5.3 Facteur de tolérance Pour les pérovskites doubles (AA'BB'O<sub>6</sub>)

Le facteur de tolérance est relatif à l'espace disponible au centre de la cage d'oxygène. Il est relié aux dimensions des atomes considérés et aux distances entre eux. Mathématiquement et en se basant sur des considérations géométriques simples [34].

Sans dopage :

$$t = \frac{r_A + r_{A'} + 2r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_{B'} + 2r_O)}$$

Et avec dopage ( $\text{Tm}^{3+}$ ) :

$$t = \frac{r_A + (1-x)r_{A'} + xr_{\text{Tm}} + 2r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_{B'} + 2r_O)}$$

$r_A, r_{A'}, r_B, r_{B'}$  et  $r_O$  correspondent aux rayons des éléments A, A', B, B' et l'oxygène; cette relation n'étant valable que si la stoechiométrie en oxygène est respectée.

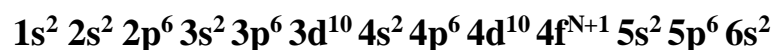
La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique) [34].

### I.6 Généralités sur les ions de terres rares

Les lanthanides forment une série de quinze éléments métalliques de propriétés chimiques semblables que l'on désigne sous le nom de terres rares. Les ions de terres rares sont originaires de Suède. Plus précisément, la plupart de ces éléments ont été découverts à Ytterby, qui a donné son nom à l'ytterbium. Les terres rares contrairement à leur nomination, sont des éléments très répandus, et se trouvent sous forme de minerais. Leur obtention à l'état pur est très difficile car souvent il y a des traces d'impuretés. Ils sont sensibles à l'oxygène donc s'oxydent très facilement en présence de l'air, ce qui nécessite leur manipulation en boîtes à gants sous atmosphère contrôlée d'argon très purifié. Les terres rares non séparés se présentent sous forme d'oxydes, de fluorures, de chlorures, et d'hydroxydes; sont devenus importants par leurs propriétés physiques et leurs applications spécifiques (électronique, télévision, magnétisme). Les électrons de la couche 4f partiellement remplie sont responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions terres rares [58].

#### I.6.1 Propriétés luminescentes des ions lanthanides

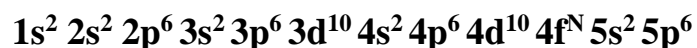
Les ions trivalents de terres rares correspondent au remplissage de la sous couche 4f. Cette sous couche est entourée d'une couche saturée  $5s^2 5p^6$  formant un écran électrostatique. La configuration électronique des éléments de la famille des lanthanides est :





## Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

Les éléments de terres rares perdent facilement trois électrons pour devenir des ions trivalents, leur configuration électronique est la suivante :

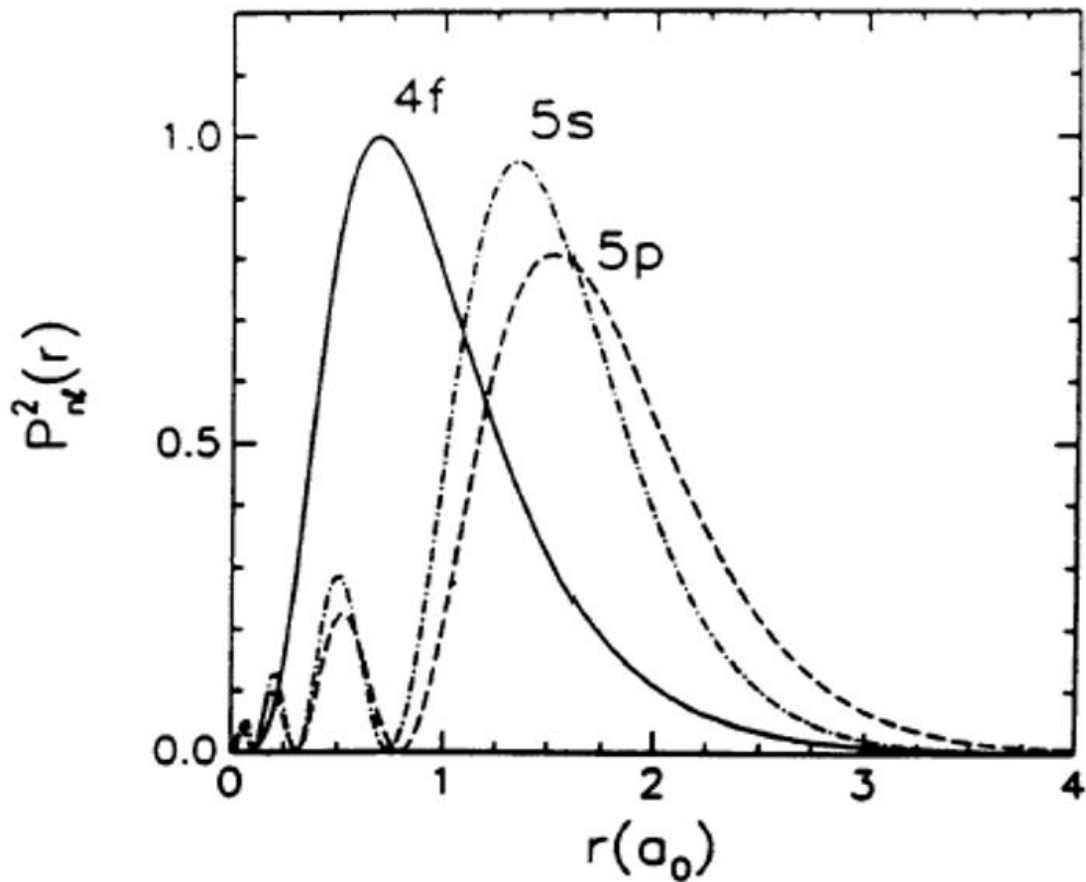


Les ions lanthane ( $\text{La}^{3+}$ ) sont optiquement inactifs car le lanthane possède une couche 4f vide.

Les configurations électroniques des ions de terres rares sont représentées dans le tableau I-4 :

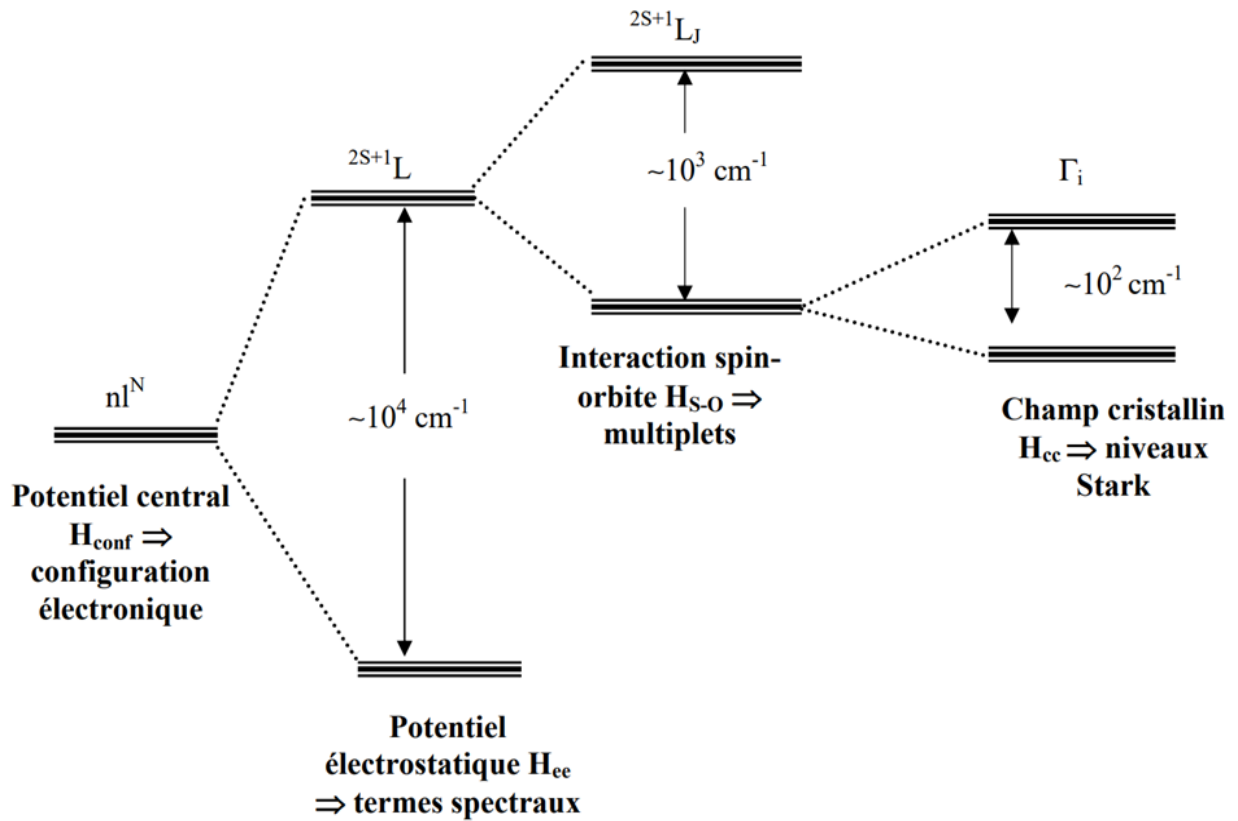
**Tableau I-3 :** Configurations électroniques des ions de terres rares.

| Ions de terres rares Trivalents             | Configurations électroniques   |
|---|--|
| Lanthane, $\text{La}^{3+}$                  | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^0$                      |
| Cérium, $\text{Ce}^{3+}$                    | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^1$                      |
| Praséodyme, $\text{Pr}^{3+}$                | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^2$                      |
| Néodyme, $\text{Nd}^{3+}$                   | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^3$                      |
| Prométhium, $\text{Pm}^{3+}$                | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^4$                      |
| Samarium, $\text{Sm}^{3+}$                  | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^5$                      |
| Europium, $\text{Eu}^{3+}$                  | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^6$                      |
| Gadolinium, $\text{Gd}^{3+}$                | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^7$                      |
| Terbium, $\text{Tb}^{3+}$                   | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^8$                      |
| Dysprosium, $\text{Dy}^{3+}$                | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^9$                      |
| Holmium, $\text{Ho}^{3+}$                   | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{10}$                   |
| Erbium, $\text{Er}^{3+}$                    | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{11}$                   |
| <b>Thulium, <math>\text{Tm}^{3+}</math></b> | <b><math>1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{12}</math></b> |
| Ytterbium, $\text{Yb}^{3+}$                 | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{13}$                   |
| Lutécius, $\text{Lu}^{3+}$                  | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14}$                   |



**Figure I-11** : Dépendance radiale des densités de probabilité des orbitales 4f, 5s et 5p de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$  [59].

D'après cette (Figure I-11) on remarque que l'orbitale 4f a un maximum de densité de probabilité de présence situé très proche du noyau et qui sont protégé par les orbitales 5s et 5p. 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 I-12 :** Eclatement de la configuration  $4f^N$  de l'ion  $Ln^{3+}$  sous l'effet des différents termes de l'Hamiltonien. ( $H_{ee}$  : répulsion coulombienne,  $H_{s-o}$  : couplage spin-orbite,  $H_{cc}$  : champ cristallin) [60].

L'Hamiltonien du champ cristallin  $H_{cc}$  possède les mêmes éléments de symétrie que le site cristallographique occupé par l'ion  $Ln^{3+}$ . Donc, la symétrie sphérique de la fonction d'onde de l'ion libre sera détruite et la dégénérescence des multiplets  $2S+1L_J$  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  $(J+1/2)$ .

### I.6.2 Niveaux électroniques des terres rares

Les terres rares sont des éléments remarquables de par leur structure électronique particulière en effet leur couche interne 4f est incomplète, tandis que les couches externes 5s et 5p sont entièrement remplies, les configurations électroniques des quelque ions terres rares donnée dans le tableau :

**Tableau I-4** : caractéristiques spectroscopie des terres rares.

| L'ion lanthanides      | Les électrons dans la couche 4f | Les rayons ioniques (Pm) | Les termes spectroscopie         | Énergies (Cm <sup>-1</sup> ) | Énergie de 4f (Cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Gd <sup>3+</sup>       | 7                               | 180.13                   | <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>    |                              | 1620                              |
| Tb <sup>3+</sup>       | 8                               | 178.13                   | <sup>7</sup> F <sub>6</sub>      | 2000                         | 1700                              |
| Dy <sup>3+</sup>       | 9                               | 177.40                   | <sup>5</sup> H <sub>15/2</sub>   | 3300                         | 1900                              |
| Ho <sup>3+</sup>       | 10                              | 176.61                   | <sup>5</sup> I <sub>8</sub>      | 5200                         | 2160                              |
| Er <sup>3+</sup>       | 11                              | 175.66                   | <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>   | 6500                         | 2440                              |
| <b>Tm<sup>3+</sup></b> | <b>12</b>                       | <b>174.62</b>            | <b><sup>3</sup>H<sub>6</sub></b> | <b>8300</b>                  | <b>2640</b>                       |
| Yb <sup>3+</sup>       | 13                              | 193.92                   | <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>    | 10300                        | 2880                              |

Les rayons des ions terres rares diminuent régulièrement de 1.11Å pour le cérium à 0.94Å pour l'ytterbium dont CN=8, à mesure que s'effectue le remplissage de la couche 4f, ce phénomène est nommé la contraction de la série de lanthanides.

La couche 4f de l'ion Tm<sup>3+</sup> étant partiellement remplie, c'est elle qui va gouverner les propriétés optiques d'absorption de ces terres rares. Les spectres d'absorption et d'émission sont formés de raies étroites et les niveaux d'énergie de l'ion de terre rare dans un solide sont proches de ceux de l'ion libre Ces niveaux d'énergie sont reportés dans le diagramme d'énergie de Dieke[61] (Voir Figure I-13).

# Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

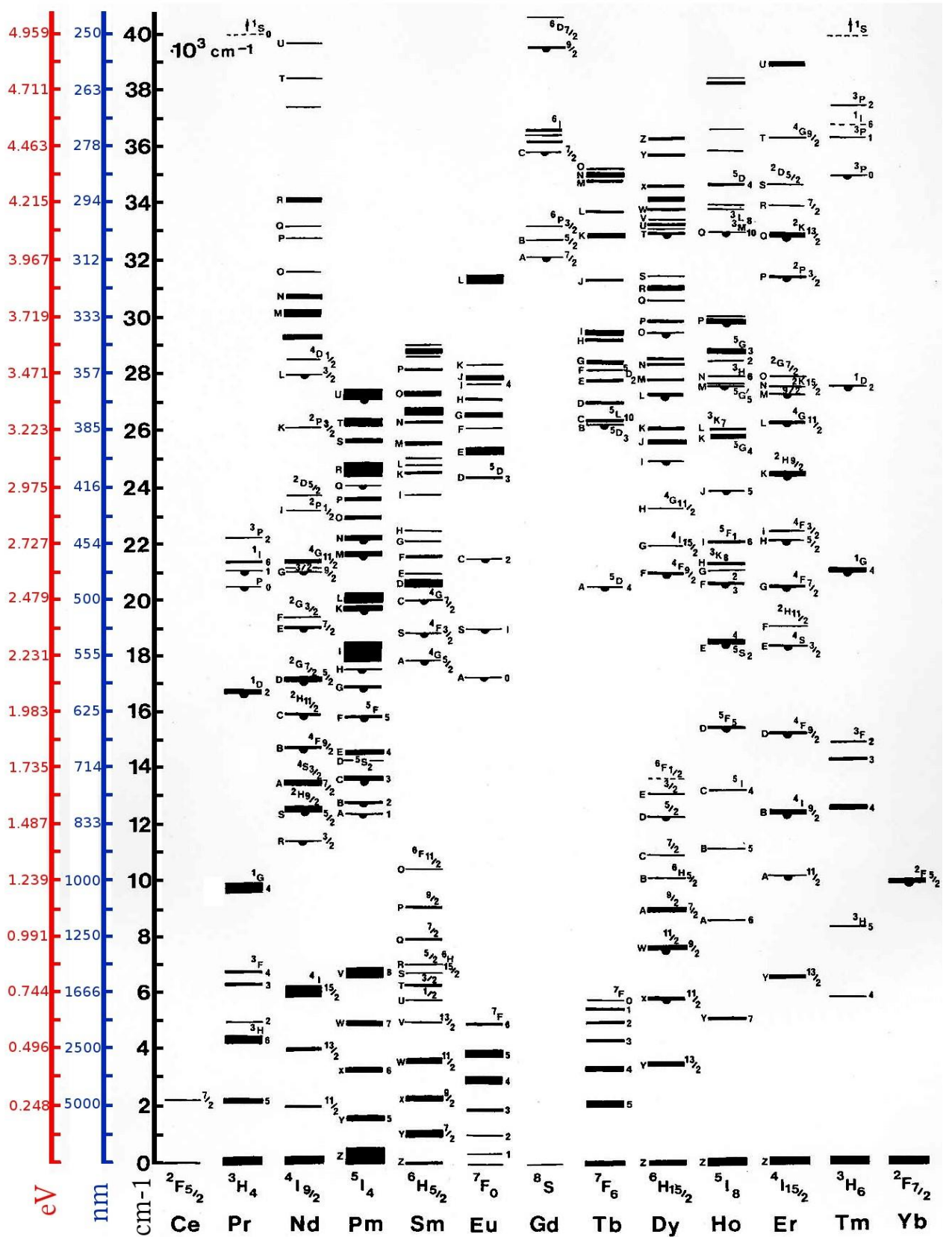
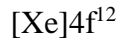


Figure I-13 : le diagramme d'énergie de Dieke (ions de terres rares en matrice LaCl<sub>3</sub>) [61].

## I.6.3 L'ion Thulium ( $Tm^{3+}$ )

L'ion susceptible de produire une émission intense dans le bleu parmi les ions terre rare et qui a retenu notre attention est le thulium trivalent ( $Tm^{3+}$ ). Sa configuration électronique fondamentale est :



Cet ion est très prometteur, principalement pour deux raisons :

- ❖ Il possède peu de niveaux 4f, donc son diagramme en énergie est assez simple. Par conséquent il est relativement facile de prédire les différentes voies de désexcitation qu'il empruntera en fonction de l'excitation fournie.
- ❖ A partir de 3 de ses niveaux 4f une transition bleue est possible, et pour 2 d'entre eux c'est la transition prépondérante.

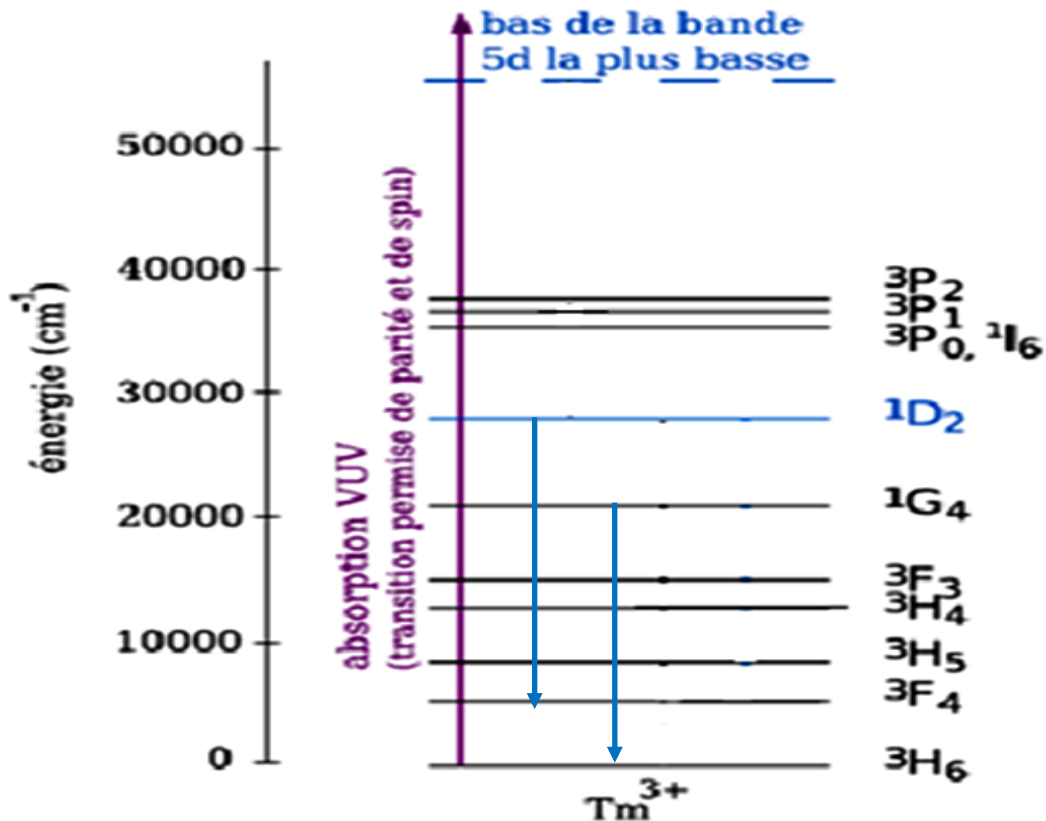


Figure I-14 : Schéma des niveaux énergétiques de  $Tm^{3+}$ .

## Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

Tous les niveaux 4f du  $Tm^{3+}$  figurent sur le diagramme de Dieke non étendu, et sont donc d'énergie inférieure à  $40000\text{ cm}^{-1}$ , exception faite du niveau  $^1S_0$ , situé à trop haute énergie pour nous intéresser.

Le diagramme de Dieke classe les niveaux  $^3P_2$ ,  $^1I_6$ ,  $^3P_1$  et  $^3P_0$  dans cet ordre du plus élevé en énergie au plus bas, mais on trouve parfois dans la littérature un classement différent : suivant le cas on attribue à  $^1I_6$  ou à  $^3P_0$  l'énergie la plus basse. Le schéma sur la Figure I-14, montre les transitions observées du  $Tm^{3+}$ .

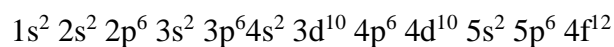
Le niveau  $^1D_2$ , situé à environ 360 nm, est donc à priori capable d'absorber le rayonnement UV et de le transférer vers les niveaux  $^1D_2$  (pour l'émission bleue  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ) et  $^1G_4$  (pour l'émission  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ) de l'ion activateur  $Tm^{3+}$ .

L'incorporation de cet ion dans une matrice comme le double tungstate  $LiIn(WO_4)_2$  permet d'étudier l'effet du champ cristallin sur son émission bleue ainsi que le transfert d'énergie entre lui et le matériau hôte.

### I.6.3.1 Structure électronique de l'ion $Tm^{3+}$

#### I.6.3.1.1 Hamiltonien de l'ion $Tm^{3+}$ libre

Le thulium fut découvert en 1875 par le chimiste Suédois Cleve c'est un ion trivalent de numéro atomique 69, fait partie de la famille des terres rares, appelée aussi lanthanide. 66 électrons sont répartis sur les couches électroniques de la façon suivante :



La position des niveaux d'énergie  $E$  des ions thulium est régie par l'équation de Schrödinger  $\mathbf{H} \Psi = E \Psi$ .  $\Psi$  est associée à la fonction d'onde de l'ion alors que  $E$  est l'énergie du niveau considéré, donc l'hamiltonien s'écrit de la forme suivant :

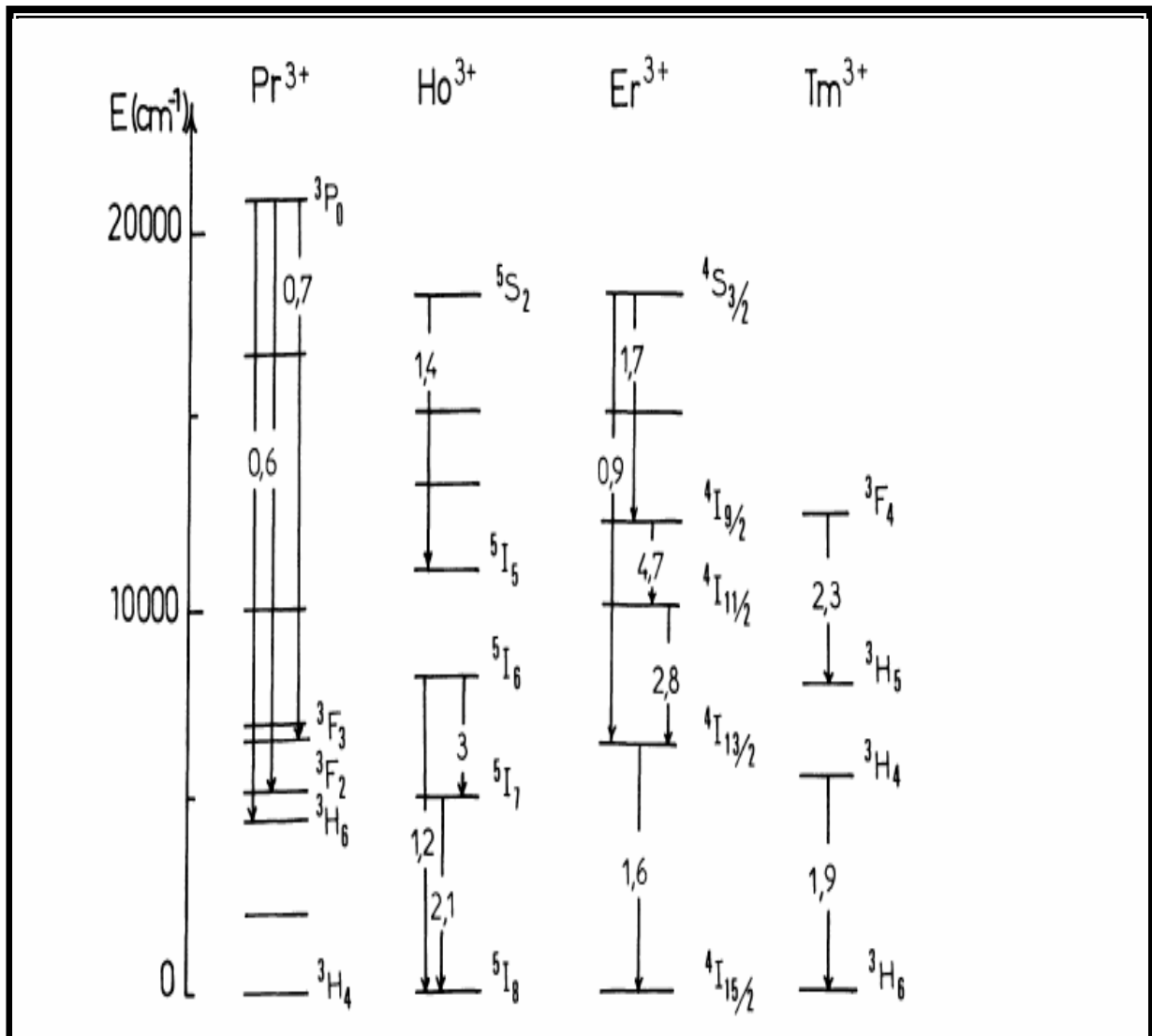
$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{conf}} + \mathbf{H}_{\text{ee}} + \mathbf{H}_{\text{so}} + \mathbf{H}_{\text{cc}}$$

## Chapitre I : Généralités sur les pérovskites

Le thulium possède 12 électrons dans la couche 4f, donc la dégénérescence de l'état fondamental est donnée par la loi de la physique statistique suivant :

$$c_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!}$$

L'ion trivalent se trouve dans le terme fondamental  $^3H$ . Le couplage spin orbite va alors éclater le terme spectroscopique en deux sous multiplets  $^3H_6$  et  $^3H_4$  de dégénérescence respective 13 et 9. Ces niveaux électroniques sont espacés d'environ  $10000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure I-15 :** Principales transitions électroniques observées pour l'ion Tm<sup>3+</sup> en comparaison d'autres ions terres rares.



## **Chapitre II**

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

### II.1 Techniques de caractérisations

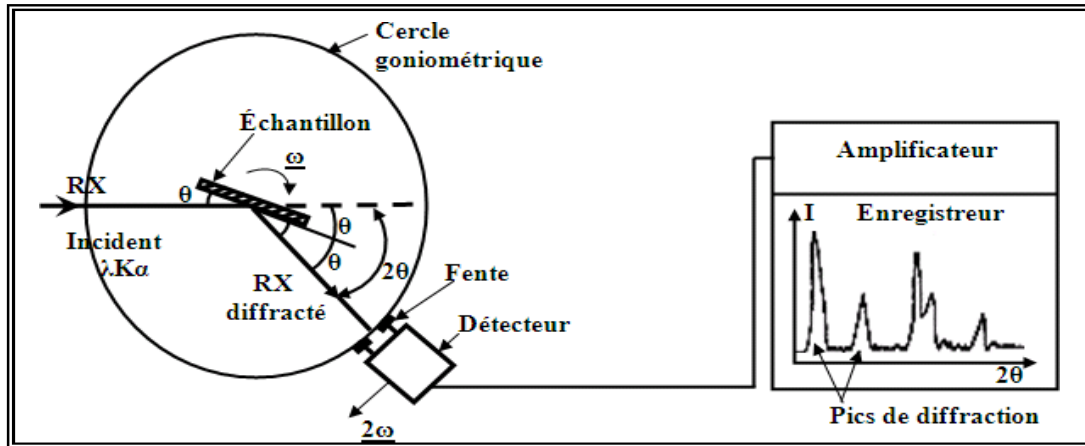
#### II.1.1 Diffraction des rayons x

##### II.1.1.1 Appareillage

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de rayons X type BRUKER PHASER D2, disponible au Laboratoire LCPMM. La source de rayons X est généralement une plaque de cuivre (ou chrome ou cobalt) appelée anticathode. Les rayonnements ( $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$ ) sont produits par bombardement de l'anticathode par des électrons, eux-mêmes émis et accélérés par l'application d'une tension électrique entre la source d'électrons est un filament de tungstène et l'anticathode. Ces rayons X, avant d'atteindre l'échantillon, peuvent être traités par un monochromateur, ce qui a pour effet de ne conserver qu'une seule longueur d'onde du faisceau initial, au détriment de l'intensité du signal reçu par le détecteur. Lorsqu'ils arrivent sur l'échantillon, ils sont réfléchis et diffractés vers un détecteur. Cela permet d'obtenir un diffractogramme, qui est une fonction  $I = f(2\theta)$ , où  $I$  est l'intensité, et  $\theta$  l'angle du faisceau incident avec l'échantillon. (Figure II-1, Figure II-2).



**Figure II-1** : un diffractomètre BRUKER PHASER D2 de rayon x.



**Figure II-2:** Schéma d'un diffractomètre à compteur [62].

### II.1.1.2 Identification de phases (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues).

Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires. La condition de diffraction est remplie si certaines cristallites ont une orientation telle que le faisceau incident de rayons X illumine un jeu de plans (hkl) sous un angle d'incidence satisfaisant l'équation de Bragg (formule II-I) ce qui produit une réflexion de Bragg d'ordre n:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (\text{II-I})$$

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

$\theta$  : Angle de diffraction.

$d_{hkl}$ : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k, l.

n : Nombre entier.

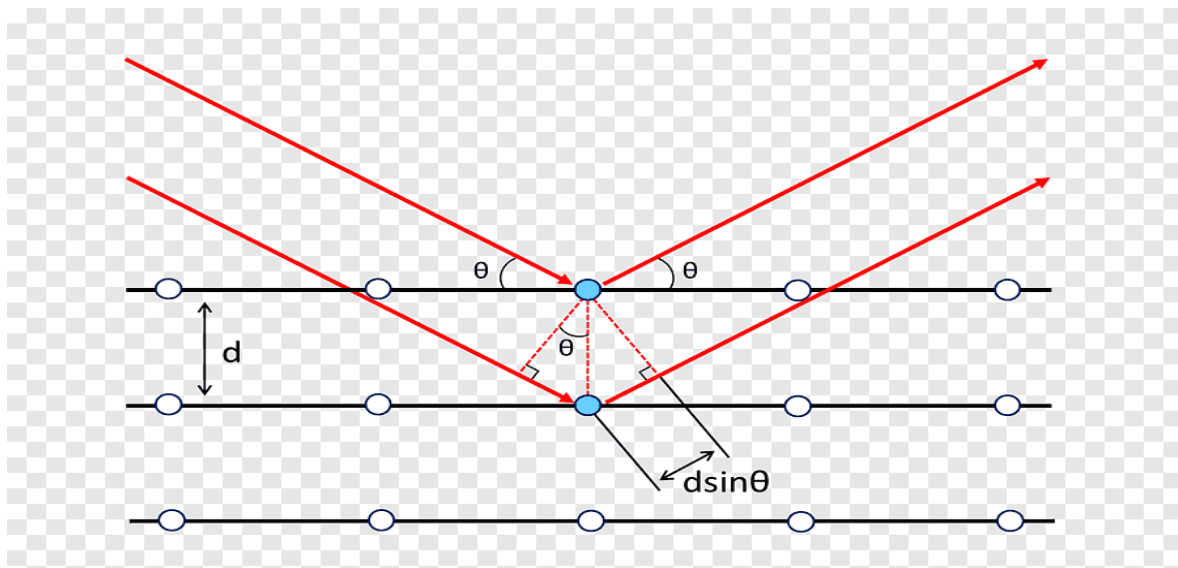
## Chapitre II: Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

La loi de Bragg peut être décrite de manière vectorielle, utile lors d'études sur monocristal ou en diffraction d'électrons. Le vecteur  $\Delta k = k_0 - k$  (avec les modules :  $|k_0| = |k| = 2\pi/\lambda$ ) est défini comme étant la différence entre les vecteurs impulsion  $k_0$  incident et  $k$  émergent ( $\lambda$  étant la longueur d'onde du rayonnement incident). Il est relié aux vecteurs du réseau réciproque  $r_{hkl}^* = h a^* + k b^* + l c^*$  où  $h, k$  et  $l$  sont les indices de Miller traditionnels,  $a^*, b^*, c^*$  sont les vecteurs de base du réseau réciproque, par la relation :

$$\Delta k = k_0 - k = 2\pi r_{hkl}^*$$

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

Les rayons diffusés qui satisfont à la condition de Bragg donnent lieu à des pics de diffraction (Figure II-3).



**Figure II-3 :** Représentation du chemin optique parcouru par deux ondes de même longueur d'onde  $\lambda$  selon le modèle de Bragg.

## II.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

### II.1.2.1 Principe

La microscopie électronique est une technique d'analyse complémentaire des techniques de diffraction. Quand un échantillon est balayé par un faisceau d'électrons il présente de nombreux effets d'interactions (figure II-4) [63] : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires et Auger, émission de photons, absorption d'électrons, etc. Chaque effet énuméré peut être exploité pour l'imagerie, à l'aide d'un détecteur adéquat qui peut capter le résultat de l'interaction et le transformer en signal électrique. Par conséquent, l'image est construite sur un écran vidéo sur lequel l'éclairage de chaque point correspond à l'intensité de l'effet mesuré sur le point correspondant de l'échantillon. L'image est acquise après un balayage complet par le faisceau électronique d'une surface choisie de l'échantillon. On distingue plusieurs type d'électron réémis :

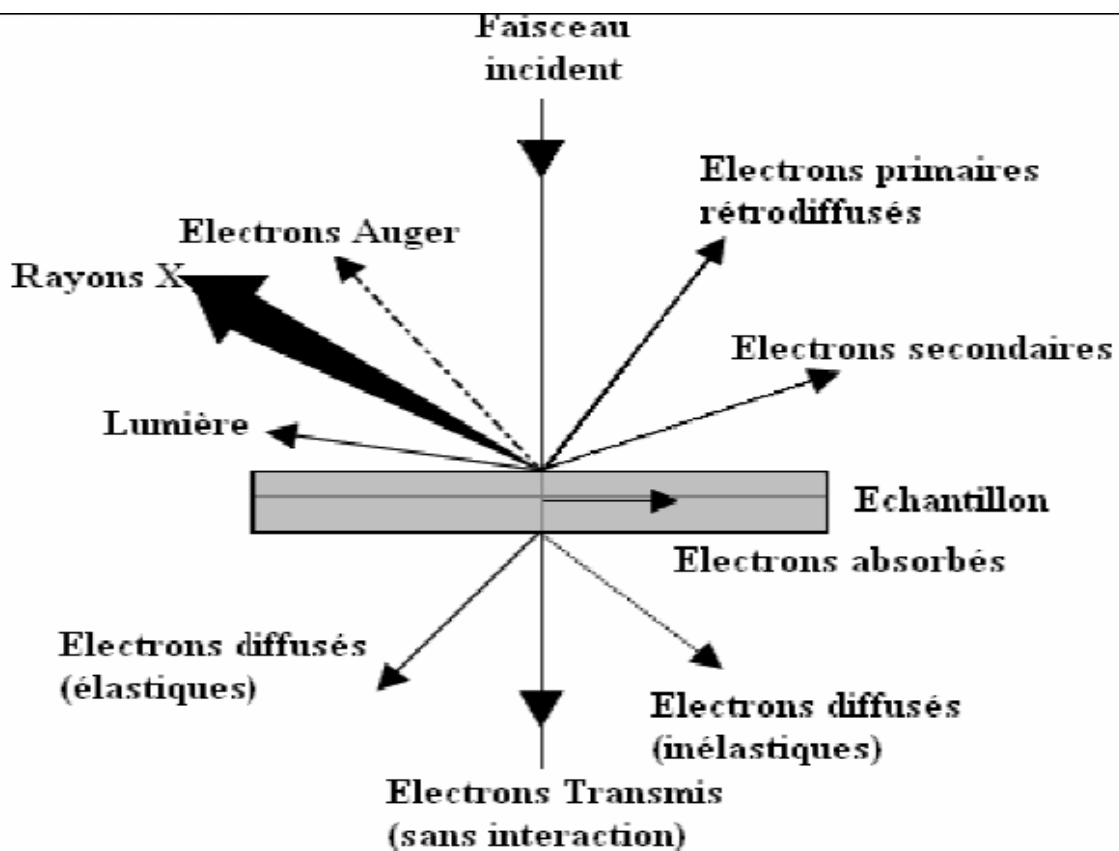


Figure II-4 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau et l'échantillon.

## Chapitre II: Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

---

### ➤ **Emission d'électrons secondaires :**

Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie ( $< 50$  eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

### ➤ **Emission d'électrons rétrodiffusés :**

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique).

### ➤ **Émission d'électrons Auger :**

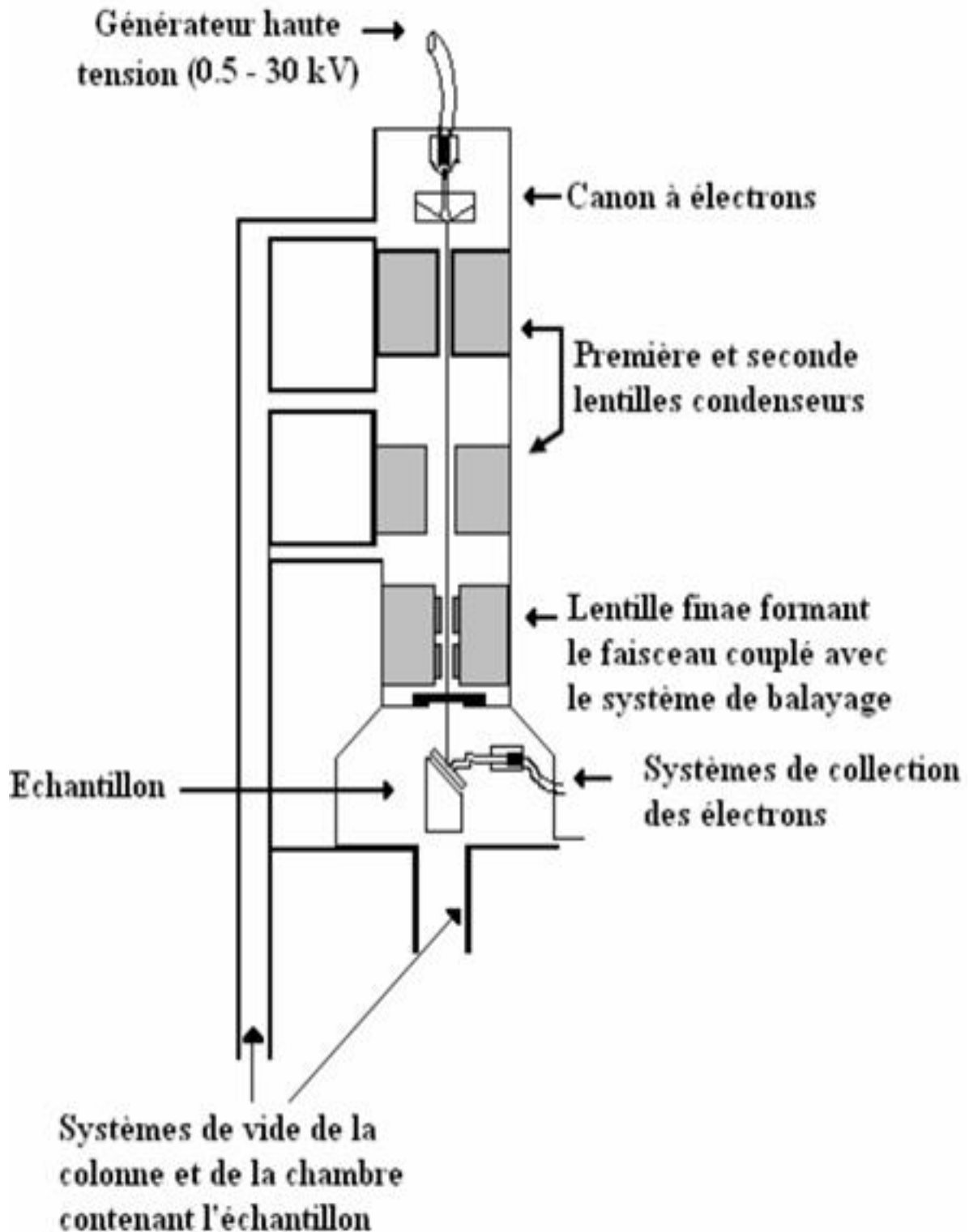
Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

### ➤ **Émission de rayons X :**

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre. Ce type de rayons X, donne des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy)

## Chapitre II: Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB) est schématisé sur la figure (II-5) :



**Figure II-5 :** Représentation simplifiée du microscope électronique à balayage (MEB)

## Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

### II.1.2.2 Appareillage

Le Microscopie électronique balayage QUANTA 650 (Figure II-6), disponible au Laboratoire de physique fondamentale et appliquée. Le Microscopie est équipé d'un système EDS (Energy Dispersive Spectrometry) de type SDD BRUKER et d'un système EBSD Oxford, (haute tension réglable de 200 V à 30 KV). Les échantillons analysés (poudre). Sont déposés sur des plots en aluminium. Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle-ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge. Cette étape se fait par évaporation sous vide secondaire.



**Figure II-6** : Le Microscopie électronique balayage QUANTA 650.



## II.1.3 Spectrophotomètre de l'absorption diffuse

### II.1.3.1 Principe

L'expérience de la réflexion diffuse a été faite à l'aide d'un spectrophotomètre Cary500 de VARIAN à double faisceau. Pour comprendre son fonctionnement nous exposons d'abord les parties essentielles d'un simple spectrophotomètre à double faisceau. La source lumineuse est constituée [64] :

- ❖ D'une lampe à décharge au deutérium (domaine UV 190 à 400 nm).
- ❖ D'une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm (Visible).
- ❖ D'un 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 et un Photomultiplicateur.

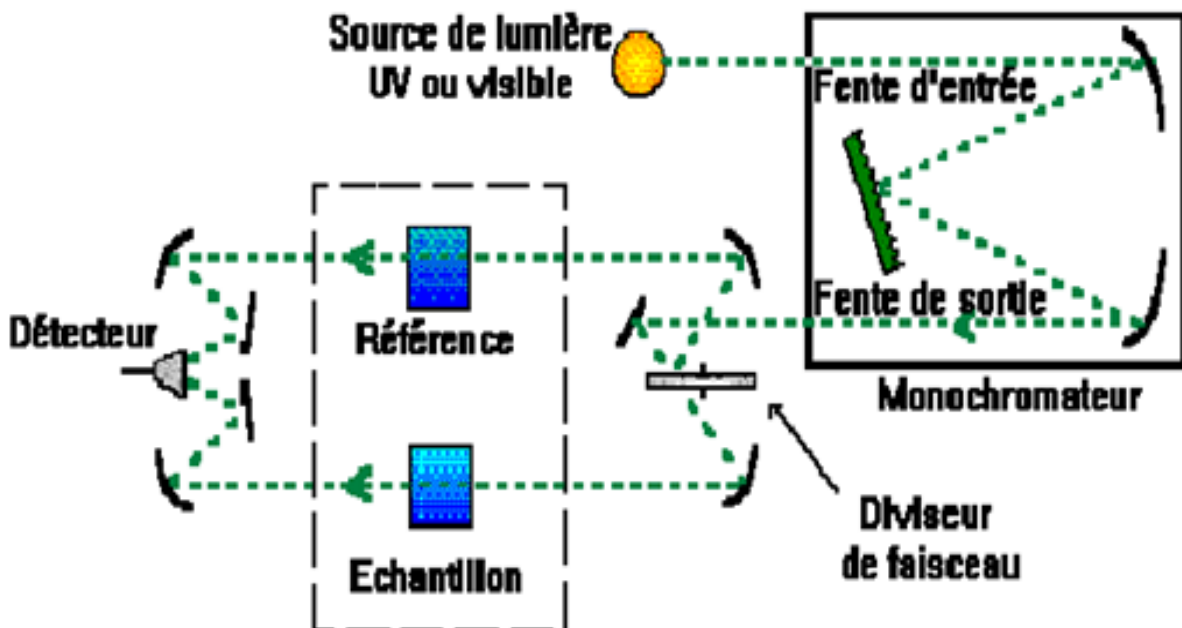


Figure II-7 : Schéma de principe du spectrophotomètre (Cary 5000 de Varian) [64].

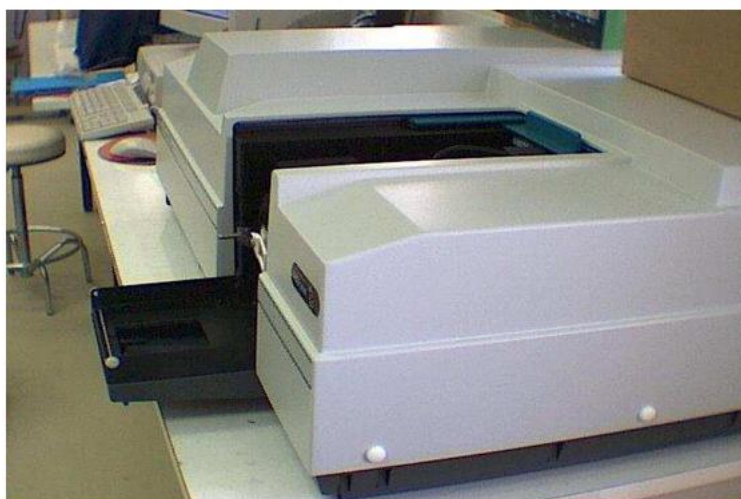
## Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

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). Le spectrophotomètre Cary 5000 comporte 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).

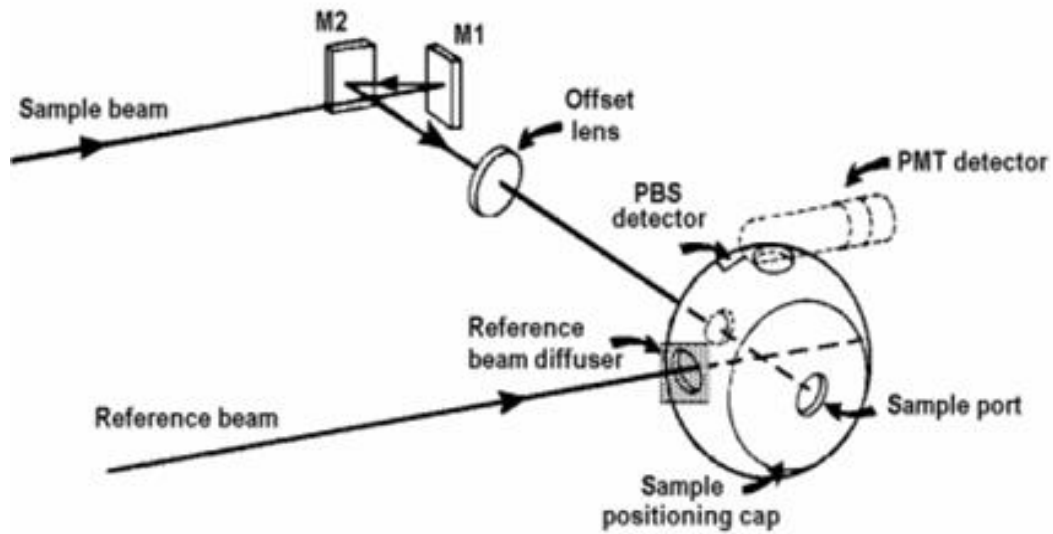
### II.1.3.2 Appareillage

Le spectrophotomètre utilisé est Cary 5000 de VARIAN (Figure II-8), disponible au centre de recherche CRTSE. 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 (vers % T, vers Abs, vers % R). La collecte de la lumière diffusée s'effectue grâce à une sphère d'intégration qui fonctionne dans une gamme de 250 nm à 2500 nm.



**Figure II-8 :** Spectrophotomètre modèle Cary500 deVARIAN.

## Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement



**Figure II-9 :** Schéma optique de la sphère intégrante (Cary 5000 de Varian).

C'est un accessoire indispensable aux mesures des propriétés optiques des matériaux. (Figure II-9) Elle permet en effet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise (ou réfléchie) de façon spéculaire ou diffuse, les deux sont souvent présentes lorsqu'on a faire à des matériaux semi-transparents ou opaques [64].

Avant d'entamer l'expérience, il faut calibrer l'appareil. Le matériau de référence est l'oxyde MgO. Cet oxyde subit une réflexion totale (100%) dans tout le domaine spectral qui nous intéresse.

## II.1.4 Spectroscopie de Photoluminescence

### II.1.4.1 Principe

La spectroscopie de photoluminescence permet l'étude de la structure électronique et des propriétés optiques des matériaux. En effet, la lumière émise peut être collectée et analysée sur le spectre, l'espace et le temps. C'est une technique très utile pour étudier les spectres d'ions TR. Il comprend principalement la mesure des spectres d'excitation et d'émission. La photoluminescence consiste à irradier un matériau avec des photons puis à collecter sa réponse. Elle se décompose toujours en au moins deux étapes : l'excitation du système électronique matériel et la désexcitation de l'émission lumineuse au cours de laquelle elle se produit. L'excitation et l'émission peuvent être séparées par la mésophase, ce qui conduit notamment à distinguer deux types d'émission lumineuse (Figure II-10) : la fluorescence et la phosphorescence [65, 66].

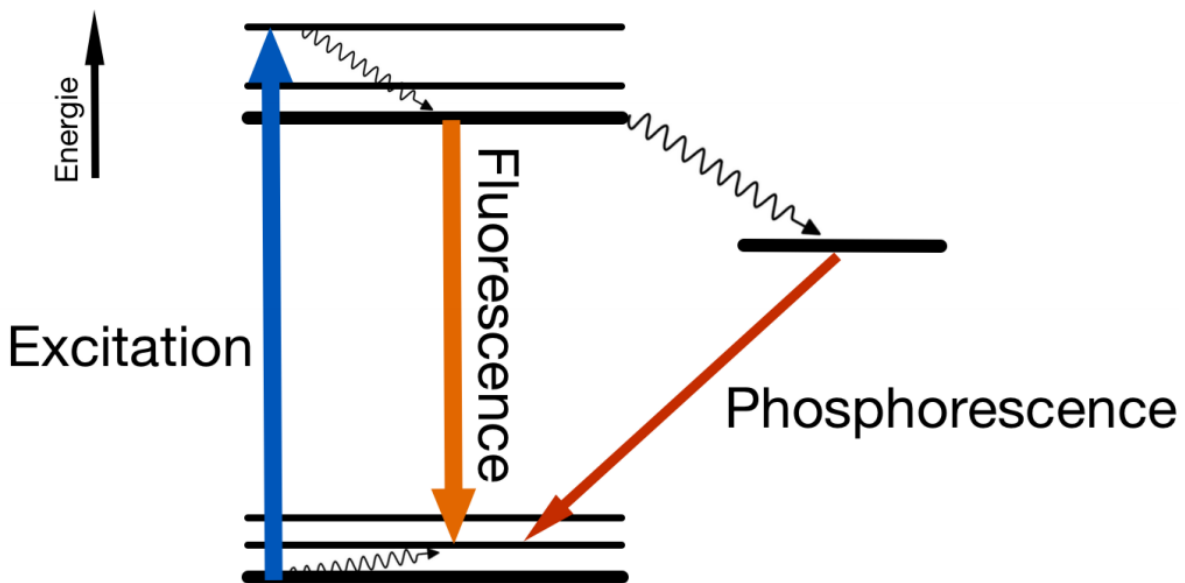


Figure II-10 : principe de la photoluminescence [67].

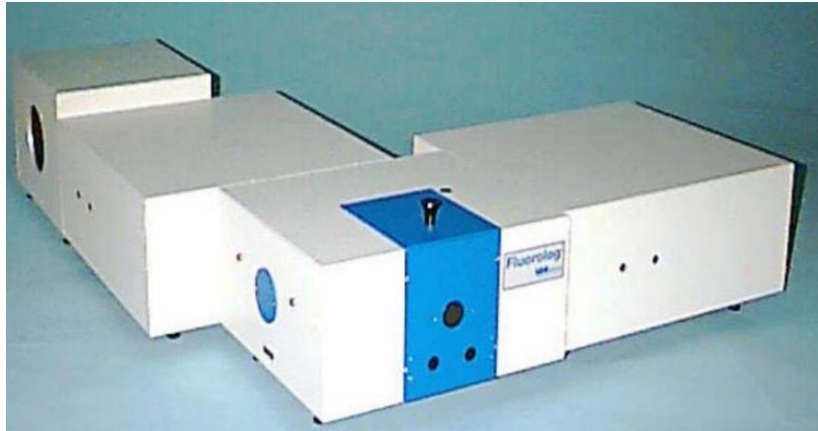
### II.1.4.2 Appareillage

Le spectromètre utilisé est le Fluorolog 3 de HORIBA Jobin Yvon (Figure II-11), disponible au centre de recherche CRTSE. Cet instrument est un instrument analytique utilisé pour mesurer et enregistrer la fluorescence d'un échantillon. Lors de l'enregistrement de la fluorescence, vous pouvez analyser la longueur d'onde d'excitation, la longueur d'onde d'émission ou les deux. À

## Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

---

l'aide d'accessoires supplémentaires, vous pouvez contrôler le changement du signal avec le temps, la température, la concentration, la polarisation ou d'autres variables.



**Figure II-11** : spectromètre Fluorolog 3 de HORIBA Jobin Yvon.

### II.1.4.3 Spectre d'émission

#### II.1.4.3.1 Définition

Le spectre d'émission est un graphique, l'ordonnée est l'intensité de la lumière de détection émise par l'échantillon, et l'abscisse est la longueur d'onde de cette émission. Le spectre d'émission est visible après un niveau d'excitation donné, qui est le chemin préférentiel de désexcitation du matériau [65].

#### II.1.4.3.2 Mesure du spectre

Afin de mesurer le spectre d'émission, nous utilisons d'abord le monochromateur d'excitation pour fixer la longueur d'onde d'excitation requise, puis utilisons le monochromateur d'émission pour balayer dans le domaine spectral d'intérêt [64]. Le spectromètre utilisé permet la collecte de spectres d'émission entre 290 et 850 nm. La mesure est effectuée à température ambiante.

### II.2 Techniques d'élaboration de matériaux

#### II.2.1 Outils de synthèse

La synthèse nécessite différents outils pour élaborer nos matériaux : nous utilisons des balances de précision pour faire les pesées, utilisons un mortier d'agate pour broyer différentes poudres, utilisons des creusets en alumine pour transporter les produits mélangés, utilisons des fours tubulaires à résistance pour faire réagir les produits, et enfin utilisons un four pour 200 °C afin de sécher nos produits de base avant pesage.

##### II.2.1.1 La balance

Nous utilisons une balance électronique de précision de type Sartorius Basic avec 3 décimales (1 mg) pour la pesée illustrée à la (Figure II-12).

Le processus de pesée doit d'abord tarer la balance, puis prendre les lectures en tenant compte de tous les chiffres de précision de la balance.

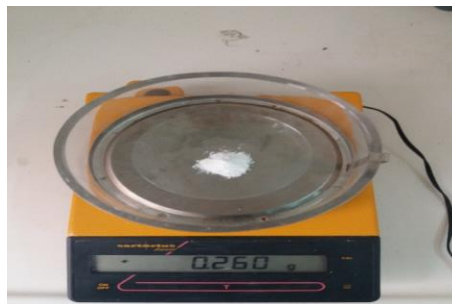


Figure II-12 : La balance de type Sartorius Basic.

##### II.2.1.2 Mortier

Le choix du mortier est très important pour la préparation de la poudre. Il est vrai que le mortier doit être fait de bons matériaux, car l'ensemble mortier-pilon doit être suffisamment dur pour écraser la poudre et être visqueux pour que l'élément chimique mortier ou pilon ne rentre pas dans le mélange avec la poudre broyée. Par conséquent, lors de la fabrication du mortier, nous choisissons des matériaux doux et non poreux qui n'absorberont ni ne capteront la poudre à broyer, et ne seront pas décomposés. Mortier et pilon en agate (Figure II-13) remplit toutes ces conditions pour le mélange et le broyage des réactifs.



**Figure II-13** : Mortier et pilon en agate.

### II.2.1.3 Creusets

Utiliser un creuset en alumine (Figure II-14) pour éviter toute attaque (contamination) de ses produits muraux. Cependant, le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre a indiqué que la phase correcte a été obtenue.



**Figure II-14**: creusets en alumine.

### II.2.1.4 Four tubulaire de marque CARBOLITE

Nous utilisons un four tubulaire à résistance de marque CARBOLITE (figure II-15) se compose de deux parties indépendantes :

- ❖ Système d'alimentation et de contrôle Eurothem 3216.
- ❖ Un corps du four constitué par une zone chauffante résistive munie d'une chambre tubulaire (Figure II-16) et fermée par deux bouchons en alumine pouvant faire passer un gaz pendant la synthèse.

## Chapitre II: Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

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) (Figure II-17), avec rampe simple à la consigne et un minuteur. Le régulateur PID permet d'effectuer jusqu'à 8 programmes successifs.



Figure II-15 : Four tubulaire de marque CARBOLITE.

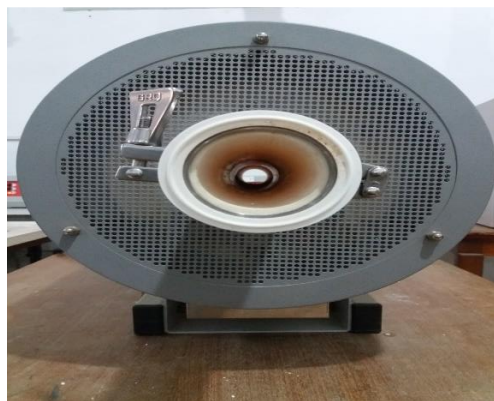


Figure II-16: chambre tubulaire.



Figure II-17: régulateur de la gamme Eurotherm 3216 PID de marque CARBOLITE.



## Chapitre II: Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

### II.2.1.5 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 (Figure II-18). 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.

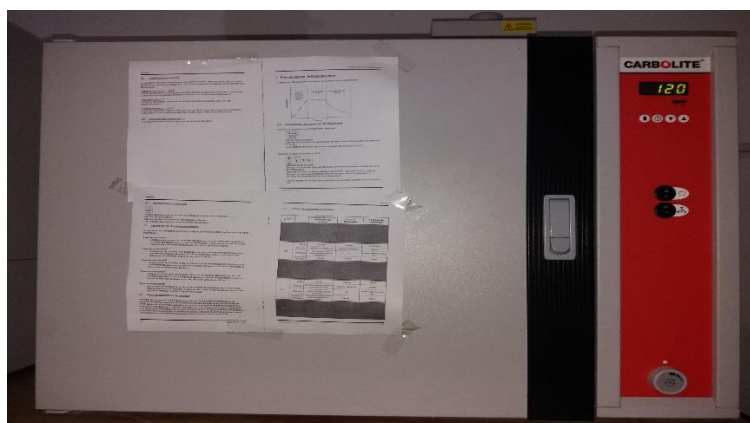


Figure II-18 : Etuve de type CARBOLITE PF 60.

### II.2.2 Réalisation de la synthèse

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

#### II.2.2.1 Les produits de base

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

Tableau II-1 : Précurseurs utilisés pour la synthèse de composé.

| Produit                  | Fournisseur | Pureté (%) |
|--------------------------|-------------|------------|
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | Alpha Aesar | 99,0       |
| $\text{La}_2\text{O}_3$  | SIGMA-AL    | 99,9       |
| $\text{WO}_3$            | ALDRICH     | 99+        |
| $\text{MgO}$             | BIOCHEM     | 99         |
| $\text{Tm}_2\text{O}_3$  | ALDRICH     | 99,9       |

## Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

Nos échantillons de formule chimique  $\text{NaLaMgWO}_6$  ont été préparés par une technique de réaction à l'état solide à haute température. La masse de départ de chaque échantillon est  $m=3\text{g}$ .

**Tableau II-2** : les masses des composants appliquées.

| Produits<br>Masse<br>utilisée (g) | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $\text{La}_2\text{O}_3$ | $\text{WO}_3$ | $\text{MgO}$ | $\text{Tm}_2\text{O}_3$ |
|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------|--------------|-------------------------|
| Sans dopage                       | 0,3411                   | 1,0486                  | 1,4924        | 0,2594       |                         |
| 0,2% $\text{Tm}^{3+}$             | 0,3410                   | 1,0464                  | 1,4922        | 0,2594       | 0,00248                 |
| 1% $\text{Tm}^{3+}$               | 0,3409                   | 1,0375                  | 1,4914        | 0,2592       | 0,0124                  |
| 3% $\text{Tm}^{3+}$               | 0,3405                   | 1,0152                  | 1,4895        | 0,2589       | 0,0371                  |
| 5% $\text{Tm}^{3+}$               | 0,3400                   | 0,9930                  | 1,4876        | 0,2586       | 0,0618                  |
| 7% $\text{Tm}^{3+}$               | 0,3395                   | 0,9708                  | 1,4857        | 0,2582       | 0,0865                  |

### II.2.2.2 Procédure de synthèse

Les synthèses ont toutes été réalisées dans des fours à résistance tubulaires de marque CARBOLITE confinées et contrôlées. Les pesées sont effectuées sur une balance de type Sartorius Basic 1 mg ; les capsules de pesées sont en aluminium et sont systématiquement changées pour de nouvelles pesées et de nouveaux produits. Les réactifs ont été soigneusement mélangés et broyés pour former un mélange homogène dans un mortier en agate. Les réactifs ont été pesés en fonction de leur rapport stœchiométrique correspondant. Les mortiers et pilons en agate sont parfaitement adaptés aux procédés de broyage, concassage et mélanges dans les laboratoires.

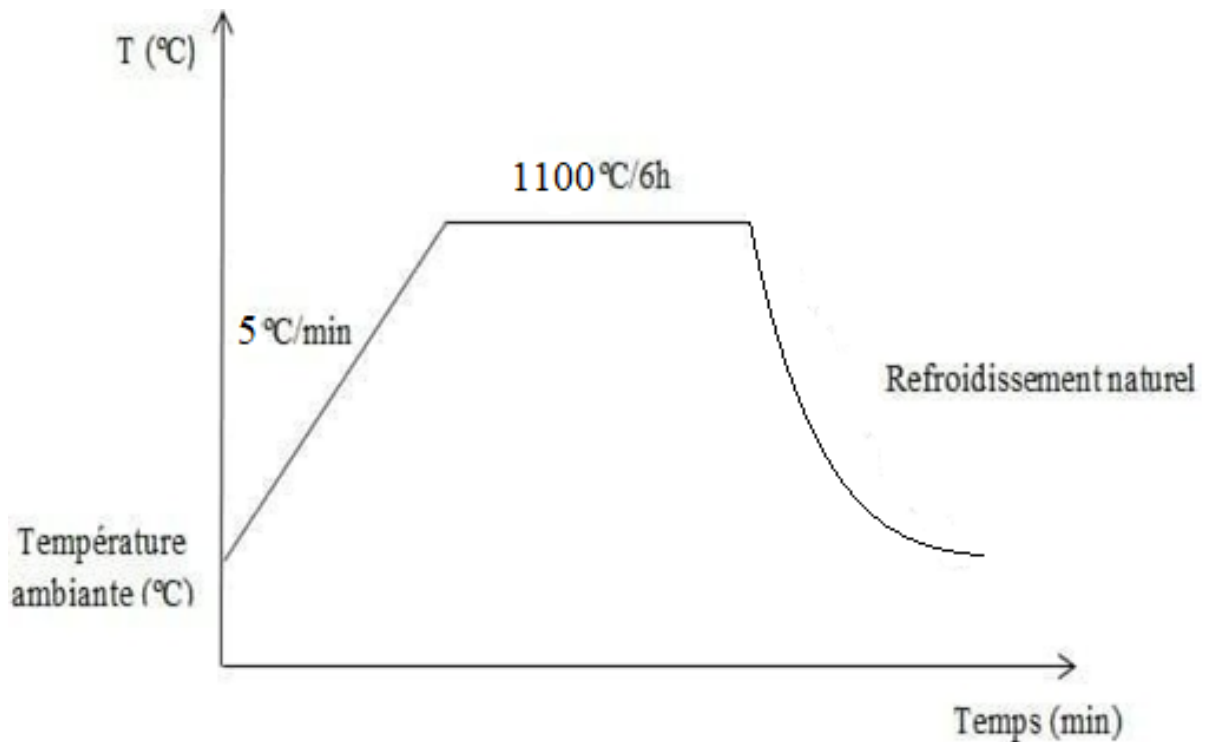
Nous avons utilisé des creusets en alumine afin d'éviter toute réaction avec les produits au cours des élaborations de nos composés. Les creusets sont tarés à vide puis pesés avec les poudres. Cette opération est faite systématiquement avant chaque réaction ce qui nous permet, après obtention des composés de vérifier la conservation des masses conformément à la réaction établie. Nous pesons les creusets contenant les produits obtenus après réaction à l'état solide, ensuite, nous les comparons au poids d'avant réaction. Le calcul de la différence de poids nous

## Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

confirme le bon déroulement de la synthèse des composés comme première étape dans le processus d'obtention de la bonne phase désirée.

Nous avons fait un traitement thermique de composé  $\text{NaLaMgWO}_6$  avec température  $1100^\circ\text{C}$  pour 6h. Tous les opérations ont été faites avec une rampe de montée de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et la température descend spontanément (Refroidissement naturel).

On note que le cycle thermique de calcination de la solution solide est motioné dans la Figure II-19 suivante :



**Figure II-19** : schéma de cycle thermique de calcination.

## Chapitre II: Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

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

❖ Composé NaLaMgWO<sub>6</sub>

**Sans dopage:**  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{MgO} + \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{WO}_3 \rightarrow 2\text{NaLaMgWO}_6 + \text{CO}_2$

**Avec dopage (Thulium (Tm<sup>3+</sup>)):**

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{MgO} + (1 - x) \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{WO}_3 + (x) \text{Tm}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaLa}_{(1-x)}\text{Tm}_{(x)}\text{WO}_6 + \text{CO}_2$

$x = 0.2\%, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%$ .

### II.3 Méthodes de synthèse

Dans cette partie, nous présentons deux méthodes pour étudier la structure de nos composés. La première consiste à utiliser le logiciel "High Score Plus" pour l'identification de phase, et la seconde consiste à utiliser la méthode de Rietveld pour affiner la structure. Le calcul de Rietveld est fait par le logiciel "FullPROF".

#### II.3.1 Identification des phases (High Score Plus)

La diffraction des poudres est la méthode de choix pour identifier qualitativement des échantillons cristallisés. Elle s'effectue en routine dans les laboratoires à l'aide de diffractomètres des rayons X. Les diffractogrammes de poudre sont caractérisés par une succession de pics plus ou moins discrets ; leur position varie en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Pour ces expériences de routine, le domaine angulaire ( $2\theta$ ) examiné est souvent compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$ . En général, les pics pour des valeurs très grands angles sont de très faible intensité et n'apportent pas d'informations supplémentaires pour l'identification des phases. La position des pics  $2\theta$  ( $^\circ$ ) ou la distance interréticulaire  $d$  ( $\text{Å}$ ) est directement liée au système cristallin, des paramètres de maille et les valeurs des intensités sont fonction de la structure (nature et mode d'empilement des atomes). Ces diagrammes de poudre constituent donc une empreinte unique, spécifique à la structure du composé étudié. Les différents matériaux cristallisés ont ainsi été répertoriés dans des bases de données maintenues par l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) regroupées dans les fichiers PDF (Powder Diffraction File) qui recensent plus de 100 000 diagrammes. Ces bases sont mises à jour chaque

## Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

année et sont maintenant informatisées. Le plus souvent, ces fiches indiquent la liste des distances inter-réticulaires indexées et des renseignements tels que les paramètres de maille, le groupe spatial, l'origine du composé. L'identification des phases s'effectue très rapidement par superposition du diagramme expérimental avec celui contenu dans la base (figure II-20). Cette opération permet de vérifier qualitativement la pureté de l'échantillon ou, dans le cas de mélange, de connaître les autres phases présentes. Cependant, il sera impossible de détecter des phases amorphes ou des impuretés à moins de 5 % environ. En cas de mélange, il peut être effectué des mesures des intensités des raies de diffraction afin de connaître quantitativement les proportions relatives de différentes phases. On procède souvent avec un étalon dont on compare les intensités avec celles des autres phases.

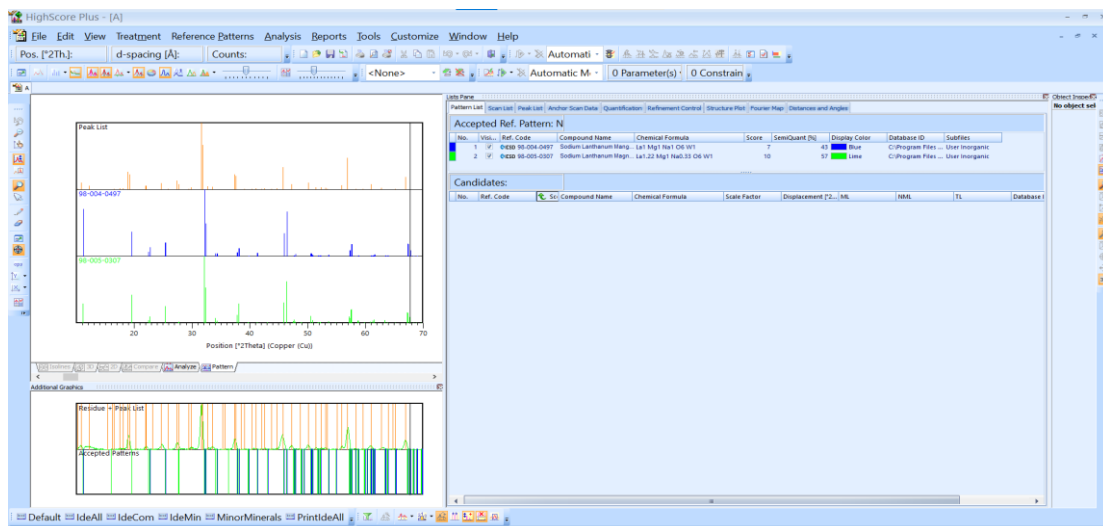


Figure II-20 : Identification des phases par High Score Plus.

### II.3.2 Affinement de structure (Méthode de Rietveld)

Le formalisme de Rietveld [68,69] permet l'exploitation très efficace des données de diffraction de rayons X ou de neutrons. Les principales informations obtenues sont : les paramètres de la maille élémentaire, les positions des atomes dans la cellule élémentaire, les taux d'occupations de différents atomes et les facteurs thermiques. Pour effectuer des affinements de structure en utilisant la méthode de Rietveld, divers logiciels ont été développés. Parmi les plus utilisés actuellement on peut citer : GSAS [70], FullProf [71], Rietan [72,73]. Nous avons utilisé le logiciel "FullPROF".

## Chapitre II: Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

### II.3.2.1 La méthode de Rietveld

Cette méthode qui fut proposée en 1969 par Rietveld [74] constitue désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres lorsque la structure cristalline de l'échantillon (ou des phases présentes dans le cas d'échantillon multiphasé) est connue au moins approximativement, elle est un outil de base dans la résolution *ab initio* de structures cristallines.

Plutôt que de considérer les intensités intégrées individuelles des pics de Bragg pour l'affinement structural, l'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre) et les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres d'agitation thermique) et microstructuraux de l'échantillon.

Le programme d'affinement minimise le résidu  $M = \sum w_i (y_{\text{obs}i} - y_{\text{cal}i})^2$ . L'intensité calculée au Point *i* est déterminée en faisant la somme du fond continu et des contributions de tous les pics qui se superposent en ce point :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_l S_l \sum_k m_{lk} \cdot L_{pk} \cdot A_{lk} \cdot E_{lk} \cdot O_{lk} \cdot |F_{lk}| \cdot \Omega_{ilk}$$

Avec :

$y_{bi}$  : l'intensité du fond continu à la position  $\theta_i$ ,

$l$  : l'indice de sommation des différentes phases,

$k$  : l'indice de sommation sur toutes les réflexions contribuant au pas  $i$ .

$S$  : un facteur d'échelle, proportionnel à la fraction volumique de la phase  $l$ ,

$m_k$  : le facteur de multiplicité de la réflexion  $k$ ,

$L_{pk}$  : le facteur de Lorentz (incluant le facteur de polarisation pour les rayons X),

$O_k$  : facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle,

## Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

---

$A_k$  : une fonction de correction de l'absorption,

$E_k$  : facteur permettant de corriger les effets d'extinction,

$|F_k|$  : le facteur de structure (incluant la contribution des agitations thermiques), et

$\Omega_{ikl}$  : décrit la fonction de profil des pics.

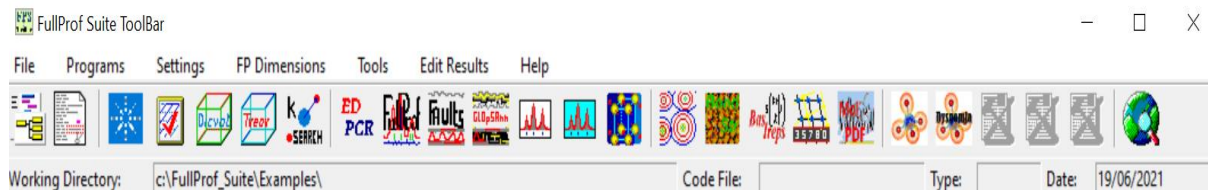
Le résultat de l'affinement est apprécié à l'aide de différents résidus cristallographiques [75]: les résidu de profil pondéré  $R_{wp}$  et non pondéré  $R_p$ , ainsi que par le facteur  $\chi^2$  ou « goodnes of fit ».  $R_{wp} = [M / \sum w_i (y_{obsi})^2]^{1/2}$ ,  $R_p = \sum |y_{obsi} - y_{cali}| / \sum y_{obsi}$ ,  $\chi^2 = M / (N - P + C)$  où N- nombre d'observation indépendantes, P- nombre de paramètres affinés, C- le nombre de contraintes entre ces paramètres. Il est également habituel de calculer le facteur « R de Bragg »  $R_{Bragg} = \sum |I_k - I_k^{cal}| / \sum I_k$ ,  $I_k$  représentant l'intensité intégrée « observe » de la  $k^{ième}$  réflexion calculée.

### II.3.2.2 Le logiciel FULLPROF

Le programme FULLPROF le plus largement utilisé et celui de Wiles et Young [76]. Plusieurs versions de celui-ci existent et sont offertes gratuitement, elles permettent de faire l'analyse de données obtenues par rayons X ou par neutrons et permettent de traiter plusieurs phases simultanément. Le programme FULLPROF que nous avons utilisé est un programme récent offre désormais la possibilité d'ajuster le profil de raie d'un diagramme de diffraction, sans connaissance la structure. Pour assurer le succès de l'affinement, il est impératif que les paramètres de profil tels que le fond continue, les dimensions de la maille élémentaire et les coefficients U, V, W de la relation de Cagliotti [77] soient correctement initialisées. Le principe a été introduit par Pawley [78].

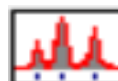
## Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

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



**Figure II-21** : la fenêtre de FULLPROF avec les différentes entrées possibles

**WinPLOTR**: pour déterminer les positions des raies (fit).



**DICVOL04** : pour déterminer la bonne solution.



**PCR**: logiciels d'affinement.



**Graphics** : logiciels de dessin. (FULLPROF STUDIO).



**Help** : aide des logiciels.

### ➤ **Présentation du fichier fichier.dat :**

Transfert et formatage des données RX (fichier. UXD):

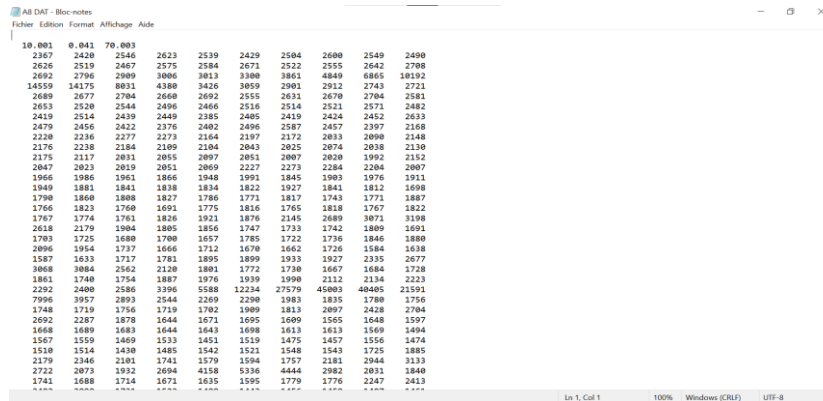
FullProf sait lire la plupart des formats de données (voir fichier. PCR, paramètre INSTRM, ligne 7). Pour un format très universel, remplacer toutes les lignes d'en-tête par une première ligne unique-chiffres séparés par des espaces:

2θ (min).....step.....2θ (max)

La Figure II-22 suivante représente le fichier .dat :



## Chapitre II : Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement



The image shows a screenshot of a text editor window titled 'All DAT - Bloc-notes'. The window contains a grid of numerical data arranged in approximately 10 columns and 30 rows. The data appears to be a list of integers, possibly representing a crystallographic dataset. The status bar at the bottom indicates 'Ln 1, Col 1', '100%' zoom, 'Windows (CRLF)', and 'UTF-8' encoding.

Figure II-22 : un fichier en format .dat.

### ➤ Stratégie d'affinement avec FULLPROF :

- Faire d'abord un affinement de profil total ('pattern matching') pour disposer de bonnes valeurs des paramètres de maille et de profil ( $U$   $VW$   $\eta$ ...)
- Faire un premier:  $n = 0$ (ligne 13) et  $IRF = 0$  (ligne19)
- Libérer les variables progressivement.
- Exclure les régions de fond continu.
- Priorités d'affinement Comment juger du résultat d'un affinement.
- Faire des agrandissements graphiques.
- Observer les valeurs de  $R_{wp}$  (appréciation du modèle)  $R_{exp}$  (appréciation de la statistique)  $\chi^2$  sachant que  $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$  (Bon  $R_{wp}$  typiquement 7-10%, mais aussi 15% si  $R_{exp}$  élevé).
- Vérifier graphiquement en cours d'affinement si les indices des réflexions mal emboîtées ne correspond pas à une orientation préférentielle.
- Principales causes d'erreurs systématiques: orientation préférentielle, fond continu, hypothèses de description des profils de raies (équation de Gaglioti, élargissement anisotrope puis absorption), instabilités mécaniques ou du faisceau incident.

## Chapitre II: Techniques de caractérisation et élaboration des matériaux et méthodes d'affinement

### ➤ Présentation du fichier. PCR :

Le fichier. PCR est écrit en Fortran 90, et il contient des données expérimentales et plusieurs informations sur les paramètres pour l'affinement de Rietveld. Ce fichier est requis pour démarrer l'affinement et doit être créé pour chaque nouvel affinement. Dans l'écriture suivant, nous fournissons un exemple de fichier PCR qui a été créé plus tard (voir Figure II-23) :

```
COMM a7
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) =      24.94
! Files => DAT-file: a7.dat, PCR-file: a7
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0  5  1  0  0  0  1  0  0  1  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0  1  1  1
!
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hk1 Fou Sho Ana
  0  0  1  0  1  0  4  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
  1.540560 1.544390 0.50000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.00 0.0000 0.0000
!
! NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  10 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 10.0010 0.041000 70.0030 0.000 0.000
!
!
!      8      !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.08514 71.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
!
! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)
  1319.060 -1320.414 828.878 3223.323 -548.639 -5646.207
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 7.4606
!-----
Monoclinic
! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  8  0  0  0  0  0  1.0  2  2  0  0  0  0.000 0  5  1
!
! Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift N_Domains
  0  0  0  0  0  0  1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0  0  0  0  0
!
!
p 2/m
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
NA1 Na 0.74900 0.25000 0.00300 -0.72309 -1.50034 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
LA1 La 0.74900 0.25000 0.00300 -0.72309 0.95181 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
MG1 Mg 0.25100 0.25000 0.26630 1.44023 -0.91917 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
W1 W 0.25100 0.25000 0.26630 1.44023 0.98197 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O1 O 0.18400 0.25000 0.48900 1.62529 2.67907 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O2 O 0.31000 0.25000 0.00100 2.14659 1.84773 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O3 O 0.04700 0.50800 0.27600 42.52010 1.63130 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O4 O 0.49800 0.02200 0.20800 21.16245 1.72340 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1 -----> Phase # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
  0.7393800E-03 0.42733 0.67847 0.00000 0.00000 0.00000 0
  0.00000 11.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
  0.068299 -0.032623 0.012262 0.002025 0.000000 0.002167 0.000000 0
  0.000 0.000 0.000 61.000 0.000 0.000 0.000
!
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
  5.475929 5.480799 7.833671 90.000000 90.107979 90.000000
  21.000000 31.000000 41.000000 0.000000 51.000000 0.000000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
-3.54101 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  81.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
  10.001 70.003 1
```

Figure II-23 : Un fichier PCR.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons des résultats expérimentaux selon les techniques de caractérisations suivies à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique balayage (MEB), la Spectroscopie à énergie dispersive (EDS), la Spectroscopie d'absorption Diffuse, la Spectroscopie de Photoluminescence et le temps de Déclin ainsi qu'aux discussions relatives aux propriétés structurales et optiques de matériaux inorganiques  $\text{NaLaMgWO}_6$ .

On a dopé le composé  $\text{NaLaMgWO}_6$  avec Thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ) par différentes concentration ( $x = 0.2\%, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%$ )

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau par EVA on comparent avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportement actuellement les données de 69500 composés (fichier J.C.P.D.S: Joint comité for powder diffraction standards), ou par l'utilisation du programme High Score Plus. Ce programme permet de calculer les positions atomiques, les paramètres de maille et le groupe d'espace du composé.

Les paramètres cristallins ont été calculés à partir des diffractogrammes de rayons X, en utilisant la méthode de Rietveld, qui est une technique des diagrammes de diffraction de poudre d'analyse très fine. Elle consiste à décrire complètement le diagramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux. On procède par affinement progressif des paramètres des modèles par technique de moindres carrés jusqu'à obtenir un accord aussi bon que possible entre les diagrammes observé et calculé avec les modèles. Elle nécessite la connaissance des phases en présence et de leur structure (y compris le type structural ou les positions atomiques).

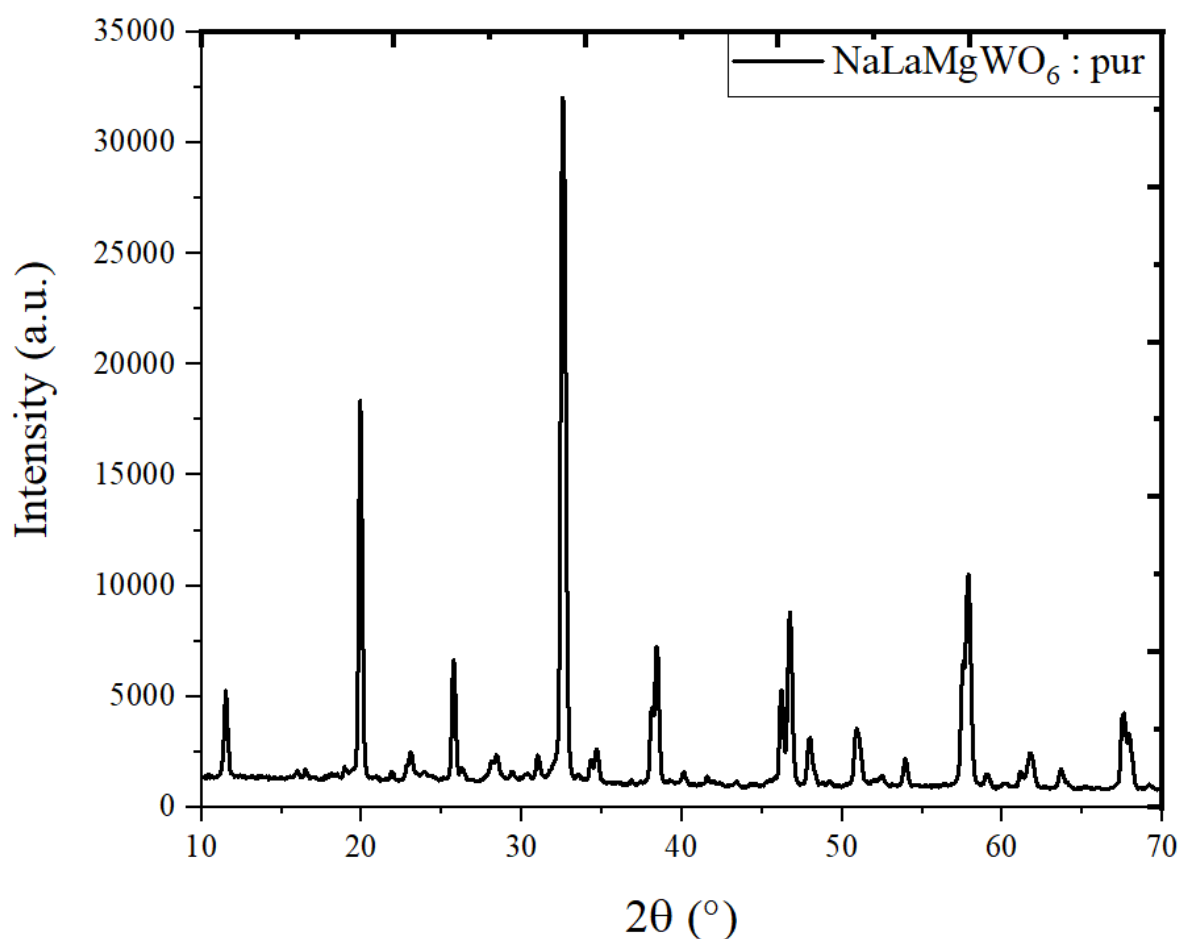
### III.2 Le composé $\text{NaLaMgWO}_6$ dopé par $\text{Tm}^{3+}$

#### III.2.1 Caractérisation structurale par DRX

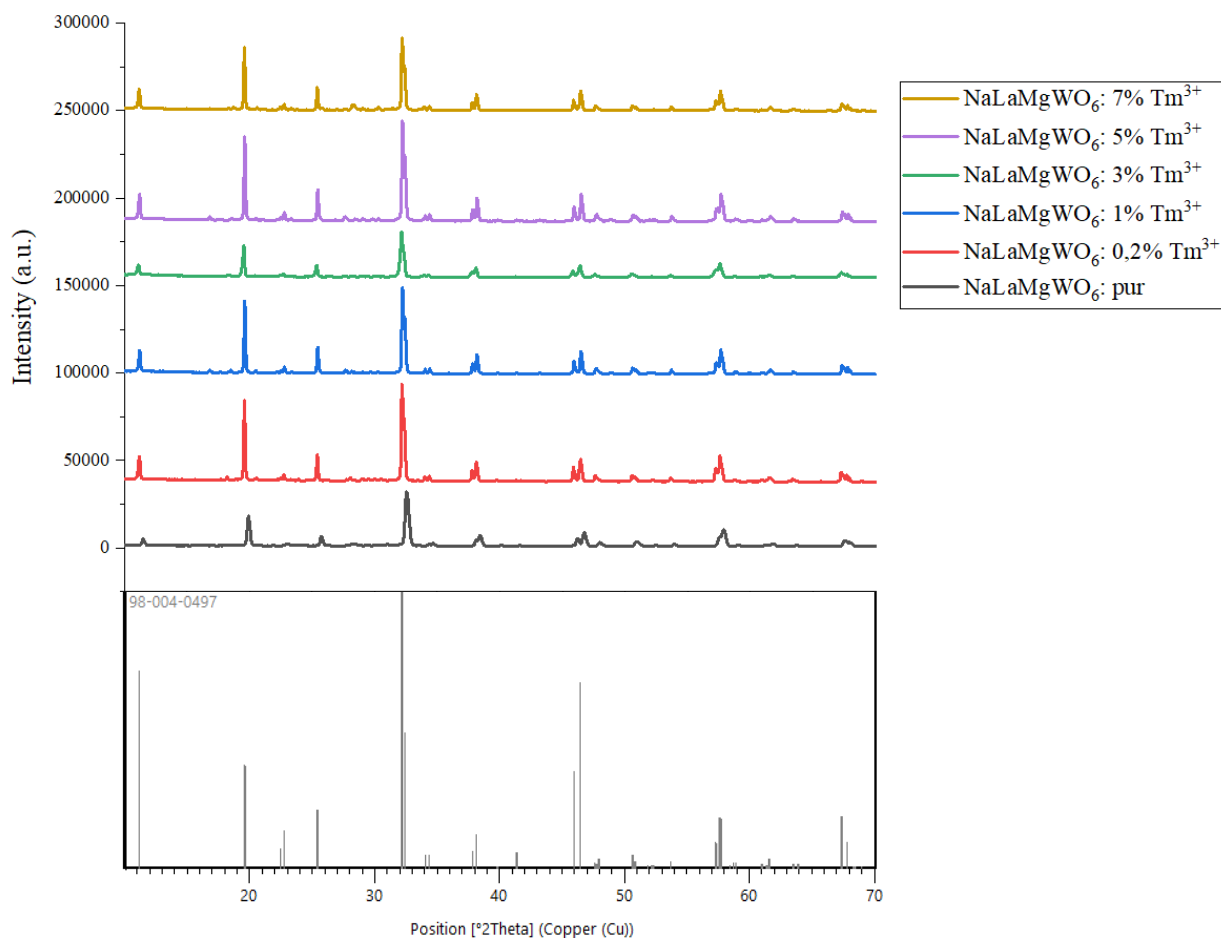
La diffraction des rayons X a donné les spectres de la (Figure III-1) pour le composé non dopé, et la (Figure III-2) pour le composé dopé par  $\text{Tm}^{3+}$  aux concentrations :  $x = 0.2\%, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%$ .

L'effet de dopage sur la structure de Sodium Lanthanum Manganese Tungsten Oxide  $\text{NaLaMgWO}_6$  a été analysé par la méthode DRX. La (Figure III-2) révèle l'ensemble de diffractogrammes des échantillons élaborés par la méthode de la réaction à l'état solide.

L'identification des phases par la diffraction des rayons X se base principalement sur les positions des raies dans le profil de diffraction. La forme des raies particulièrement ; la largeur nous donne des informations supplémentaires et souvent précieuses.



**Figure III-1:** Diffractogramme de rayons X de  $\text{NaLaMgWO}_6$  non dopé.

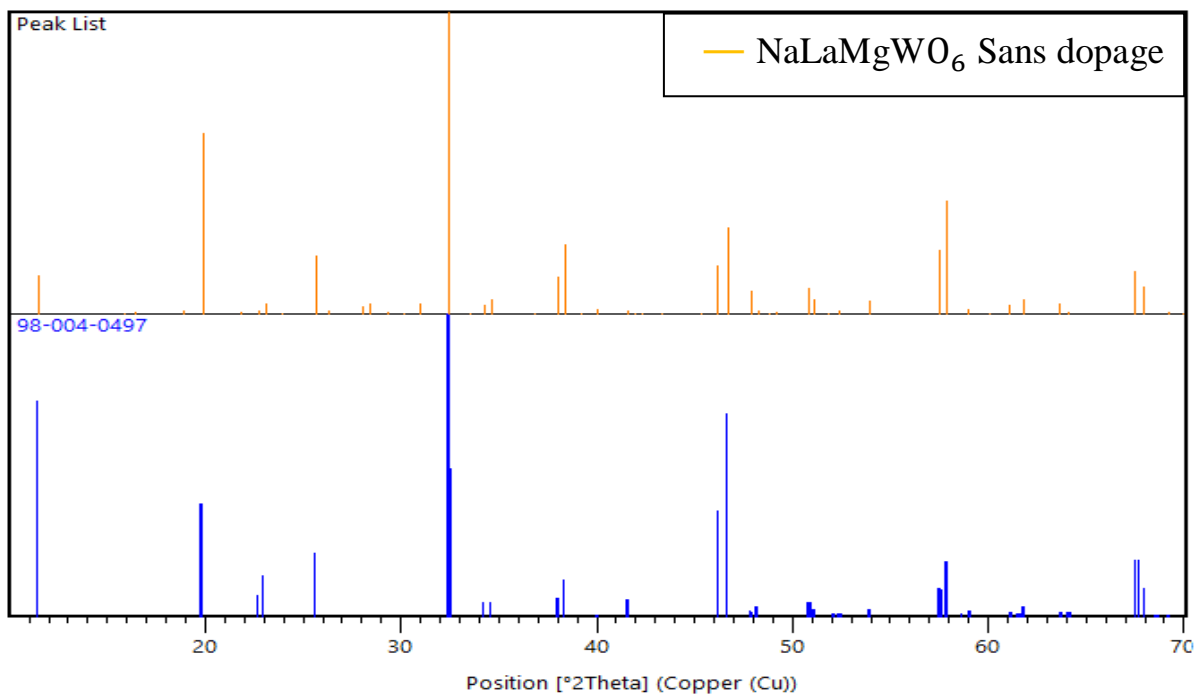


**Figure III-2 :** Diffractogramme de rayons X de NaLaMgWO<sub>6</sub> pour (pure; 0,2% Tm<sup>3+</sup>; 1% Tm<sup>3+</sup>; 3% Tm<sup>3+</sup>; 5% Tm<sup>3+</sup>; 7% Tm<sup>3+</sup>).

Les Diffractogramme de rayons X sont similaires et en excellent accord avec les données de la fiche 98-004-0497 de NaLaMgWO<sub>6</sub>. Les ions Tm<sup>3+</sup> dopés n'ont pas d'influence évidente sur la matrice hôte. Cependant, les principaux pics de diffraction se sont légèrement déplacés vers le côté des angles plus élevés lorsque la concentration en Tm<sup>3+</sup> augmente, ce qui peut être attribué au rayon ionique plus petit de Tm<sup>3+</sup> ( $r = 0,994 \text{ \AA}$ ) par rapport à celui de La<sup>3+</sup> ( $r = 1,16 \text{ \AA}$ ).

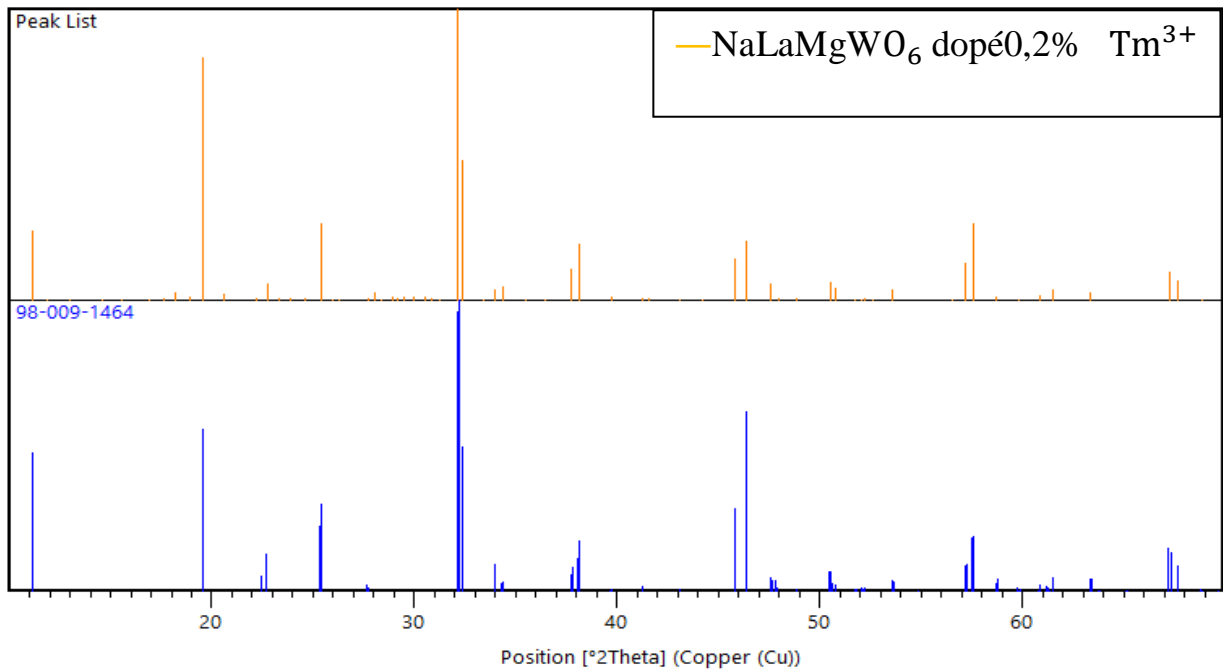
### III.2.1.1 Analyse les spectres de diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet de identifier les phases cristallisées présentes dans tout matériau synthétisés par comparaison avec un fichier de références, en utilisant le logiciel X'pert Highscore pour l'identification de phases.

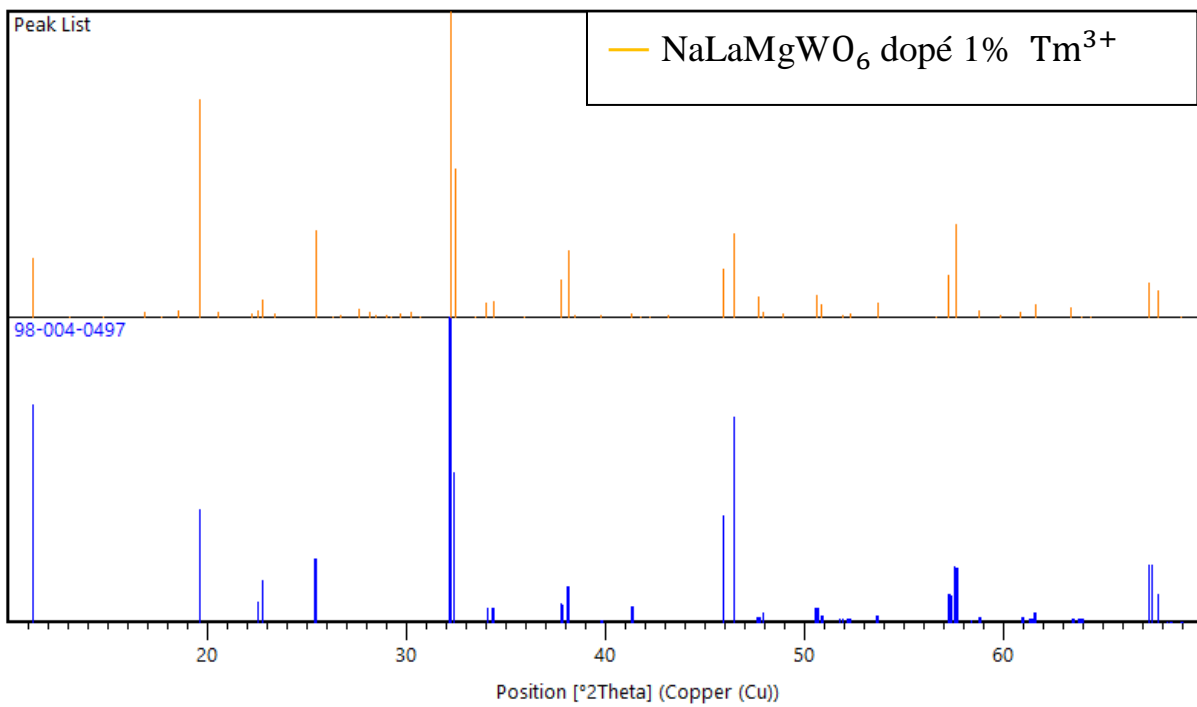


**Figure III-3 :** Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO<sub>6</sub> (Sans dopage) est comparé avec la fiche 98-004-0497.

D'après la figure III-3, nous pouvons dire que nous avons presque la même phase que celui donné dans la base de données 98-004-0497. Nous avons raté certains pics Mais en général l'indentification est bonne.



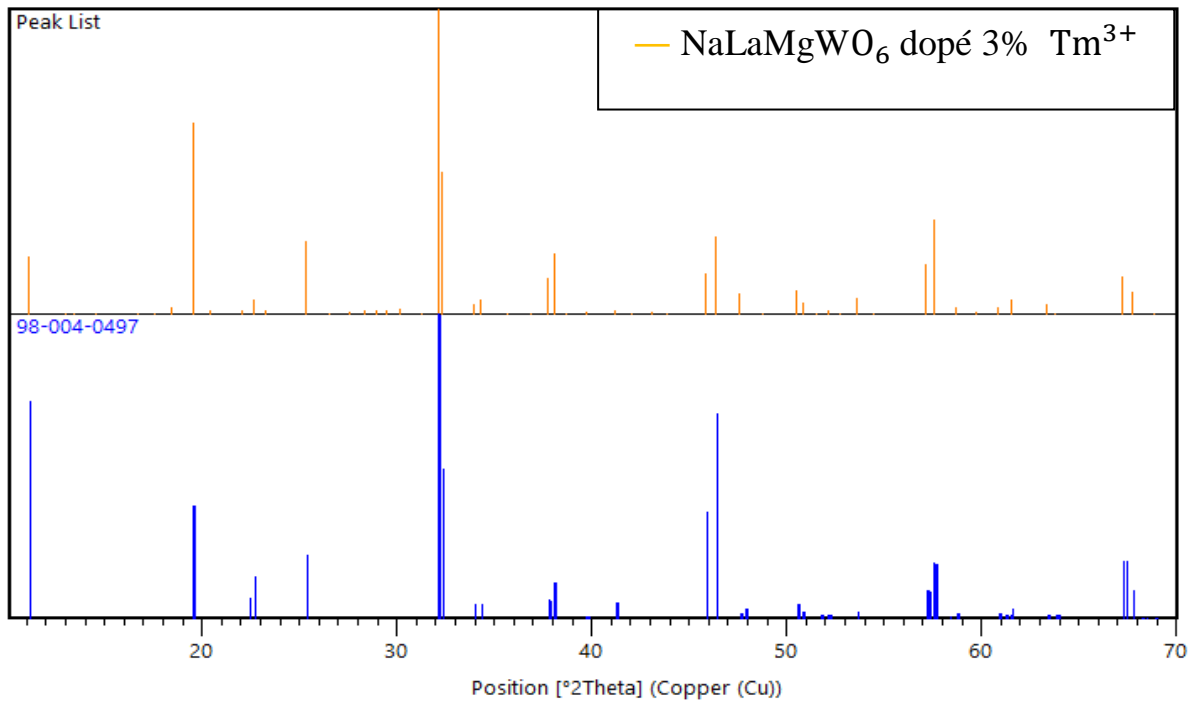
**Figure III-4 :** Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO<sub>6</sub> dopé 0,2% Tm<sup>3+</sup> est comparé avec la fiche 98-009-1464.



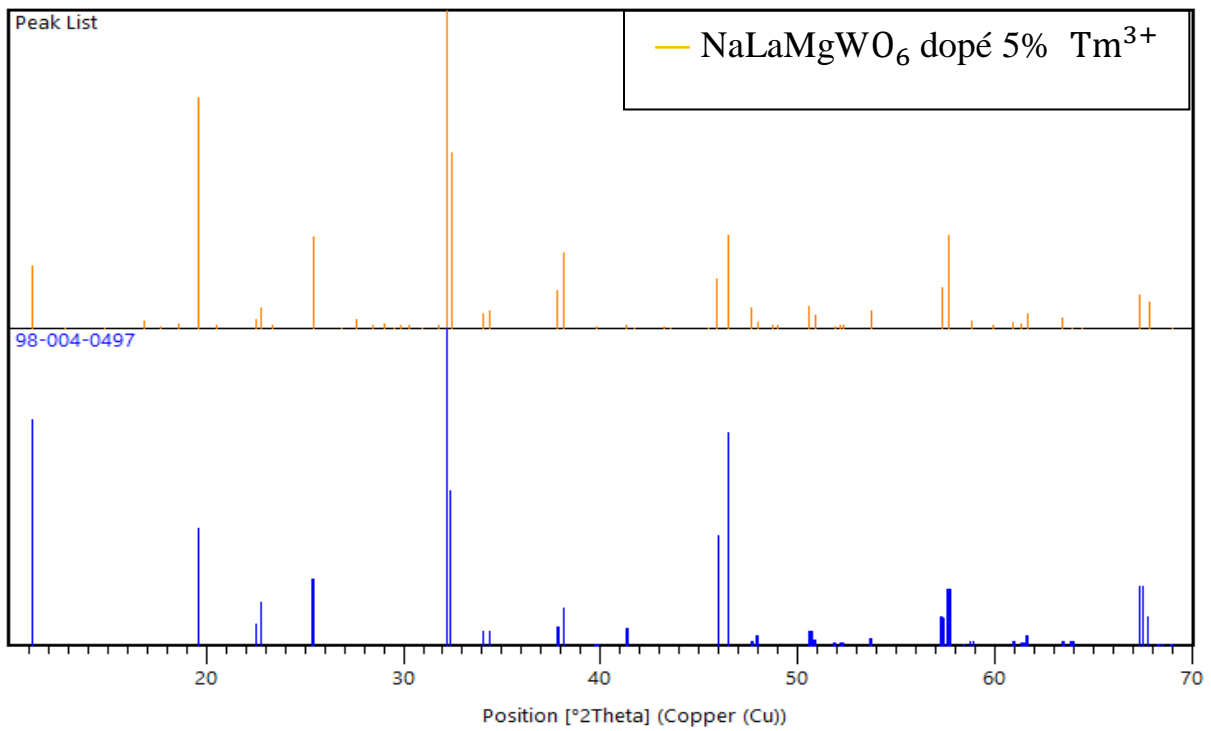
**Figure III-5 :** Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO<sub>6</sub> dopé 1% Tm<sup>3+</sup> est comparé avec la fiche 98-004-0497.



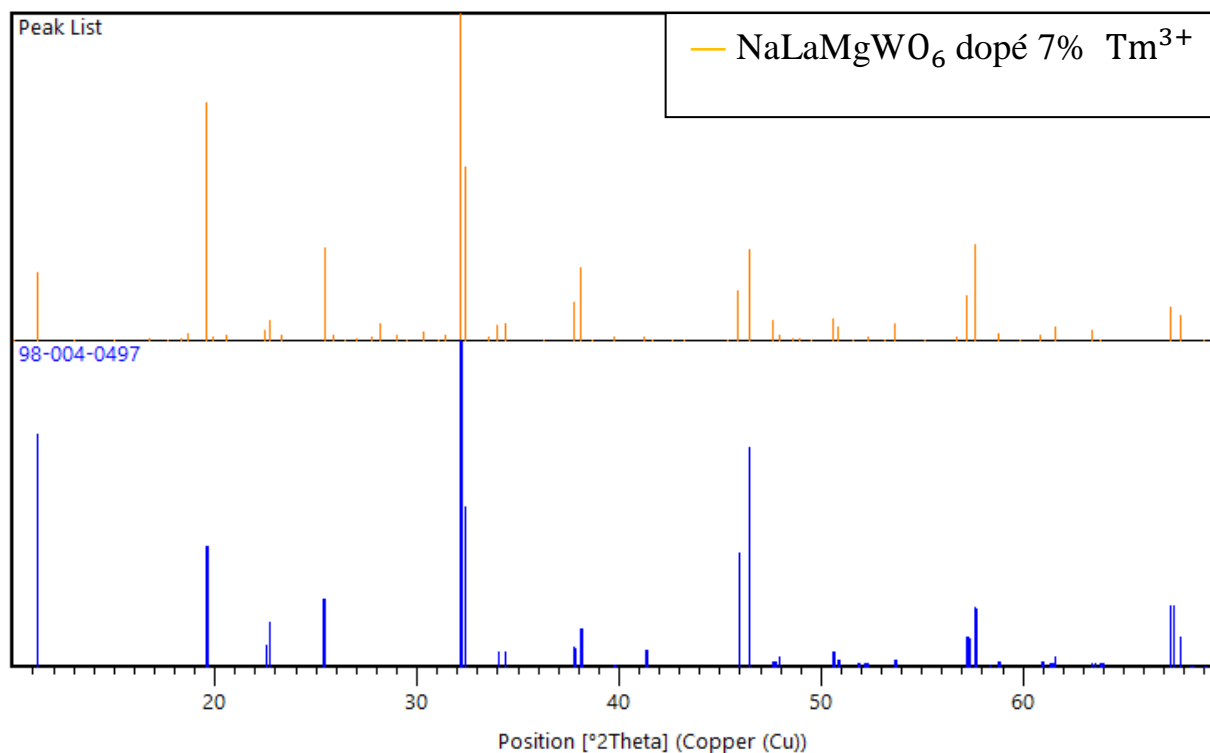
### Chapitre III: Résultats et discussions



**Figure III-6 :** Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO<sub>6</sub> dopé 3% Tm<sup>3+</sup> est comparé avec la fiche 98-004-0497.



**Figure III-7 :** Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO<sub>6</sub> dopé 5% Tm<sup>3+</sup> est comparé avec la fiche 98-004-0497.



**Figure III-8 :** Diffractogramme des rayons X de composé NaLaMgWO<sub>6</sub> dopé 7% Tm<sup>3+</sup> est comparé avec la fiche 98-004-0497.

Par comparaison avec un fichier de références du programme High Score Plus ont confirmé que le système cristallin est monoclinique, groupe d'espace est P2/m, le nombre de groupe d'espace 11, paramètres de maille sont  $a = 5,5240 \text{ \AA}$  ;  $b = 5,5250 \text{ \AA}$  ;  $c = 7,8940 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 90,1600^\circ$ .

Le tableau suivant présente le nom, la forme chimique, et les Paramètres cristallographiques de ce composé (tableau III-1) :

### Chapitre III: Résultats et discussions

**Tableau III-1 :** nom et la Forme chimique et les Paramètres cristallographiques donner par la fiche 98-004-0497 [79].

|                           |   |
|---------------------------|---|
| Nom de composé            | Sodium Lanthanum Manganese Tungsten Oxide               |
| Forme chimique            | $\text{La}_1\text{Mg}_1\text{Na}_1\text{O}_6\text{W}_1$ |
| système cristallin        | Monoclinique  |
| groupe d'espace           | P2/m  |
| nombre de groupe d'espace | 11  |
| a                         | 5,5240 (Å)  |
| b                         | 5,5250 (Å)  |
| c                         | 7,8940 (Å)  |
| Alpha                     | 90,0000 (°)   |
| Beta                      | 90,1600 (°)   |
| Gamma                     | 90,0000 (°)   |
| La densité calculée       | 6,42 (g/cm <sup>3</sup> )                               |
| Densité mesurée           | 6,46(g/cm <sup>3</sup> )                                |
| Volume de cellule         | 240,92 (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )               |
| Z                         | 2,00  |
| RIR                       | 3,78  |

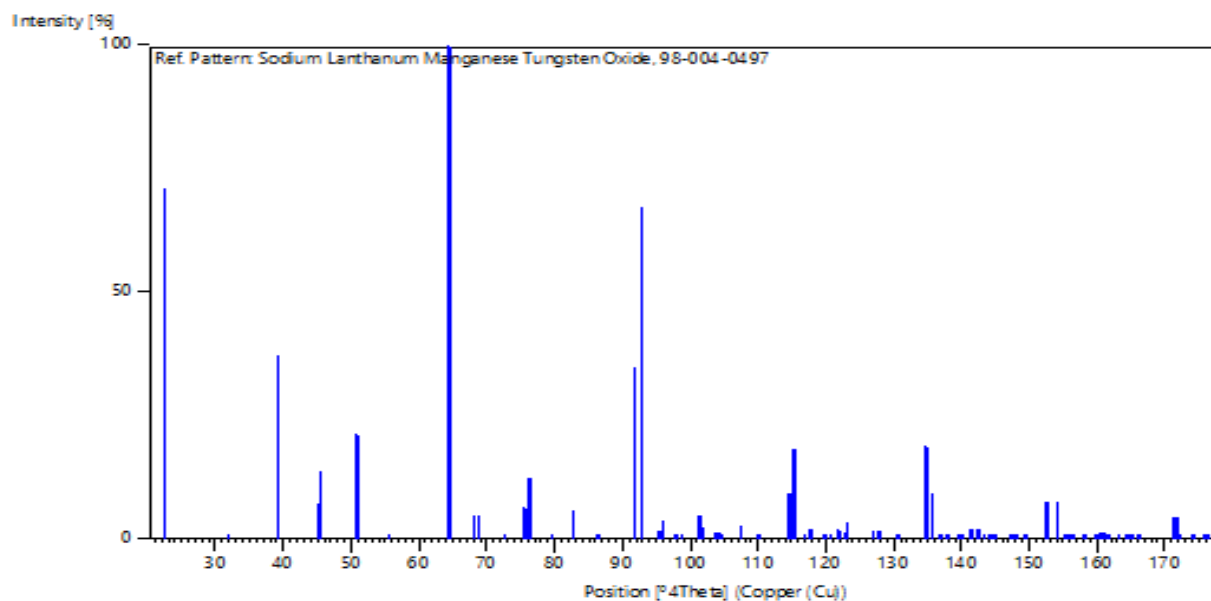
## Chapitre III: Résultats et discussions

Le tableau suivant présent les 30 premier pic de spectre de diffraction des rayon X

(tableau III-2) :

**Tableau III-2** : liste des pics donnés par le fichier de références [79].

| No. | h | k | l  | d (Å)   | 2θ(°)  | I (%) |
|-----|---|---|----|---------|--------|-------|
| 1   | 0 | 0 | 1  | 7,89397 | 11,200 | 71,1  |
| 2   | 1 | 0 | 0  | 5,52398 | 16,032 | 0,0   |
| 3   | 1 | 0 | -1 | 4,53185 | 19,573 | 37,3  |
| 4   | 0 | 1 | -1 | 4,52647 | 19,596 | 37,2  |
| 5   | 1 | 0 | 1  | 4,51998 | 19,625 | 37,0  |
| 6   | 0 | 0 | 2  | 3,94698 | 22,508 | 7,1   |
| 7   | 1 | 1 | 0  | 3,90640 | 22,745 | 13,9  |
| 8   | 1 | 1 | -1 | 3,50392 | 25,399 | 21,2  |
| 9   | 1 | 1 | 1  | 3,49842 | 25,440 | 21,1  |
| 10  | 1 | 0 | -2 | 3,21569 | 27,719 | 0,0   |
| 11  | 0 | 1 | -2 | 3,21164 | 27,755 | 0,0   |
| 12  | 1 | 0 | 2  | 3,20721 | 27,794 | 0,0   |
| 13  | 1 | 1 | -2 | 2,77923 | 32,182 | 100,0 |
| 14  | 1 | 1 | 2  | 2,77374 | 32,247 | 99,5  |
| 15  | 0 | 2 | 0  | 2,76250 | 32,382 | 49,2  |
| 16  | 2 | 0 | 0  | 2,76199 | 32,388 | 49,2  |
| 17  | 0 | 0 | 3  | 2,63132 | 34,044 | 4,9   |
| 18  | 2 | 0 | -1 | 2,60929 | 34,341 | 4,8   |
| 19  | 0 | 2 | -1 | 2,60745 | 34,366 | 4,8   |
| 20  | 2 | 0 | 1  | 2,60475 | 34,402 | 4,8   |
| 21  | 2 | 1 | 0  | 2,47049 | 36,336 | 0,0   |
| 22  | 1 | 0 | -3 | 2,37815 | 37,799 | 6,3   |
| 23  | 0 | 1 | 3  | 2,37566 | 37,840 | 6,2   |
| 24  | 1 | 0 | 3  | 2,37300 | 37,884 | 6,2   |
| 25  | 2 | 1 | -1 | 2,35941 | 38,111 | 12,2  |
| 26  | 1 | 2 | -1 | 2,35880 | 38,121 | 12,2  |
| 27  | 1 | 2 | 1  | 2,35712 | 38,149 | 12,2  |
| 28  | 2 | 1 | 1  | 2,35605 | 38,167 | 12,2  |
| 29  | 2 | 0 | -2 | 2,26593 | 39,748 | 0,9   |
| 30  | 0 | 2 | 2  | 2,26323 | 39,797 | 0,9   |



**Figure III-9** : Diffractogramme de rayons X de composé  $\text{NaLaMgWO}_6$  selon la fiche 98-004-0497 [79] .

Pour l'affinement de nos structures cristallines, nous avons utilisé un programme basé sur la méthode de Rietveld : FULLPROF.

### III.2.2 FULLPROF en affinement de Rietveld

FULLPROF travaille avec les coordonnées atomiques réduites, mais on a quand même la possibilité d'imposer des contraintes sur les distances interatomiques et sur les angles de liaisons de la molécule [80]. L'avantage de FULLPROF est la qualité de l'affinement du profil : on peut prendre plus de points de fond continu et sélectionner des fonctions de profil plus complexes.

## Chapitre III: Résultats et discussions

---

L'affinement de Rietveld par FULLPROF permet d'affiner :

- Le facteur d'échelle
- les intensités du fond continu
- Les paramètres de position de raie : le zéro et les paramètres de maille
- Les facteurs d'intensités que sont l'orientation préférentielle et l'agitation thermique
- Les paramètres de profil : U, V, W, puis  $\eta$ , X, et enfin l'asymétrie

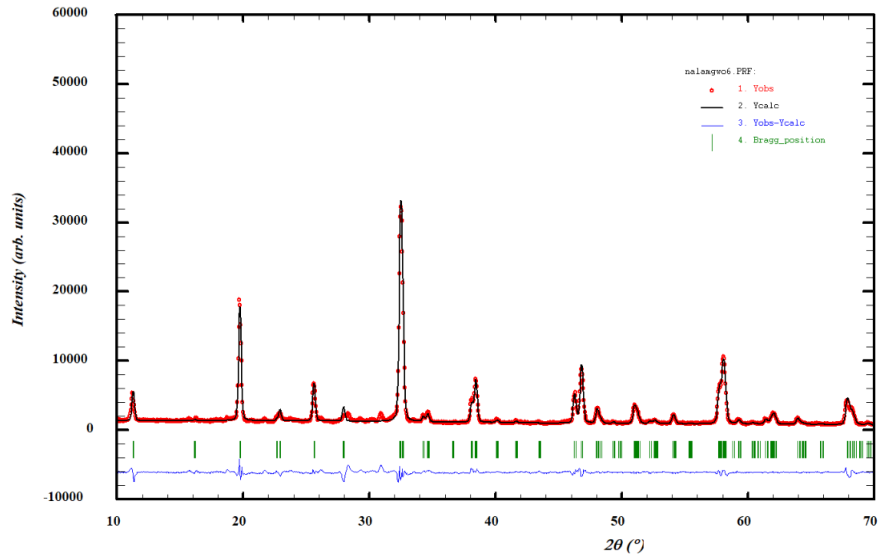
Les progrès de l'affinement structural peuvent être évalués à chaque étape au moyen des facteurs de reliabilité, mais aussi en regardant la figure superposant les diagrammes de poudre expérimental, et calculé, ainsi que la courbe différence entre les deux. Cela peut permettre de voir rapidement les imperfections éventuelles de l'affinement pour pouvoir ensuite essayer de les corriger.

les résultats obtenu par le calcul de FULLPROF en affinement de Rietveld pour le composé  $\text{NaLaMgWO}_6$  sans dopage et avec dopage de thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ) et de différent concentration ( $x = 0.2\%, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%$ ).

Le profil des raies dépend de la résolution expérimentale du diffractomètre et des caractéristiques de la poudre à étudier. Sur les Figures suivantes nous avons représenté les graphes d'affinement :

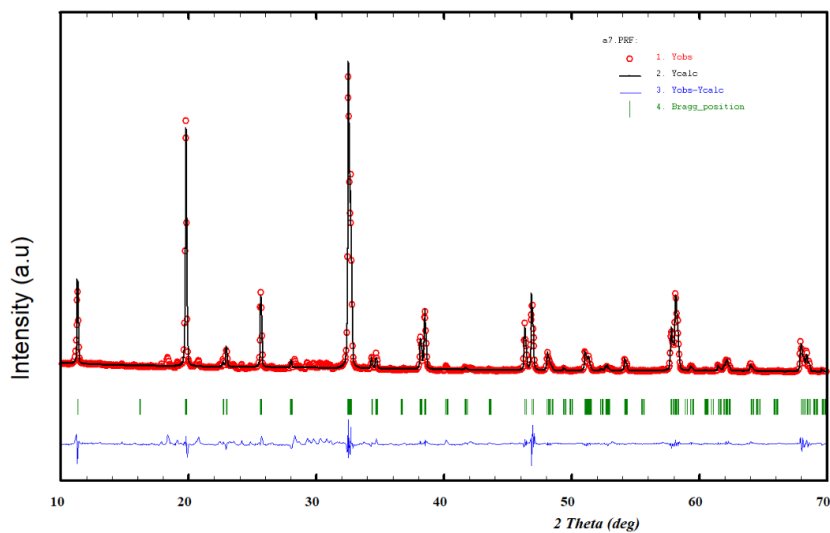
- La courbe en rouge représente le spectre expérimental.
- La courbe en noir représente le spectre calculé.
- La ligne bleue située dans la partie inférieure du graphique représente la différence entre les intensités mesurée et calculée.
- Les bâtons verts correspondent à la position angulaire des réflexions (positions de Bragg) de la phase.

### ❖ NaLaMgWO<sub>6</sub> sans dopage :

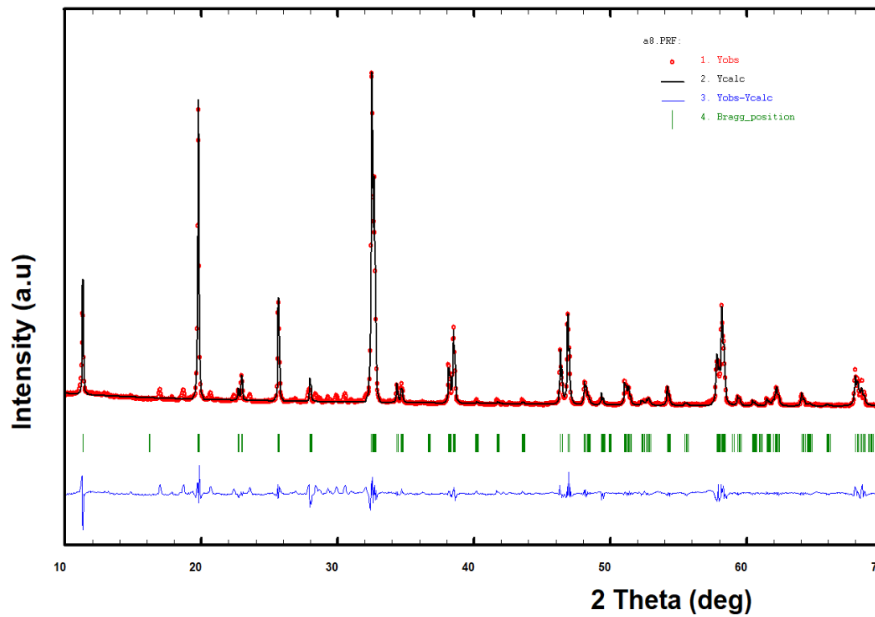


**Figure III-10 :** Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO<sub>6</sub> non dopé et le résultat de l'affinement de Rietveld .

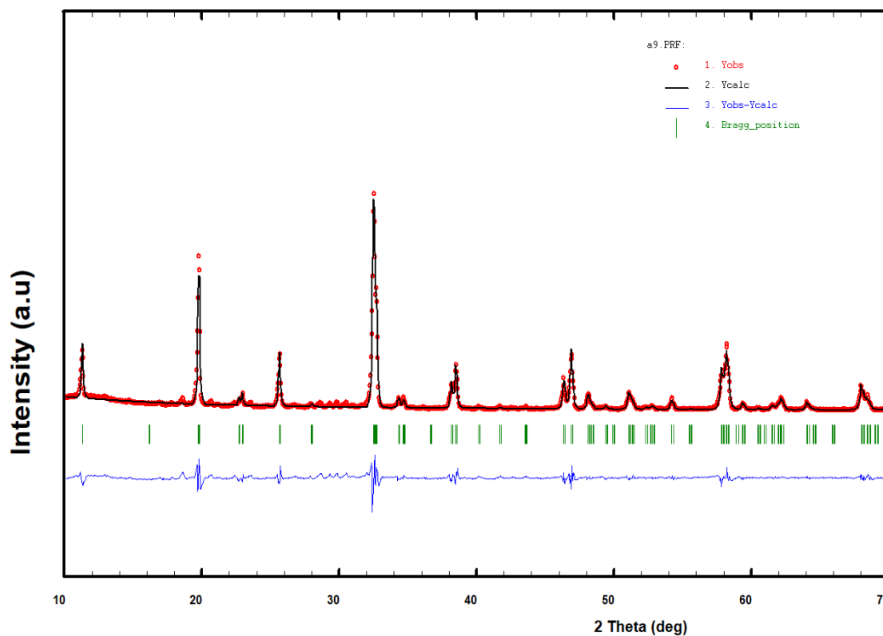
### ❖ NaLaMgWO<sub>6</sub> avec dopage (Tm<sup>3+</sup>):



**Figure III-11 :** Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO<sub>6</sub> dopé 0,2% Tm<sup>3+</sup> et le résultat de l'affinement de Rietveld.

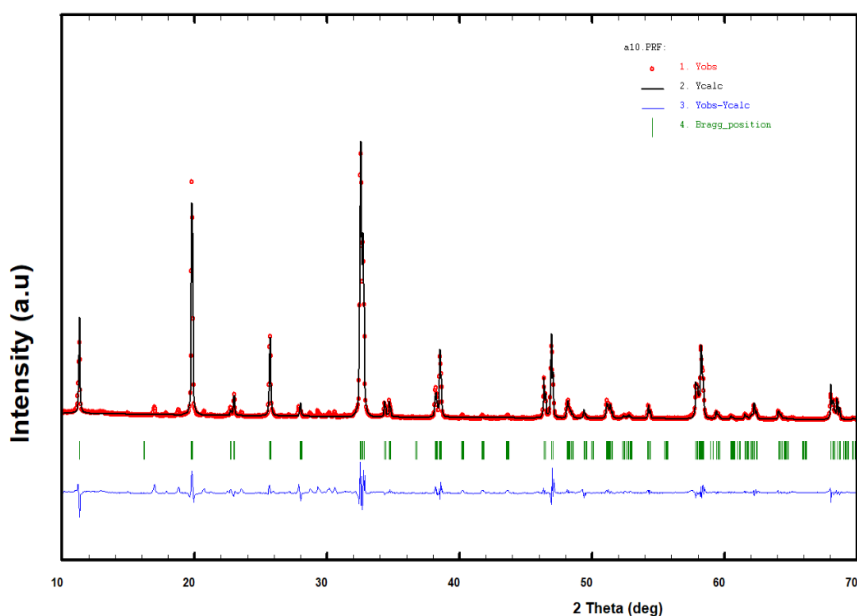


**Figure III-12 :** Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO<sub>6</sub> dopé 1% Tm<sup>3+</sup> et le résultat de l'affinement de Rietveld.

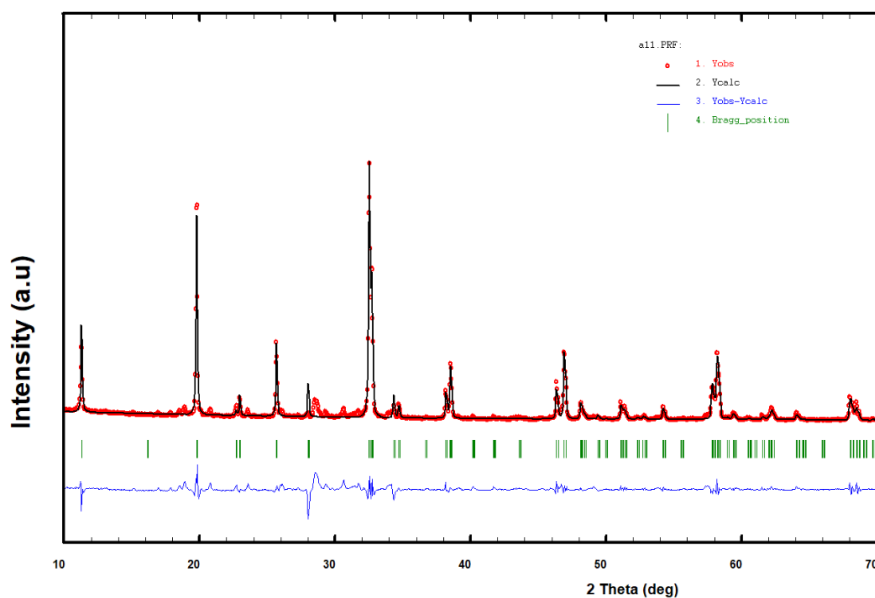


**Figure III-13 :** Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO<sub>6</sub> dopé 3% Tm<sup>3+</sup> et le résultat de l'affinement de Rietveld.





**Figure III-14** : Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO<sub>6</sub> dopé 5% Tm<sup>3+</sup> et le résultat de l'affinement de Rietveld



**Figure III-15** : Diffractogramme de poudre aux rayons X pour le composé NaLaMgWO<sub>6</sub> dopé 7% Tm<sup>3+</sup> et le résultat de l'affinement de Rietveld

### Chapitre III: Résultats et discussions

Le tableau suivant présent les résultats de l’affinement de Rietveld :

**Tableau III-3** : Les résultats de paramètres de maille et les factures d’accord pour le composé NaLaMgWO<sub>6</sub> Sans dopage et dopé Tm<sup>3+</sup> avec différents concentrations

|                      | Sans dopage | 0.2%Tm <sup>3+</sup> | 1%Tm <sup>3+</sup> | 3%Tm <sup>3+</sup> | 5%Tm <sup>3+</sup> | 7%Tm <sup>3+</sup> |
|----------------------|-------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| a(Å)                 | 5.491106    | 5.475928             | 5.473566           | 5.476300           | 5.473714           | 5.472087           |
| b(Å)                 | 5.482552    | 5.480799             | 5.478809           | 5.478570           | 5.471180           | 5.474741           |
| c(Å)                 | 7.846910    | 7.833672             | 7.830422           | 7.832565           | 7.825913           | 7.831189           |
| α(°)                 | 90.000000   | 90.000000            | 90.000000          | 90.000000          | 90.000000          | 90.000000          |
| β(°)                 | 90.045692   | 90.107971            | 90.139000          | 90.046799          | 90.125969          | 90.053146          |
| γ(°)                 | 90.000000   | 90.000000            | 90.000000          | 90.000000          | 90.000000          | 90.000000          |
| V(Å <sup>3</sup> )   | 236.233     | 235.108              | 234.823            | 234.995            | 234.367            | 234.609            |
| R <sub>B</sub> (%)   | 5.102       | 7.475                | 1.849              | 3.427              | 8.757              | 7.529              |
| R <sub>F</sub> (%)   | 5.703       | 10.49                | 2.849              | 5.118              | 11.84              | 13.65              |
| R <sub>P</sub> (%)   | 16.0        | 20.5                 | 22.4               | 26.6               | 24.5               | 28.5               |
| R <sub>WP</sub> (%)  | 17.4        | 20.0                 | 22.7               | 23.4               | 22.0               | 33.5               |
| R <sub>exp</sub> (%) | 4.34        | 3.75                 | 3.79               | 4.98               | 3.57               | 4.18               |
| χ <sup>2</sup> (%)   | 16.2        | 28.6                 | 36.0               | 22.2               | 37.8               | 64.4               |

D’après les figures (III-10, III-11, III-12, III-13, III-14 et III-15), on voit que. Les intensités observées sont représentées en cercle rouge et Les intensités calculées représentées en traits pleins noir sont quasiment identiques pour le composé NaLaMgWO<sub>6</sub> sans dopage et avec dopage Tm<sup>3+</sup>, parseque Le logiciel Fullprof trace presque les mêmes pics dans le spectre observé. Les bâtons verts correspondent à la position angulaire des réflexions de la phase pure et dopé. Ces positions ont été calculées par la méthode Rietveld à partir des données structurales, qui ont été affinées afin d’obtenir le meilleur accord entre les diagrammes observé et calculé. La ligne bleue située dans la partie inférieure du graphique représente la différence entre les intensités mesurée et calculée. Il donne une représentation visuelle de la qualité de l’affinement.

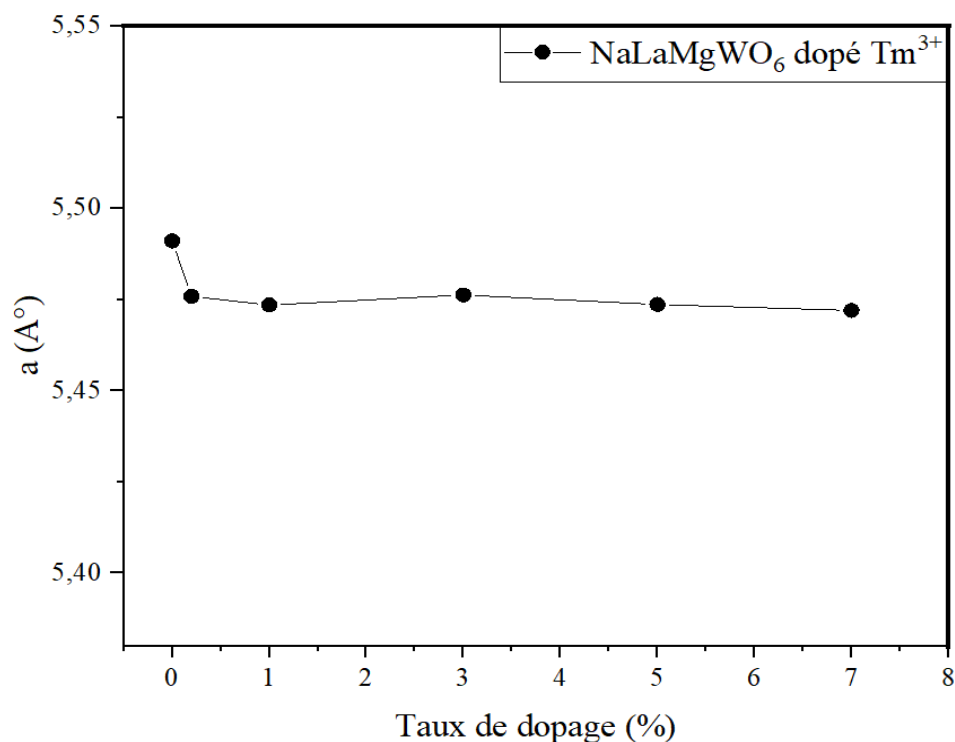
C’est à ce niveau de notre étude que nous avons opté pour le groupe d’espace P2/m pour lequel nous avons pu mener l’affinement structural jusqu’à son terme avec convergence des facteurs de reliabilité Rwp , χ<sup>2</sup> , R<sub>Bragg</sub> et Rp .

L'accord entre les diagrammes observée et calculée, est également représenté par les facteurs de reliabilité qui sont typiquement des facteurs de profil.

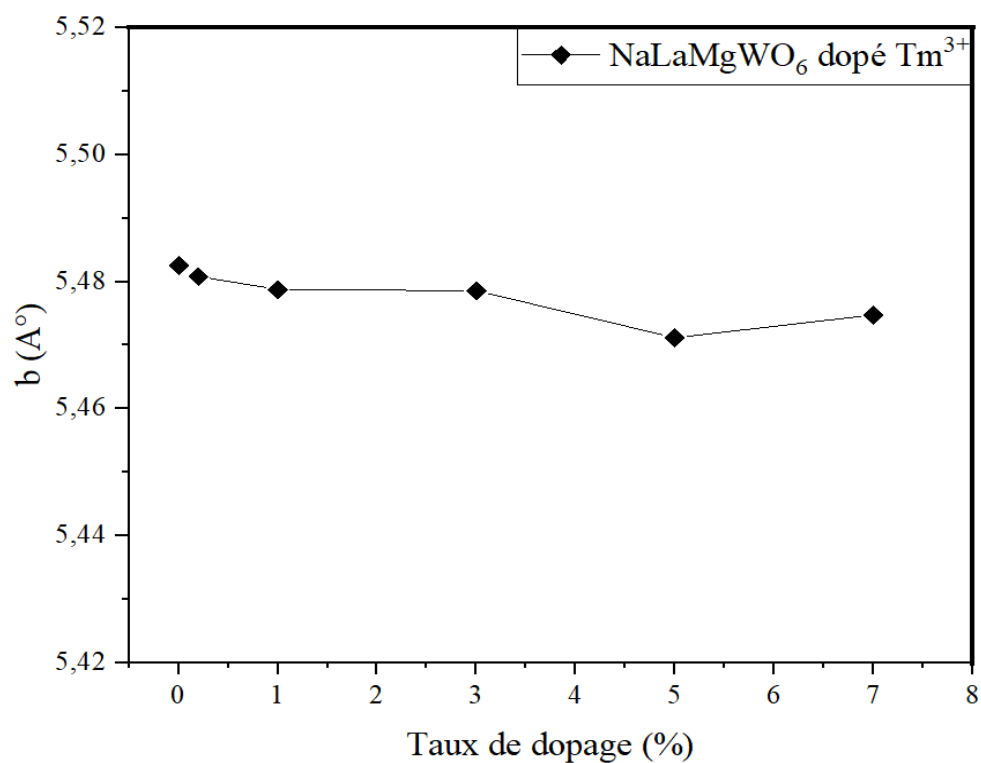
Concernant le tableaux III-3, ils représentent l'ensemble des paramètres de Maille et des facteurs de reliabilité fournis par Le logiciel Fullprof. Nous nous intéressons plus à  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  et  $\chi^2$ . Nous avons des valeurs entre 17% et 65% qui sont acceptables, pour  $R_{wp}$  ne dépassent pas 34%, sinon la valeur de  $\chi^2$  (chi2) est comprise entre 16% et 65%, ces valeurs sont également encourageants. Enfin, on peut dire que le groupe de symétrie de notre composé est P2/m, sachant que la structure est monoclinique, et les paramètres sont :  $a= 5.491106$  (Å) ;  $b= 5.482552$  (Å) ;  $c= 7.846910$ (Å) ;  $\alpha= 90.000000$ (°) ;  $\beta= 90.045692$ (°) ;  $\gamma= 90.000000$ (°).

### III.2.2.1 Evolution des paramètres structuraux

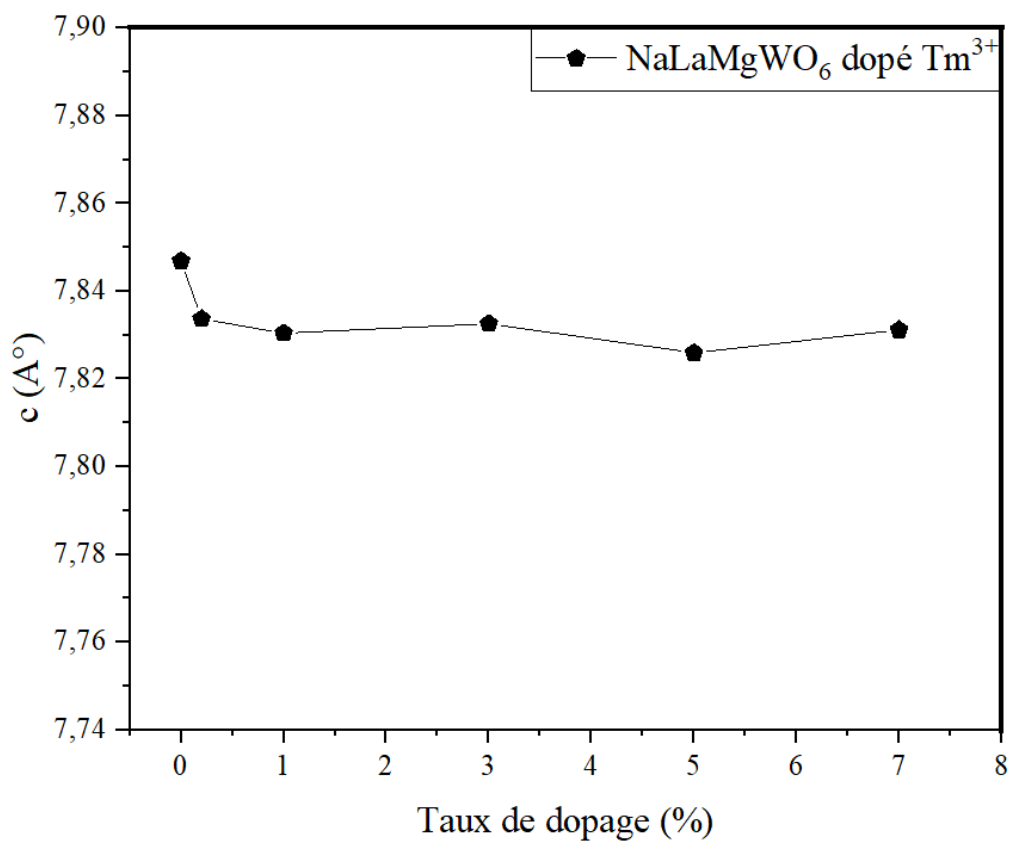
Dans les figures suivantes (III-16, III-17, III-18, III-19 et III-20) on a représenté l'évolution des paramètres de maille, l'angle beta et le volume en fonction des concentrations de dopage en ions thulium ( $Tm^{3+}$ ).



**Figure III-16** : Evolution du paramètre de maille "a" en fonction du dopage.



**Figure III-17 :** Evolution du paramètre de maille "b" en fonction du dopage.



**Figure III-18 :** Evolution du paramètre de maille "c" en fonction du dopage.

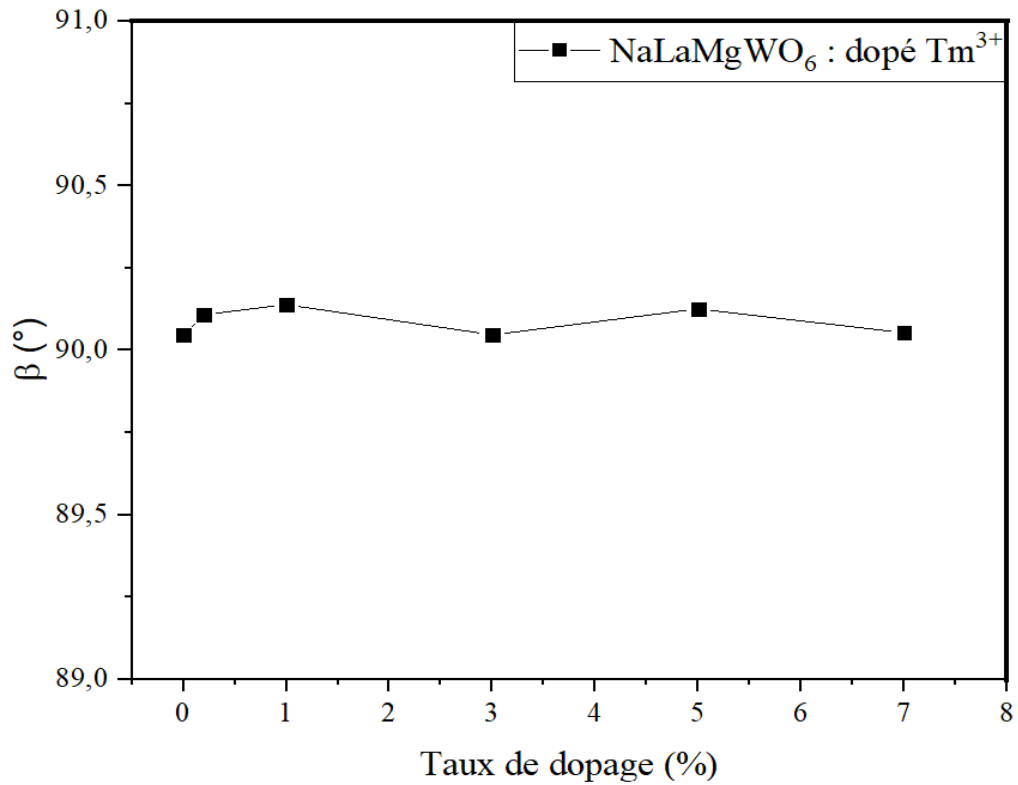


Figure III-19 : Evolution du paramètre de maille " $\beta$ " en fonction du dopage.

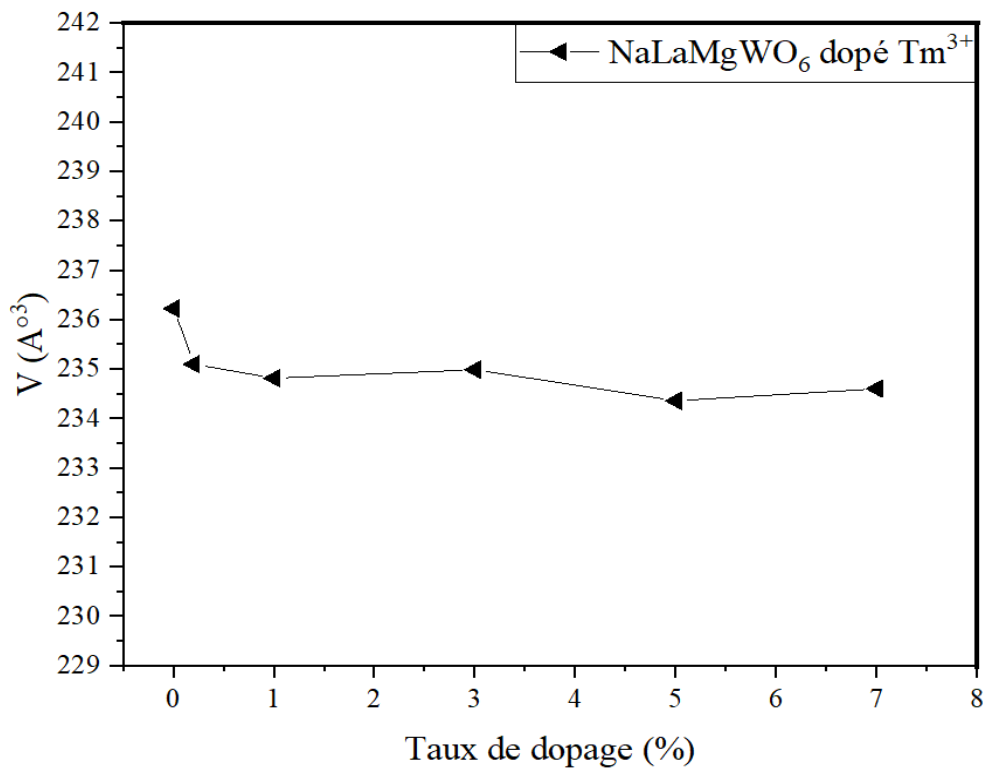


Figure III-20 : Evolution du volume de maille en fonction du dopage.

Nous avons constaté que les paramètres de maille a, b et c et le volume diminuent en fonction de l'augmentation de dopage pour  $\text{NaLaMgWO}_6$  dopé  $\text{Tm}^{3+}$  car le rayon ionique de  $\text{Tm}^{3+}$  ( $R_{\text{Tm}^{3+}} = 0.994 \text{ \AA}$ ) est plus petite au rayon ionique de  $\text{La}^{3+}$  ( $R_{\text{La}^{3+}} = 1.16 \text{ \AA}$ ).

### III.2.3 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) et analyse EDS

#### III.2.3.1 Morphologique des poudres

La morphologie des composés obtenue par le microscope électronique à balayage en fonction de l'agrandissement permet de déterminer la taille et la forme des grains. Nous avons remarqué que lorsqu'on augmente la magnification, le contour des grains devient clair et remarquable donc nous a permis d'évaluer la dimension (taille) et la forme de chaque composé.

##### III.2.3.1.1 Les composés $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$ ( $x = 0, 0.002, 0.05$ )

La Figure III-21 représente Les morphologies par MEB des oxydes de  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0, 0.002, 0.05$ ) indiquent clairement que les grains d'échantillons ont une forme presque sphérique bien claire et régulière avec des tailles différentes (251,9 nm - 1,147  $\mu\text{m}$ ). Donc on a conclu que ces conditions de température et de temps ont permis de réaliser la synthèse des trois phases  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0, 0.002, 0.05$ ).

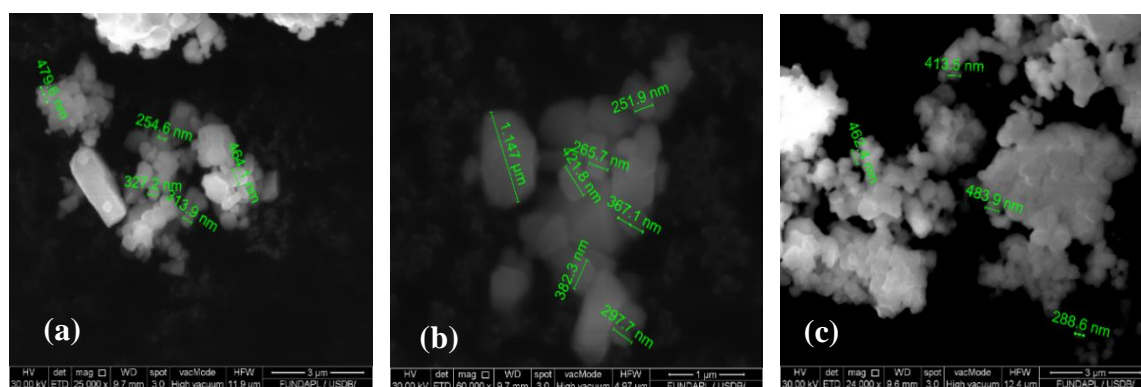


Figure III-21 : Morphologie par MEB des composés  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0, 0.002, 0.05$ ).

### III.2.3.2 Analyse par Spectroscopie à énergie dispersive (EDS)

Nous avons analysé l'ensemble de nos composés par la Spectroscopie à énergie dispersive qui permet de connaître quantitativement les fractions en poids des constituants des chaque phase. Les résultats obtenus au moyen de EDS sont représentés par des spectres d'intensités en fonction de canaux d'énergie Figure (III-22, III-23 et III-24). Les tableaux suivants représentent les pourcentages molaire 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.2.3.2.1 Composé $\text{NaLaMgWO}_6$

Nous avons représenté le spectre EDS et tableau de composition chimique en pourcentage massique du composé  $\text{NaLaMgWO}_6$ .

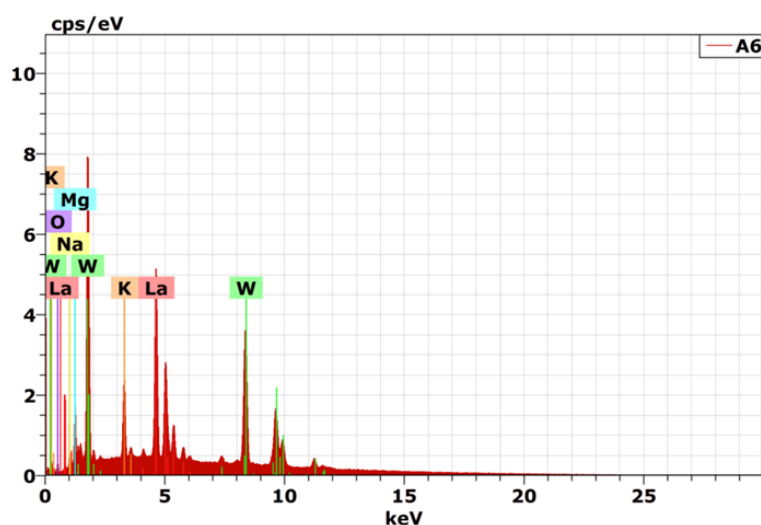


Figure III-22 : Spectre EDS du composé  $\text{NaLaMgWO}_6$ .

### Chapitre III: Résultats et discussions

**Tableau III-4 :** Composition élémentaires en pourcentage massique.

Spectrum: A6

| Element       | Series   | Net un. | C norm. | C Atom. | Error (3 Sigma) |      |
|---------------|----------|---------|---------|---------|-----------------|------|
|               |          | [wt.%]  | [wt.%]  | [at.%]  | [wt.%]          |      |
| lanthane      | L-series | 134154  | 29.30   | 33.49   | 24.34           | 2.43 |
| tungstène     | L-series | 125919  | 47.72   | 54.55   | 29.95           | 3.58 |
| sodium        | K-series | 2357    | 1.13    | 1.29    | 5.66            | 0.33 |
| oxygène       | K-series | 982     | 1.27    | 1.46    | 9.20            | 0.95 |
| magnésium     | K-series | 11486   | 3.92    | 4.48    | 18.62           | 0.78 |
| potassium     | K-series | 26924   | 4.14    | 4.73    | 12.22           | 0.47 |
| <b>Total:</b> |          |         | 87.48   | 100.00  | 100.00          |      |

**Tableau III-5 :** les éléments du composé NaLaMgWO<sub>6</sub> en pourcentage massique.

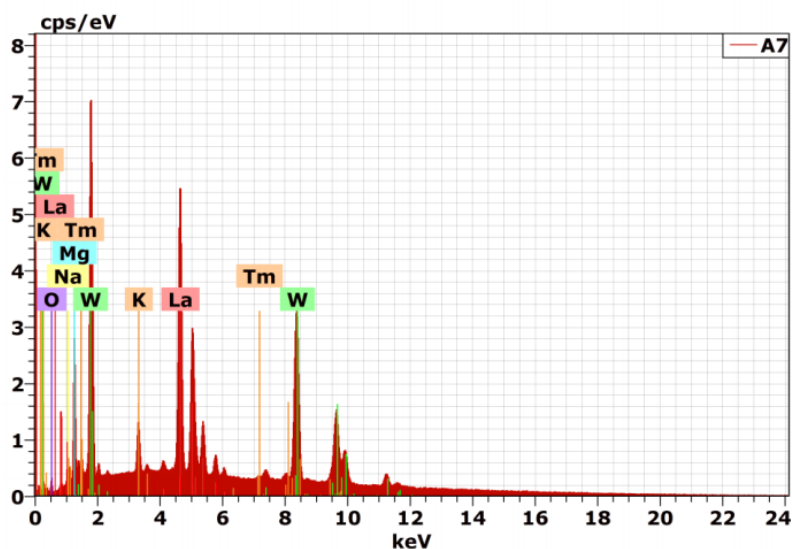
| Elément      | W (%) |
|--------------|-------|
| <b>Na</b>    | 4,93  |
| <b>La</b>    | 29,80 |
| <b>Mg</b>    | 5,21  |
| <b>W</b>     | 39,45 |
| <b>O</b>     | 20,59 |
| <b>Total</b> | 99,98 |

D'après la Figure III-24 on a remarqué que tous les éléments du composé sont existés, la présence de potassium (K) dans notre spectre en raison de contamination du composé. Le pourcentage massique calculé et expérimentale sont presque les mêmes, ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique NaLaMgWO<sub>6</sub>.



### III.2.3.2.2 Composé $\text{NaLa}_{0,998}\text{Tm}_{0,002}\text{MgWO}_6$

Nous avons représenté le spectre EDS et tableau de composition chimique en pourcentage massique du composé  $\text{NaLa}_{0,998}\text{Tm}_{0,002}\text{MgWO}_6$ .



**Figure III-23 :** Spectre EDS du composé  $\text{NaLa}_{0,998}\text{Tm}_{0,002}\text{MgWO}_6$ .

**Tableau III-6 :** Composition élémentaires en pourcentage massique.

Spectrum: A7

| Element   | Series   | Net un. | C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error (3 Sigma) [wt.%] |
|-----------|----------|---------|----------|----------------|----------------|------------------------|
| oxygène   | K-series | 1102    | 1.35     | 1.50           | 8.59           | 0.97                   |
| sodium    | K-series | 3521    | 1.67     | 1.85           | 7.37           | 0.45                   |
| magnésium | K-series | 21167   | 7.24     | 8.05           | 30.31          | 1.35                   |
| potassium | K-series | 12893   | 1.94     | 2.16           | 5.06           | 0.26                   |
| lanthane  | L-series | 150212  | 31.30    | 34.79          | 22.92          | 2.59                   |
| tungstène | L-series | 120642  | 45.54    | 50.61          | 25.19          | 3.42                   |
| thulium   | L-series | 3079    | 0.93     | 1.03           | 0.56           | 0.16                   |
| Total:    |          |         | 89.97    | 100.00         | 100.00         |                        |

### Chapitre III: Résultats et discussions

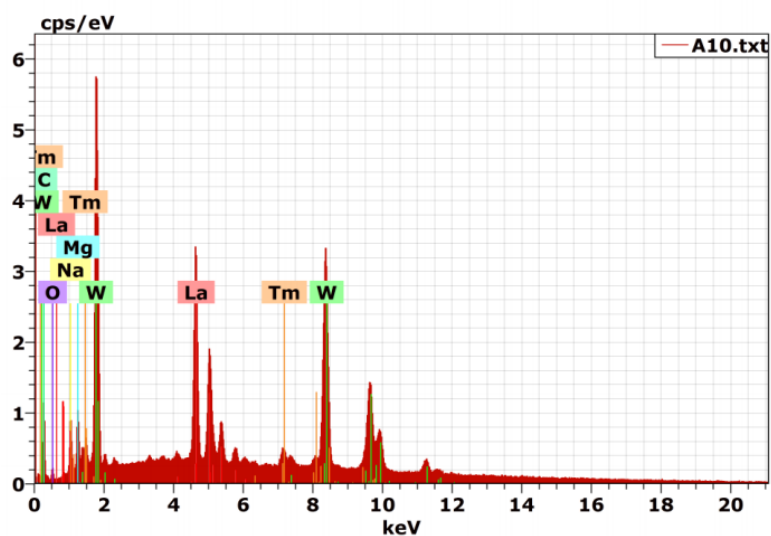
**Tableau III-7** : les éléments du composé  $\text{NaLa}_{0,998}\text{Tm}_{0,002}\text{MgWO}_6$  en pourcentage massique.

| <b>Elément</b> | <b>W (%)</b> |
|----------------|--------------|
| <b>Na</b>      | 4,93         |
| <b>La</b>      | 29,74        |
| <b>Mg</b>      | 5,21         |
| <b>W</b>       | 39,45        |
| <b>O</b>       | 20,59        |
| <b>Tm</b>      | 0,07         |
| <b>Total</b>   | 99,99        |

D'après la Figure III-25 on a remarqué que tous les éléments du composé sont existés, la présence de potassium (K) dans notre spectre en raison de contamination du composé. Le pourcentage massique calculé et expérimentale sont presque les mêmes, ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique  $\text{NaLa}_{0,998}\text{Tm}_{0,002}\text{MgWO}_6$ .

### III.2.3.2.3 Composé $\text{NaLa}_{0,95}\text{Tm}_{0,05}\text{MgWO}_6$

Nous avons représenté le spectre EDS et tableau de composition chimique en pourcentage massique du composé  $\text{NaLa}_{0,95}\text{Tm}_{0,05}\text{MgWO}_6$ .



**Figure III-24 :** Spectre EDS du composé  $\text{NaLa}_{0,95}\text{Tm}_{0,05}\text{MgWO}_6$ .

**Tableau III-8 :** Composition élémentaires en pourcentage massique.

Spectrum: A10.txt

| Element   | Series   | Net unkn. | C norm. | C Atom. | Error (3 Sigma) |
|-----------|----------|-----------|---------|---------|-----------------|
|           |          | [wt.%]    | [wt.%]  | [at.%]  | [wt.%]          |
| oxygène   | K-series | 649       | 1.47    | 1.52    | 4.37            |
| sodium    | K-series | 3772      | 2.95    | 3.04    | 6.09            |
| magnésium | K-series | 4270      | 2.39    | 2.47    | 4.68            |
| lanthane  | L-series | 58972     | 21.19   | 21.85   | 7.25            |
| tungstène | L-series | 78855     | 49.57   | 51.12   | 12.82           |
| carbone   | K-series | 4469      | 16.14   | 16.64   | 63.87           |
| thulium   | L-series | 6636      | 3.27    | 3.37    | 0.92            |
| Total:    |          | 96.98     | 100.00  | 100.00  |                 |

### Chapitre III: Résultats et discussions

**Tableau III-9** : les éléments du composé  $\text{NaLa}_{0,95}\text{Tm}_{0,05}\text{MgWO}_6$  en pourcentage massique.

| <b>Elément</b> | <b>W (%)</b> |
|----------------|--------------|
| <b>Na</b>      | 4,91         |
| <b>La</b>      | 28,22        |
| <b>Mg</b>      | 5,19         |
| <b>W</b>       | 39,32        |
| <b>O</b>       | 20,53        |
| <b>Tm</b>      | 1,80         |
| <b>Total</b>   | 99,97        |

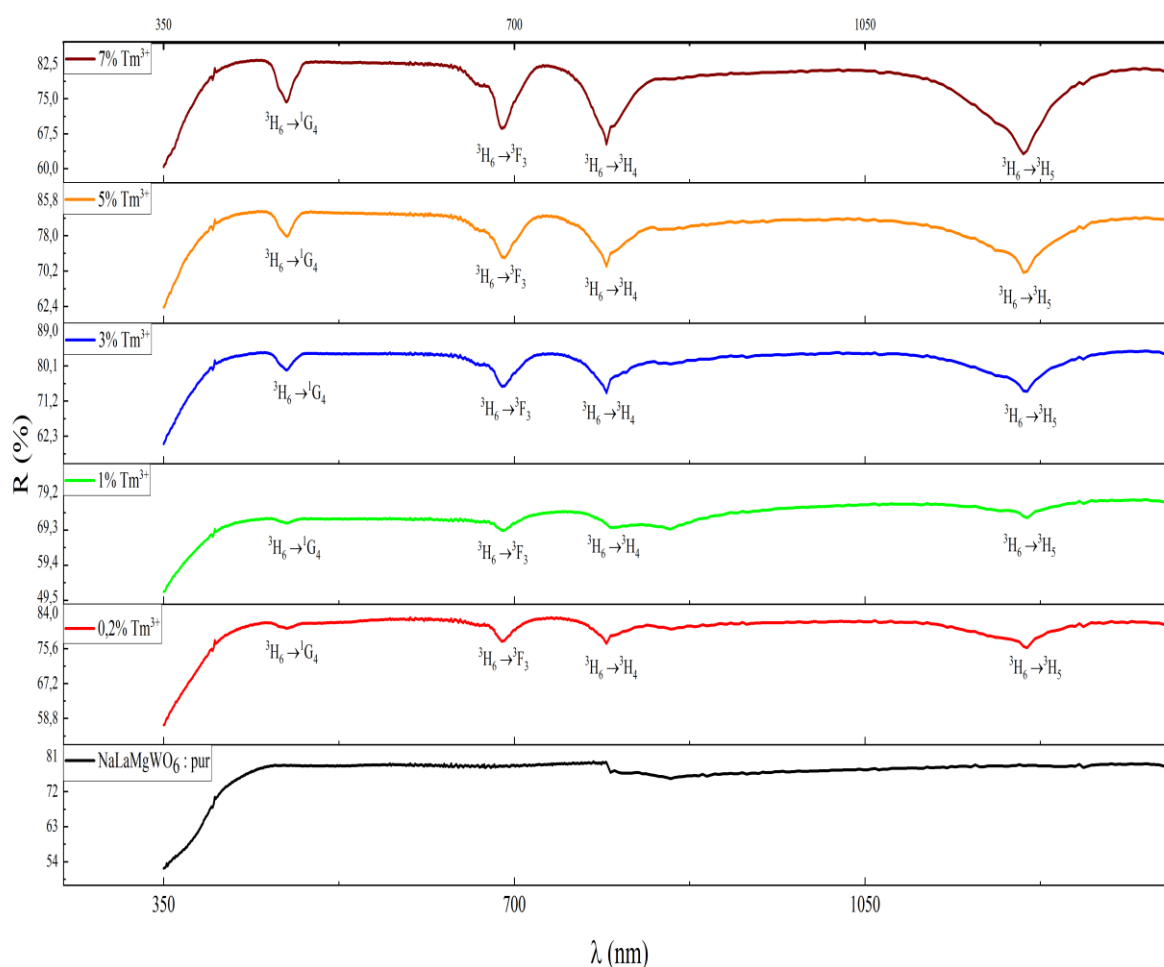
D'après la Figure III-26 on a remarqué que tous les éléments du composé sont existés, la présence de carbone (C) dans notre spectre en raison de contamination du composé. Le pourcentage massique calculé et expérimentale sont presque les mêmes, ce qui confirme le protocole utilisé pour la synthèse de ce matériau permet de former la phase stœchiométrique  $\text{NaLa}_{0,95}\text{Tm}_{0,05}\text{MgWO}_6$ .

### III.2.4 Caractérisation Optique

#### III.2.4.1 Caractérisation par Spectroscopie d'absorption Diffuse

Sur la Figure III-25, nous avons représenté les spectres d'absorption diffuse mesuré à température ambiante entre 350 et 1360 nm, du composé  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ).

Les résultats de la Spectroscopie d'absorption Diffuse de  $\text{NaLa}_{1-x}\text{MgWO}_6 : x\text{Tm}^{3+}$  ( $x = 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) à température ambiante donnent les Spectres d'émission suivants:



**Figure III-25 :** Spectres d'absorption diffuse de  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) directement après l'élaboration.

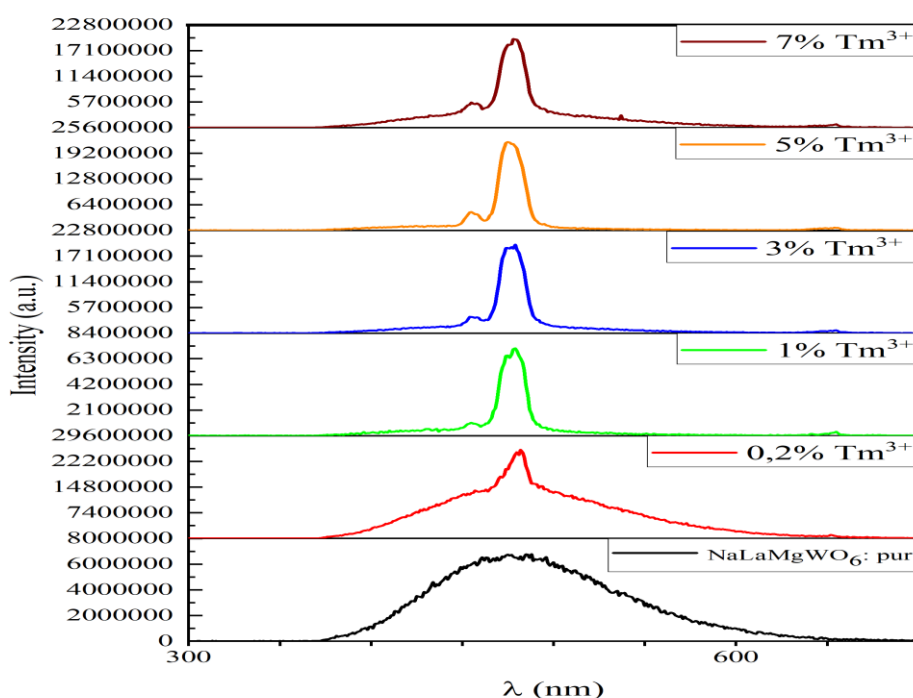
La Figure III-25 représente les spectres d'absorption diffuse de nos échantillons mesurés à température ambiante entre 350 et 1360 nm. Nous avons remarqué que le matériau non dopé n'absorbe pas la lumière, donc ce un matériau devient presque transparent à partir de 350 nm. Les spectres des matériaux dopés présentent quatre pics principaux. La première est située vers 473 nm, et attribuée au transition électronique  $^3H_6 \rightarrow ^1G_2$ , la deuxième est située vers 689 nm, et attribuée au transition électronique  $^3H_6 \rightarrow ^3F_3$ , la troisième est située vers 792 nm, et attribuée au transition électronique  $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$  et enfin le quatrième dont le maximum est à environ 1208 nm est attribué au transition électronique  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ . L'intensité et la largeur de ces bandes augmentent avec l'augmentation de la concentration en ions  $Tm^{3+}$ , on voit clairement les transitions d'absorption à partir du niveau le plus bas de la configuration fondamentale  $4f^2$  ( $^3H_6$ ) de  $Tm^{3+}$  vers les niveaux  $^1G_4$ ,  $^3F_3$ ,  $^3H_4$  et  $^3H_5$  de la même configuration. Au fur et à mesure que la concentration en  $Tm^{3+}$  augmente, ces pics d'absorption deviennent plus intenses.

### III.2.4.2 Caractérisation par la photoluminescence

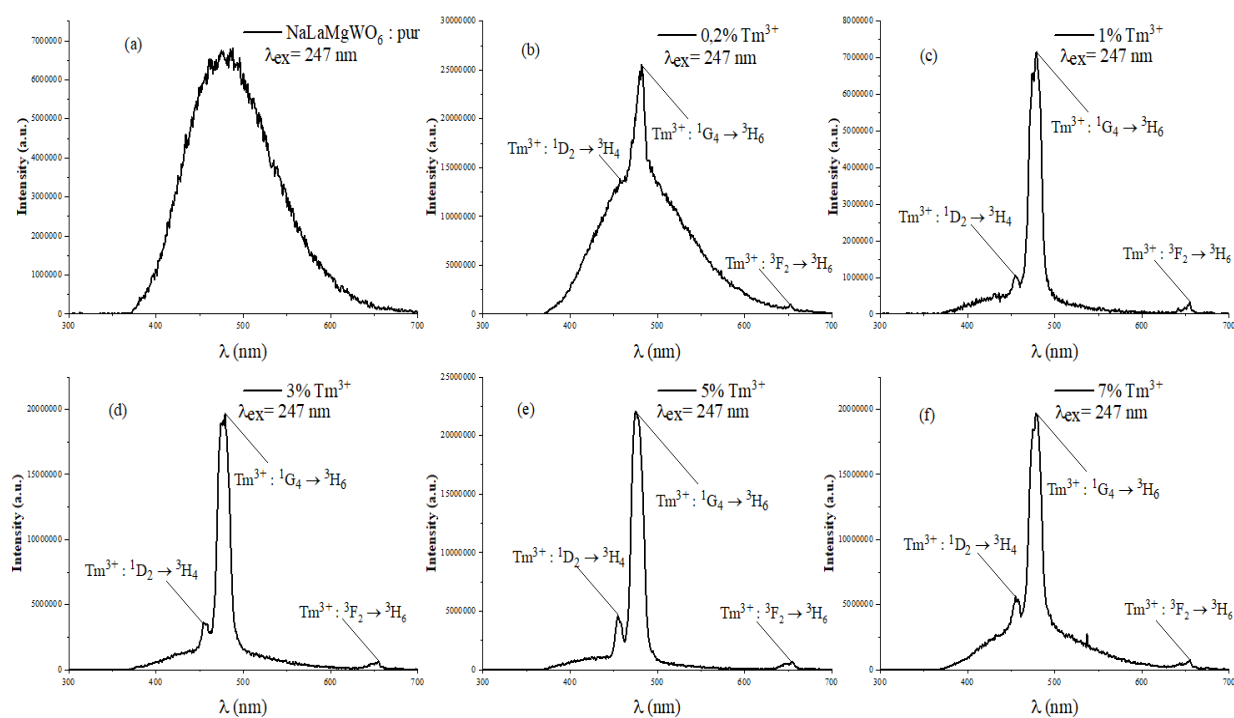
Les spectres d'émission de cet échantillon enregistré à la température ambiante entre 300 et 700 nm est présenté par les Figures III-26, III-27 et III-28, Le matériau non dopé (matériau émetteur) présente une bande d'émission à partir de 373 nm jusqu'à 692nm dont le maximum est à environ 478 nm. Les matériaux dopés avec différentes concentrations d'ions thulium présentent un spectre de trois raies d'émission situées vers 455, 478 et 655 nm, et sont attribuées respectivement aux transitions électroniques  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ,  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  et  $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ . L'émission visible du  $Tm^{3+}$  est issue des trois niveaux  $^1D_2$ ,  $^1G_4$  et  $^3F_2$  vers les niveaux fondamentaux  $^3H_J$ . Toutes les raies sont de faible intensité par rapport à l'émission principale issue de la transition  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  qui se situe dans le bleu à 478 nm, c'est la plus intense. Cette fluorescence d'intensité considérable est importante pour les applications en éclairage et visualisation.

Dans les spectres (b), (c), (d) et (e) on remarque que la bande d'émission du matériau diminue en fonction de l'augmentation de dopage, et on suppose que cela est dû au transfert d'énergie entre le matériau et les ions  $Tm^{3+}$ . On remarque dans le spectre (f) que la bande d'émission du matériau augmente encore une fois, on explique ça par le transfert d'énergie entre les ions  $Tm^{3+}$ .

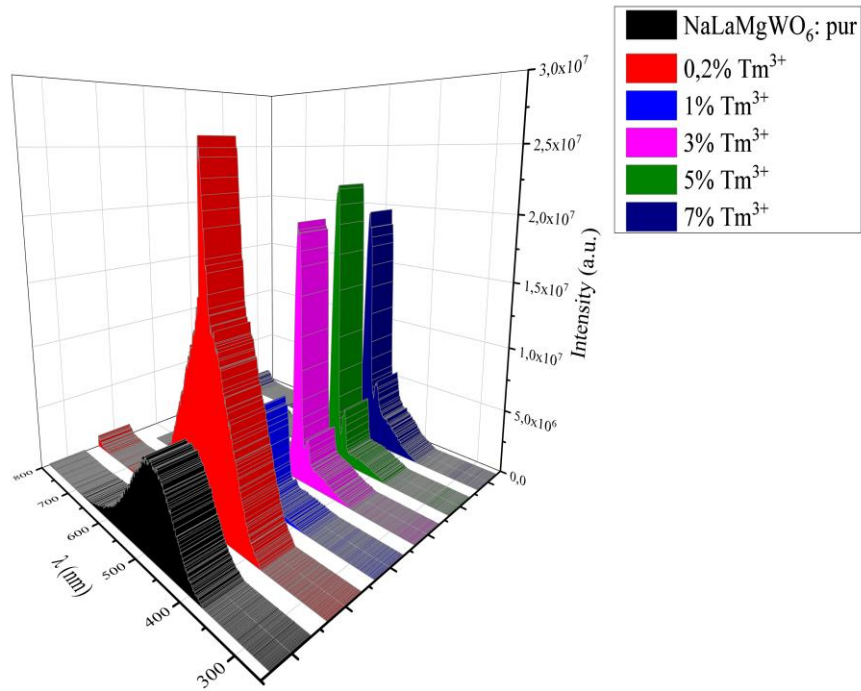
Les résultats de la photoluminescence de  $NaLa_{1-x}MgWO_6 : xTm^{3+}$  ( $x= 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) à température ambiante donnent les Spectres d'émission suivants :



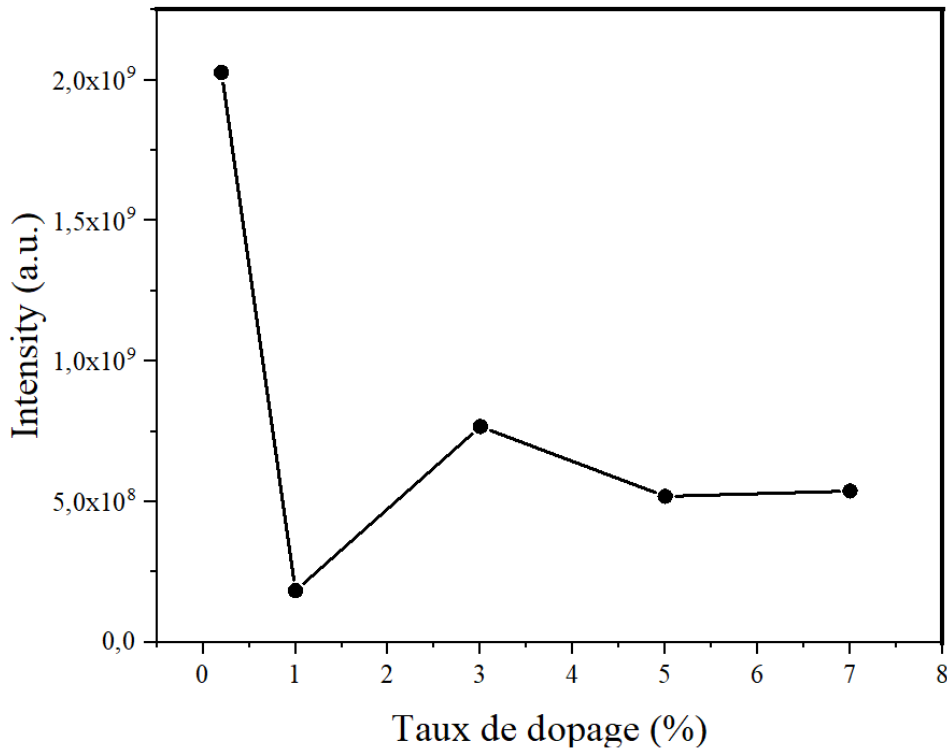
**Figure III-26 :** Spectres d'émission de  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) sous excitation à 247 nm à température ambiante.



**Figure III-27 :** Spectres d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ) de  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) à température ambiante.



**Figure III-28 :** Spectres d'émission de  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) d'une excitation à 247 nm.



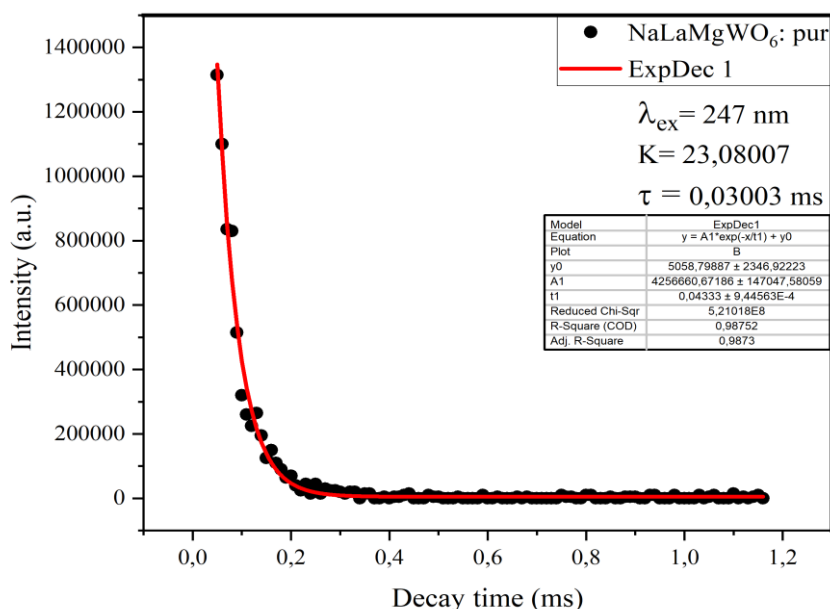
**Figure III-29 :** Evolution ( $\lambda_{em} = 478$  nm) de l'intensité d'émission sur la concentration de dopage  $\text{Tm}^{3+}$  des échantillons  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ).



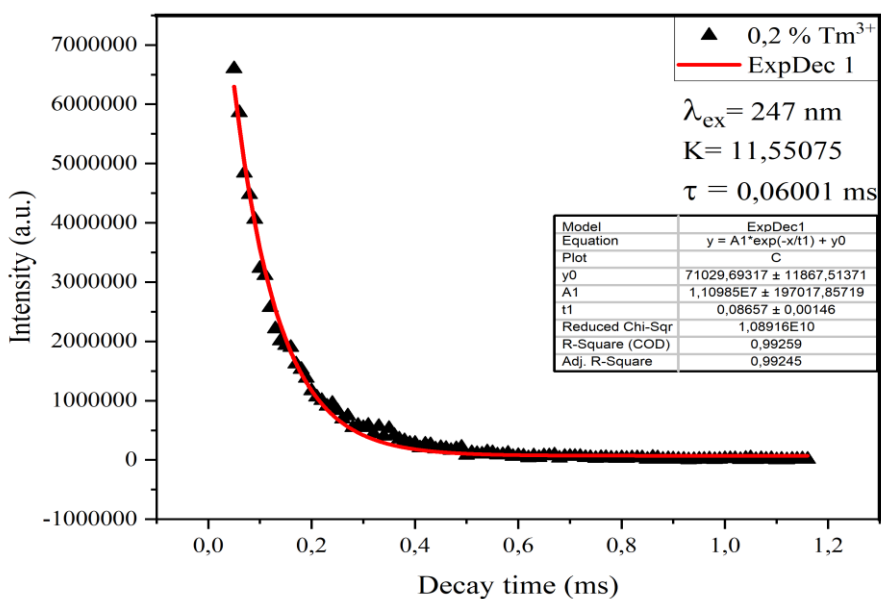
### III.2.4.2.1 Temps de déclin de fluorescence

Les temps de déclin de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 247 \text{ nm}$ ) du matériau  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  est présenté sur les Figures III-30, III-31, III-32, III-33, III-34 et III-35. Les durées de vie calculées sont (0.03003, 0.06001, 0.08166, 0.05327, 0.5215, 0.05259 ms) pour  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ). Tous les échantillons ont des profils de courbe de décroissance similaires, qui peuvent être bien simulés par la fonction exponentielle d'ordre 1. Toutes les courbes sont affinées avec une seule fonction expérimentale  $y = A_1 x e^{-x/t_1} + y_0$  où  $A_1$  est l'intensité d'émission initiale pour  $x=0$ , et  $t_1$  est la durée de vie de désintégration. Les courtes durées de vie ( $t_1$ ) obtenues ( $< 0.9 \text{ ms}$ ) ont également été données dans les Figures (III-30, III-31, III-32, III-33 et III-34, III-35). Cela montre une tendance graduelle à la dimension de la durée de vie avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Tm}^{3+}$ , ce qui peut être attribuée à l'augmentation de l'auto-absorption et du taux non-radiatif des ions  $\text{Tm}^{3+}$  [81].

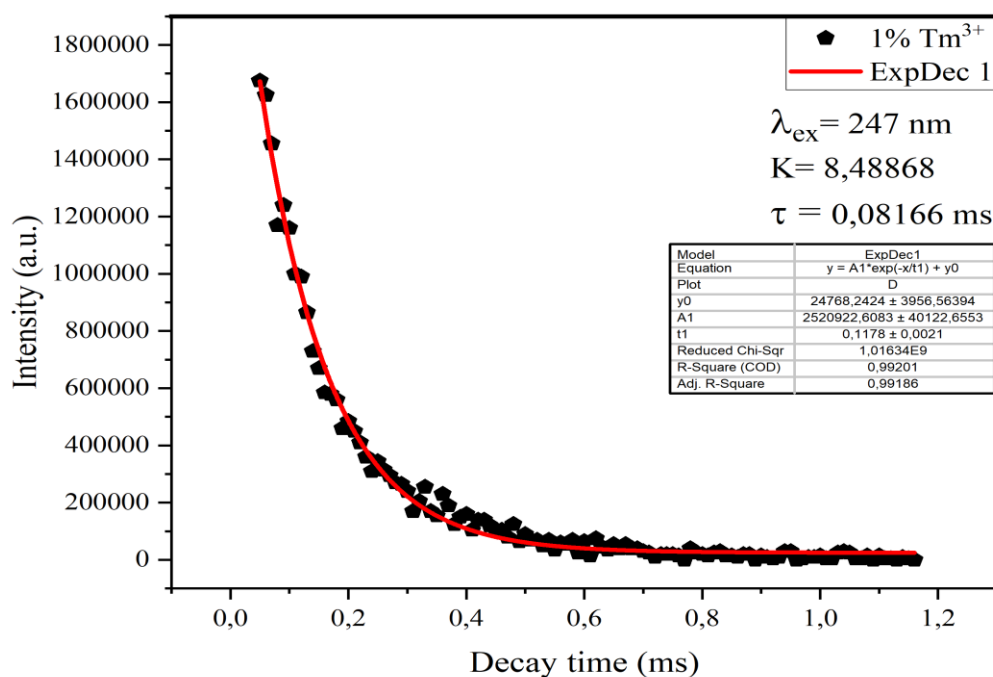
Les résultats de Déclin de fluorescence de  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x = 0, 0.002, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) à température ambiante sont représentées par les Courbes suivants :



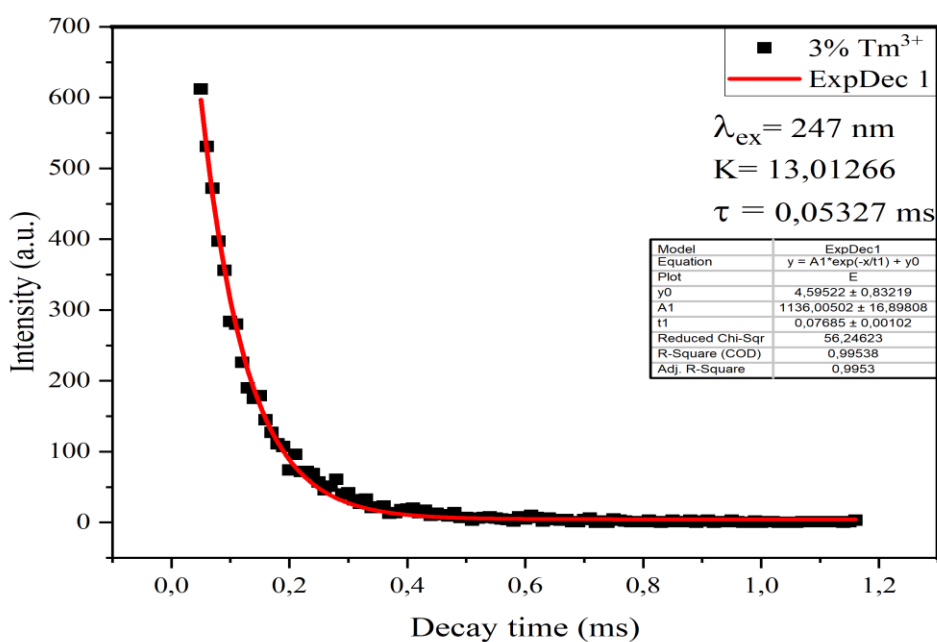
**Figure III-30 :** Temps de déclin de fluorescence de  $\text{NaLaMgWO}_6$  à température ambiante ( $\lambda_{exc} = 247 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 478 \text{ nm}$ ).



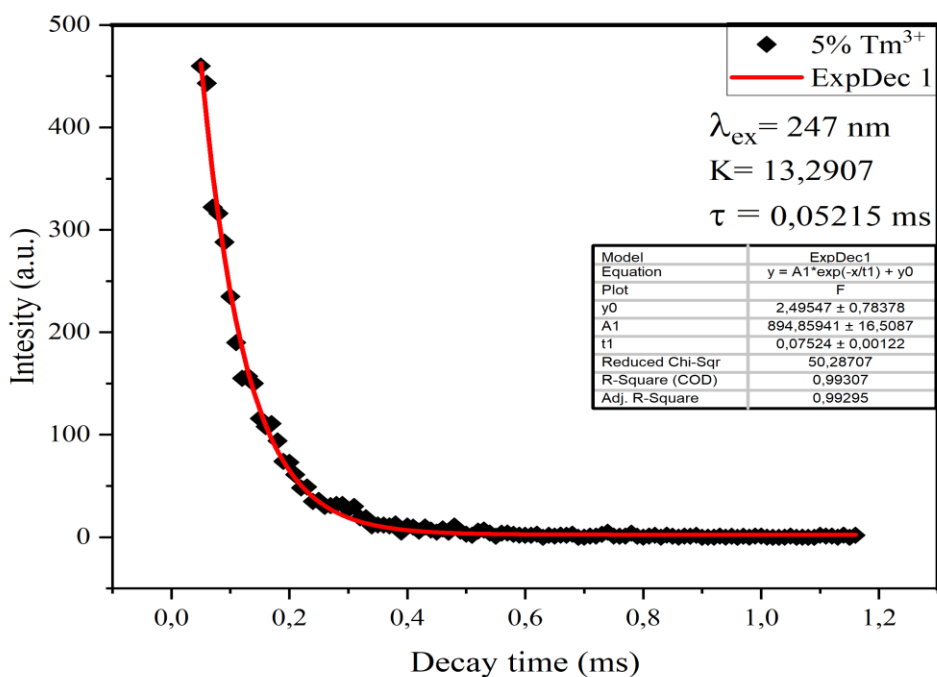
**Figure III-31** : Temps de déclin de fluorescence de  $\text{NaLa}_{0,998}\text{Tm}_{0,002}\text{MgWO}_6$  à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ).



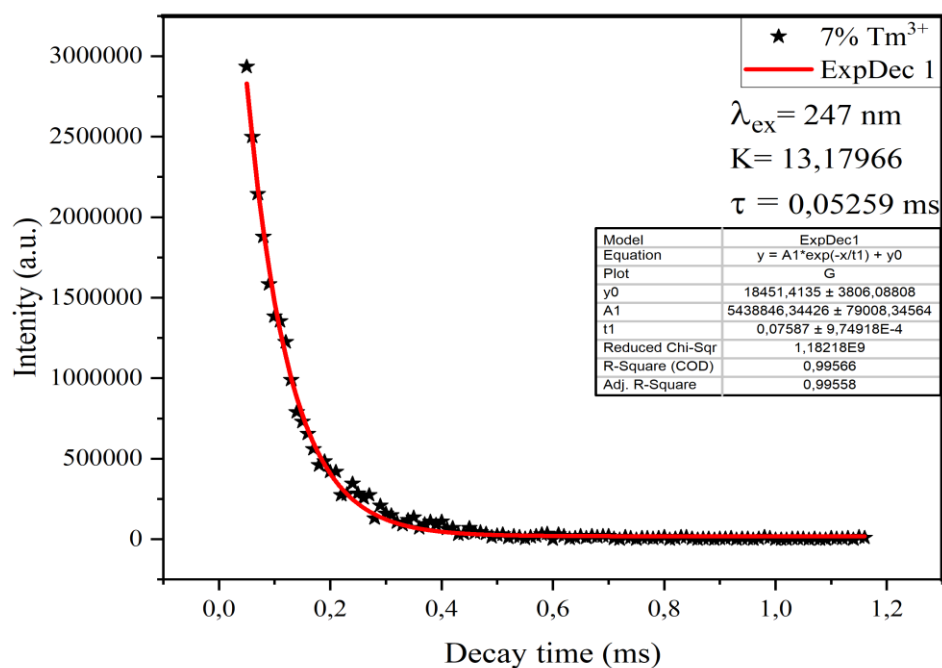
**Figure III-32** : Temps de déclin de fluorescence de  $\text{NaLa}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{MgWO}_6$  à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ).



**Figure III-33 :** Temps de déclin de fluorescence de  $\text{NaLa}_{0,97}\text{Tm}_{0,03}\text{MgWO}_6$  à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ).



**Figure III-34 :** Temps de déclin de fluorescence de  $\text{NaLa}_{0,95}\text{Tm}_{0,05}\text{MgWO}_6$  à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ).



**Figure III-35 :** Temps de déclin de fluorescence de NaLa<sub>0,93</sub>Tm<sub>0,07</sub> MgWO<sub>6</sub> à température ambiante ( $\lambda_{\text{ex}} = 247 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 478 \text{ nm}$ ).

### Conclusion Générale

Dans notre travail, nous avons fait une étude profonde sur les propriétés structurales et optiques de matériaux double pérovskite  $\text{NaLaMgWO}_6$ .

La solution solide étudiée a été élaborée par réaction à l'état solide à haute température pour différentes conditions d'élaboration. Un traitement thermique a été appliqué sur ces composé  $\text{NaLaMgWO}_6$  à température de calcination  $1100^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de chauffage  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  et un temps de maintien 6h.

Six analyses sont utilisées pour l'identification structurale et optique qui sont : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la Spectroscopie à énergie dispersive (EDS), la spectroscopie de l'absorption diffuse et la Spectroscopie de photoluminescence et le temps de Déclin.

La caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX) montre que nos poudres cristallisent dans une phase de type double pérovskite pur.

Nous pouvons déterminer la phase de notre matériau  $\text{NaLaMgWO}_6$  grâce à l'identification de la base de données existante dans le logiciel "HighScore Plus". Le matériau  $\text{NaLaMgWO}_6$  non dopé a une structure monoclinique avec un groupe d'espace de P2/m. Nous avons également identifié les phases de nos matériaux avec différents dopage et confirmé que les composés  $\text{NaLaMgWO}_6$  dopés par l'ion actif terre rare  $\text{Tm}^{3+}$  est de structure monocliniques, avec un groupe d'espace de P2/m.

Afin de confirmer la structure et le groupe d'espace de nos composés, nous utilisons le logiciel "FULLPROF" pour affiner les paramètres de structure. L'affinement est basé sur la méthode de Rietveld. Le logiciel converge vers le groupe d'espace P2/m de  $\text{NaLaMgWO}_6$ . Les facteurs de réalisabilité  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$  et les facteurs d'accord de structure  $R_B$  et  $R_F$  ont été trouvés pour cette amélioration, ce qui est très encourageant et acceptable. On peut dire qu'il a été trouvé que le composé  $\text{NaLaMgWO}_6$  a une structure monocliniques et le groupe d'espace de P2/m avec les paramètres de la maille  $a= 5,5240 \text{ \AA}$  ;  $b= 5,5250 \text{ \AA}$  ;  $c= 7,8940 \text{ \AA}$  ;  $\alpha= 90.0000(^\circ)$  ;  $\beta= 90.1600(^\circ)$  ;  $\gamma= 90.0000(^\circ)$  ;  $Z= 2,00$ .

### Chapitre III: Résultats et discussions

---

Les morphologies par MEB des oxydes de  $\text{NaLa}_{1-x}\text{Tm}_x\text{MgWO}_6$  ( $x=0, 0.002, 0.05$ ) indiquent clairement que les grains d'échantillons ont une forme presque sphérique bien claire et régulière avec des tailles différentes (251,9 nm - 1,147  $\mu\text{m}$ ), ainsi les poudres sont partiellement agglomérée.

D'après l'analyse par Spectroscopie à énergie dispersive (EDS) ont confirmé que les compositions élémentaires de chacun des composés sont existé.

Les spectres d'absorption diffuse ont révélé des transitions d'absorption de  $\text{Tm}^{3+}$  situées dans la région du visible dans leur composé qui a étudiés.

Les spectres d'émission de ces matrices dopées ont été enregistrés à la température ambiante entre 300-700 nm. L'émission de  $\text{Tm}^{3+}$  correspond aux transitions électroniques  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  et  $^3\text{H}_5 \rightarrow ^3\text{F}_5$  a été détecté, la raie principale correspondante à la transition  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  est située vers 478 nm dans Le bleu.

Les composés  $\text{NaLa}_{(1-x)}\text{Tm}_{(x)}\text{WO}_6$  ont été analysés au moyen d'une DRX, pour l'indentification de la phase et pour la morphologie en utilise la microscopie électronique balayage (MEB), et EDS pour leurs composition chimique et pour les propriétés optiques en utilise la spectroscopie de l'absorption diffuse la Spectroscopie de photoluminescence (Spectre d'émission) et le temps de Déclin, Ces six méthodes d'analyse nous ont fourni de très bons résultats.

## Références bibliographies

### Références bibliographies

- [1] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure - A review of its role in ceramic science and technology. *Mater. Res. Innov*, 4 (2000) 3-26.
- [2] Boudali.Abdelkader, ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELASTIQUES, ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DES PEROVSKITES CUBIQUES  $\text{LaAlO}_3$  ET  $\text{XTiO}_3$  (X = Ca, Sr, Pb), Thèse de doctorat, Université d'Oran.
- [3] R.H. Mitchell, *Perovskites: Modern and Ancient* (Almaz Press, Ontario, Canada, 2002)
- [4] K. Adaika (2015), synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la  $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [5] W. Goldshmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII, 1927, 1928.*
- [6] J.Ciprian Bogdan (2005), Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnétorésistives dérivées de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France.
- [7] L. Pauling, *The chemina bond*, vol. 152. Cornell University Press Ithaca, 1967.
- [8] M. Lebid (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$ , mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [9] Giant reversible magnetocaloric effect in a multiferroic  $\text{GdFeO}_3$  single crystal - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/a-The-orthorhombic-crystal-structure-and-b-the-magnetic-structure-of-the-GdFeO-3\\_fig2\\_320884673](https://www.researchgate.net/figure/a-The-orthorhombic-crystal-structure-and-b-the-magnetic-structure-of-the-GdFeO-3_fig2_320884673)[accessed 28 Jul, 2021].
- [10] S. Geller, *Acta Crystallog*, 10, 243, (1957).
- [11] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat, *Journal of Solid State Chemistry*, 61(3), 301–307, (1986).
- [12] K. Tezuka .*Al.J. Solide. State.Chem.***141** -404. 1998.
- [13] E.J.Baran , P.J.Aymonino, *An.Asoc.Quim.Argent.* 56 (1968) 11.
- [14] Sources : <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/dragosits/node14.html>
- [15] ScienceDirect ,Theoretical investigations of structural and magnetic ground state stability of  $\text{BiMnO}_3$ , *Physics Procedia* 54 ( 2014 ) 132 – 137.
- [16] ARRAR Amina, Synthèse Et Analyses Physiques De Surface Des Films Pérovskites Type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  Pour Des Applications Magnétiques, Thèse de doctorat, Université d'Oran.
- [17] P. Dougier, *Journal of Solid State Chemistry*, 14,247-259, (1975).
- [18] A. Guerrero and J. Bisquert., *Current Opinion in Electrochemistry*, 2, 144–147, (2017).
- [19] L. Vasylechko, L. Akselrud et al, *Journal of Alloys and Compounds*, 297, 46–52, (2000).
- [20] G. C. Mather, F. M. Figueiredo et al. *Inorg. Chem*, 47, 921-929, (2008).
- [21] T. Nakamura, M. Misono, T. Uchijima, Y. Yoneda, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1679, (1980).
- [22] H. Fujito, H. Kunioku, D. Kato et al, *J Am Chem Soc*,138, 2082–2085, (2016).
- [23] S. Li, L. Jing, *Materials Research Bulletin*, 42, 203–212, (2007).
- [24] G. A. Smolenskii and V. A. Bokov, *J. Appl. Phys*, 35, 915, (1964).
- [25] G. R. Fox and S. B. Krupanidhi, *J. Appl. Phys*, 74, 1949, (1993).
- [26] K. Uusi-Esko, J. Malm et al, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 1029, (2008).

## Références bibliographies

- [27] Anderson MT, Greenwood KB, Taylor GA and Poeppelmeier K R 1993 *Prog. Solid State Chem.* 22 197.
- [28] Barnis P W 2003 Exploring structural changes and distortions in quaternary perovskites and defect pyrochlores using powder diffraction techniques (Ohio, Columbus: The Ohio State University).
- [29] Choy J H, Park J H, Hong S T and Kim D K 1994 *J. Solid State Chem.* 111 370.
- [30] Battle P D and Jones C W 1989 *J. Solid State Chem.* 78 108.
- [31] Lopez M L, Veiga M L, Rodriguez-Carvajal J, Fernandez F, Jerez A and Pico C 1992 *Mat. Res. Bull.* 27 647.
- [32] Groen W A and Ijdo D J W 1987 *Acta Cryst. C* 43 1033.
- [33] Cussen E J, Vente J F, Battle P D and Gibb T C 1997 *J. Mat. Chem.* 7 459.
- [34] Rabia RAHMANI, Calcul des propriétés électroniques et magnétiques des pérovskites conductrices de type  $ABO_3$  et leurs solutions solides par la théorie de la fonctionnelle densité, thèse, Université oran.
- [35] Vasala S and Karppinen M 2015 *Prog. Solid State Chem.* 43 1.
- [36] Sarma D D 2001 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 261 - Vasala S and Karppinen M 2015 *Prog. Solid State Chem.* 43 1.
- [37] Bhalla A S, Guo R and Roy R 2000 *Mater Res Innov.* 4 3.
- [38] King G and Woodward P M 2010 *J. Mater. Chem.* 20 5785.
- [39] Chen W, Mizumaki M, Seki H, Senn M S, Saito T, Kan D, Paul Attfield J and Shimakawa Y 2014 *Nat. Commun.* 5 3909.
- [40] A.K. Paul, M. Jansen, B. Yan, C. Felser, M. Reehuis, P.M. Abdala, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 6713-6719.
- [41] A.K. Paul, M. Reehuis, V. Ksenofontov, B.H. Yan, A. Hoser, D.M. Tobben, P.M. Abdala, P. Adler, M. Jansen, C. Felser, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 167205.
- [42] R. Morrow, J.R. Soliz, A.J. Hauser, J.C. Gallagher, M.A. Susner, M.D. Sumption, A. A. Aczel, J. Yan, F. Yang, P.M. Woodward, *J. Solid State Chem.* 238 (2016) 46-52.
- [43] O.N. Meetei, O. Erten, M. Randeria, N. Trivedi, P. Woodward, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 087203.
- [44] mproper Ferroelectricity and Piezoelectric Responses in Rhombohedral ( $A_2A'B_2O_6$ ) Perovskite Oxides - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/An-A-A-B2O6-superlattice-ordered-along-the-a-001-direction-layered-and-b\\_fig1\\_260482312](https://www.researchgate.net/figure/An-A-A-B2O6-superlattice-ordered-along-the-a-001-direction-layered-and-b_fig1_260482312) [accessed 31 Jul, 2021].
- [45] Dias A, Subodh G, Sebastian M T and Moreira R L 2010 *J. Raman Spectrosc.* 41 702
- [46] M. C. Knapp and P. M. Woodward, *J. Solid State Chem.*, 2006, 179, 1076–1085. - G. King, S. Thimmaiah, A. Dwivedi and P. M. Woodward, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 6451–6458.
- [47] K. Hayashi, G. Demazeau, M. Pouchard, et P. Hagenmuller, « Preparation and magnetic study of a new iridium (V) perovskite:  $LaLi_{0.5}Ir_{0.5}O_3$  », *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, no 4, p. 461-467, avr. 1980.
- [48] M. Anderson, K. Greenwood, G. Taylor, et K. Poeppelmeier, « B-cation arrangements in double perovskites », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 22, no 3, p. 197-233, 1993.



## Références bibliographies

- [49] A. W. Sleight et R. Ward, « Compounds of heptavalent rhenium with the perovskite structure », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, no 5, p. 1088-1090, 1961.
- [50] G. Baldinozzi, P. Sciau, M. Pinot, et D. Grebille, « Crystal structure of the antiferroelectric perovskite  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  », *Acta Crystallogr. B*, vol. 51, no 5, p. 668 -673, oct. 1995.
- [51] C. A. Triana, D. A. Landínez Téllez, et J. Roa-Rojas, « General study on the crystal, electronic and band structures, the morphological characterization, and the magnetic properties of the  $\text{Sr}_2\text{DyRuO}_6$  complex perovskite », *Mater. Charact.*, vol. 99, p. 128-141, janv. 2015.
- [52] K. Ouchetto, F. Archaimbault, A. Pineau, et J. Choisnet, « Chemical and structural characterization of a new barium ceroplatinate:  $\text{Ba}_2\text{CePtO}_6$  a double perovskite mixed oxide », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 10, no 21, p. 1277-1279, 1991.
- [53] H. Yang, S. Ghose, et D. Hatch, « Ferroelastic phase transition in cryolite,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , a mixed fluoride perovskite: High temperature single crystal X-ray diffraction study and symmetry analysis of the transition mechanism », *Phys. Chem. Miner.*, vol. 19, n o 8, avr. 1993.
- [54] H. Faget et al., « Neutron powder refinements of the three structural forms of  $\text{Rb}_2\text{KScF}_6$  », *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 33, no 9, p. 893-905, 1996.
- [55] Y. Xu, S. Carlson, A. Sjödin, et R. Norrestam, « Phase Transition in  $\text{Cs}_2\text{KMnF}_6$ : Crystal Structures of Low- and High-Temperature Modifications », *J. Solid State Chem.*, vol. 150, no 2, p. 399-403, mars 2000.
- [56] M. L. López, M. L. Veiga, et C. Pico, « Cation ordering in distorted perovskites  $(\text{MLa})(\text{MgTe})\text{O}_6$ ,  $\text{M} = \text{Na, K}$  », *J. Mater. Chem.*, vol. 4, no 4, p. 547-550, 1994.
- [57] L. Dupont, L. Chai, et P. K. Davies, « A - and B - SITE order in  $(\text{Na}_j\text{La}_{1/2})(\text{Mg}_i\beta\text{Ta}_{2\beta})$  of perovskites », *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 547, p. 93-98, 1999.
- [58] KHIARI Saïdi, THESE, Etude spectroscopique des cristaux dopés terres rares, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA.
- [59] G. Blasse, B.C. Grabmaier “Luminescent Materials”, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [60] M. L. López, M. L. Veiga, et C. Pico, « Cation ordering in distorted perovskites  $(\text{MLa})(\text{MgTe})\text{O}_6$ ,  $\text{M} = \text{Na, K}$  », *J. Mater. Chem.*, vol. 4, no 4, p. 547-550, 1994.
- [61] Dieke, G., Crosswhite, H. et Crosswhite, H. (1968). Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publishers.
- [62] Jean Barralis et Gérard Maeder, Métallurgie ; élaboration, structures propriétés, normalisation, (1999).
- [63] J. P. Eberhart, Structural and Chemical Analysis of Materials, John Wiley and Sons, (1991).
- [64] L. Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-setif, Algérie.
- [65] H. Bouden, I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2019.
- [66] <http://www.futura-sciences.com/sciences/definition/physique-photoluminescence-15951>
- [67] Théo Chevallier, THÈSE, UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES.
- [68] H. M. Rietveld, *Acta. Crystallogr.*, 22, 151 (1967).
- [69] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65 (1969).
- [70] A. C. Larson et R. B. Von Dreele, GSAS (General Structure Analysis System) Program, Los Alamos National Laboratory Report No. LA-UR-86-748.

## Références bibliographies

---

- [71] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting, Ed. J. Galy, Toulouse, France, 127 (1990).
- [72] F. Izumi, Nippon Kessho Gakkai Shi, 27, 23 (1985).
- [73] F. Izumi, Rigaku J., 6, No. 1, 10 (1989).
- [74] H. M. Rietveld, Acta. Crystallogr., 22, 151 (1967).
- [75] Hill R.J., Fisher R.X. Journal of Applied Crystallography 23 , 462-468 (1990).
- [76] D. B. Wiles & R. A. Young, J. Appl. Cryst., 14, 149 (1981).
- [77] G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Method, 35, 223 (1958).
- [78] G. S. Pawley. J. Appl. Cryst., 14, 357 (1981).
- [79] Yasuyoshi, T.; Yamamoto, T.; Sekiya, T., Bulletin of the Chemical Society of Japan, **57**, 1859 - 1862, (1984).
- [80] Waser J. Acta Cryst., 16(1963) 1091.
- [81] Bing Han †, Yazhou Dai, Jie Zhang, Hengzhen Shi, Materials Letters. 204 (2017) 145–148.