

UNIVERSITE SAAD DAHLAD BLIDA1

Faculté des Sciences

Département de Physique



MEMOIRE DE MASTER

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

**SYNTHESE ET PROPRIETES STRUCTURALES DU  
COMPOSÉ DOUBLE TUNGSTATE  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  DOPÉ**

**$\text{Tm}^{3+}$**

Présenté par

**NAIMI Nesrine**

Devant le jury composé de :

<b>F. BOUAMRA</b>	Maître de conférences B,	U. de Blida	Présidente
<b>A. DEMIAI</b>	Maître Assistant A,	U. de Blida	Examineur
<b>M. DERBAL</b>	Professeur,	U. de Blida	Encadreur

Blida, juillet 2016

## ملخص

تعتبر المواد ثنائية التلغسات للالكانات والعناصر الثلاثية التكافؤ مركبات هامة في مبدان التطبيقات الضوئية لأجل خصائصها الضوئية البارزة.

في هذه المذكرة قمنا بتركيب مادة ثنائية التلغسات لعنصري الليثيوم والليثاسيوم LiLuW ودرسنا الخصائص البنيوية البلورية لها من خلال التطعيم بالأيون الترابي النادر التليوم  $Tm^{3+}$ .

لقد سجلنا أطياف الانعراج الأشعة السينية X، وانطلاقاً من المعطيات التجريبية قمنا بتحليل الاطياف باستعمالنا لبرنامج Fullprof و Winplotr 2015. هذا الأخير يعتمد على المبادئ الأساسية لطريقة Rietveld التي تسمح بدراسة البنية البلورية وحساب الثوابت الشبكية، وكذا تسجيل المعاملات  $R_p$ ،  $R_{wp}$ ،  $R_{exp}$  و  $Chi^2$ .

قد لاحظنا من خلال الاطياف X انه لا يوجد أي تغيير في الخصائص البنيوية لمادة ثنائية التلغسات لعنصري الليثيوم والليثاسيوم LiLuW عندما تركيز التطعيم لشاردة التليوم (0.5, 1, 2, 3, 5, 7%)، هذا العمل يسمح لنا بتأكيد البنية البلورية المطعمة بالأيون الترابي النادر  $Tm^{3+}$  باستعمال مختلف التقنيات: انعراج الأشعة X، طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR، طيف Raman، MEB وأخيراً التحليل العنصري لتحديد البنية الكيميائية بأسلوب XRF. قد ناقشنا مختلف أنواع الاهتزازات للبنية الجزيئية للشبكة ما جعلنا نحدد الطاقات الاهتزازية لكل نوع.

أوضحت هذه النتائج مقارنة بين الاعمال المنشورة على المواد المماثلة لها بنيويا مثل: LiBiW و LiYbW.

## *RÉSUMÉ*

Les matériaux doubles tungstates d'éléments alcalins et d'éléments trivalents sont des matrices hôtes intéressantes pour des applications optiques en raison de leurs propriétés importantes dans le domaine de la luminescence. Dans ce mémoire nous avons synthétisé avec succès le double tungstate  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  et nous avons caractérisé et analysé sa structure cristalline en le dopant par l'ion terre rare  $\text{Tm}^{3+}$ .

Nous avons enregistré les spectres de diffraction X et à partir de ces données expérimentales avons simulé les spectres de diffraction par le code de calcul Fullprof et WinPLOTR 2015. Ce programme basé utilise la méthode de Rietveld et nous a permis d'affiner la structure cristalline et calculer les paramètres structuraux de la maille monoclinique en optimisant les facteurs de profil  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  et le facteur  $\chi^2$ .

Nous avons remarqué sur les spectres X qu'il n'y a pas de changements structuraux de la phase mère  $\text{LiLuW}$  lorsqu'on fait varier le dopage (0.5, 1, 2, 3, 5, et 7% mol  $\text{Tm}^{3+}$ ) dans la formule  $\text{LiLu}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ . Ce travail nous a permis de confirmer la structure cristalline de la wolframite  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  dopée par l'élément trivalent Tm, on utilisant différentes techniques de caractérisations structurales qui sont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'absorption infrarouge, la spectroscopie de diffusion Raman, l'étude de la morphologie et de la taille moyenne des grains utilisant par le microscope électronique à balayage et le microscope optique, et enfin l'analyse élémentaire pour la détermination de la composition chimique par la technique de la fluorescence X (XRF).

Nous avons discuté les différents modes normaux de vibrations infrarouges, ce qui nous a permis d'identifier les énergies de vibration pour chacun des modes. Ces résultats sont confortés par les travaux similaires sur les structures iso types telles que  $\text{LiBiW}$  et  $\text{LiYbW}$ .

## *Abstract*

Double tungstates materials of alkali metal elements and trivalent elements are very interesting hosts matrices for optical applications because of their important properties in the area of luminescence. In this work we have successfully synthesized double tungstate  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  and we have characterized and analyzed the crystal structure by doping them with rare earth ion  $\text{Tm}^{3+}$ .

We have first recorded the X-ray diffraction spectra and from these experimental data we have simulated the diffraction spectra using the Fullprof computer code and WinPLOTR 2015. This program is based on Rietveld method and allowed us to refine the crystal structure and calculate the structural parameters of the monoclinic cell by optimizing the profile factors  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  and  $\chi^2$ .

We noticed on the X-ray spectra that no structural changes were observed for the parent phase  $\text{LiLuW}$  when varying doping (0.5, 1, 2, 3, 5, and mol7%  $\text{Tm}^{3+}$ ) in the formula  $\text{LiLu}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ . This work has allowed us to confirm the crystal structure of wolframite  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  doped with different techniques of structural characterization are: the X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, the study of the morphology and the average grain size by using the scanning electron microscope and the optical microscope, and finally the elemental analysis for the determination of the chemical composition by the technique of X-ray fluorescence (XRF).

We have discussed different normal modes of infrared vibrations, which allowed us to identify the vibrating energies for each mode. These findings are supported by similar work on structures such as iso kinds  $\text{LiBiW}$  and  $\text{LiYbW}$ .

## **REMERCIEMENTS**

Ce fut pour moi un grand honneur d'avoir la chance de réaliser ce mémoire au sein du **Laboratoire des Surfaces, Interfaces et Couches Minces, (LASICOM)** de Département de Physique à l'Université Blida1.

Ce mémoire m'a permis de rencontrer plusieurs personnes qui m'ont aidé à accomplir ce travail dans les meilleures conditions et pour lesquels j'exprime mes remerciements les plus sincères.

Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années.

Je tiens d'abord à remercier **Monsieur M. Derbal**, professeur et directeur de laboratoire LASICOM de Département de physique de l'Université Blida 1 pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et les efforts qu'il fait pour m'encourager et orienté pendant ce mémoire qui m'a fait l'honneur d'encadrer et ce fût un réel plaisir de travailler avec lui. M'a accompagné dans la préparation de ce travail avec une grande assiduité et il m'avoir donné l'occasion a entreprendre ce travail important dans le domaine des matériaux pour l'optique.

Mr Derbal m'a longuement aidé tout au long de la réalisation de cette mémoire d'un point de vue scientifique, ainsi ses précieux conseils lors de la rédaction du manuscrit et ses relectures attentives et efficaces.

Je remercie vivement Madame la présidente **Dr. F. BOUAMRA** de m'avoir fait l'honneur de présider le jury et Monsieur **A. Demiai** qui il ma fait juger ce travail. J'exprime toute mon gratitude au chef de département de physique Mme S. Ouir et toute l'équipe pédagogique du master option Matériaux et composantes, Dr. B.Rekik, Dr. A .Boumeddien pour leurs efforts et leurs soutien et conseils pendant ces dernières années d'étude.

Ma sincère estime et un grand merci vont vers les techniciens de département de Chimie et de Physique de l'Université Saad Dahleb de Blida 1 pour sa contribution précieuse à ce travail et sa grande disponibilité. Ses connaissances pointues de la spectroscopie d'absorption optique FTIR, la spectroscopie de la fluorescence X et le microscope électronique a balayage ont permis une analyse précise des résultats de caractérisation obtenus dans le cadre de ce travail.

Enfin, j'aimerais remercier toute ma famille mes parents, mes frères, pour leur soutien et leur accompagnement, J'adresse une reconnaissance sans limite à mon marié pour m'avoir supporté et encouragé durant les dernières années de mes études.

## *LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES*

<i>Figures</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Figure I.1	Wolframite $\text{FeWO}_4$	01
Figure I.2	Scheelite $\text{CaWO}_4$	02
Figure I.3	Familles des doubles tungstates	03
Figure I.4	Diagramme des phases des doubles tungstates	04
Figure I.5	Structure cristalline de scheelite $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$	05
Figure I.6	Wolframite de type I	07
Figure I.7	Wolframite de type II	07
Figure I.8	Substitution du fer	10
Figure I.9	Structure cristalline du composé LiLuW	11
Figure I.10	Diagramme d'énergie de Dieke	16
Figure II.1	Four de type CARBOLITE	20
Figure II.2	Nacelle et la balance Sartorius	20
Figure II.3	Mortier en agate	20
Figure II.4	Principe de diffraction des rayons X	24
Figure II.5	Photographie de diffractomètre de Rayons X type Bruker D8	24
Figure II.6	Spectromètre FTIR JASCO-4100	27
Figure II.7	Principe de la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier	28
Figure II.8	Balance numérique	28
Figure II.9	Mortier en agate et le moule utilisé	29
Figure II.10	Presse hydraulique	29
Figure II.11	Principe de la diffusion Raman	30
Figure II.12	Spectromètre RAMAN Horiba Jobin Yvon Aramis	31
Figure II.13	Principe du spectromètre XRF	32
Figure II.14	Microscope électronique a balayage	33
Figure III.1	Diffractogrammes X des composés $\text{LiLuW}:\text{Tm}^{3+}$	35
Figure III.2	fichier PCR pour données d'entrée	37
Figure III.3	Forme pseudo Voigt d'un pic de diffraction adapté au calcul FullProf	37
Figure III.4	Largeur á mi-hauteur d'un pic de diffraction	38
Figure III.5	Calcul de Background	38
Figure III.6	L'affinement structural du composé LiLuW dopé $\text{Tm}^{3+}$ 1%.	39
Figure III.7	L'affinement structural du composé LiLuW dopé $\text{Tm}^{3+}$ 3%.	40

Figure III.8	L'affinement structural du composé LiLuW dopé Tm <sup>3+</sup> 5%	41
Figure III.9	L'affinement structural du composé LiLuW dopé Tm <sup>3+</sup> 7%.	41
Figure III.10	Intensité entre un spectre expérimentale et spectre calculé (noir)	43
Figure III.11	Facteurs de profil R <sub>p</sub> , R <sub>exp</sub> , R <sub>wp</sub> , Chi <sup>2</sup>	45
Figure III.12	Évolution du paramètre a, b, c, β en fonction du dopage	47
Figure III.13	Évolution de volume en fonction du dopage	48
Figure III.14	Élongation symétrique et asymétrique	52
Figure III.15	Déformation de pont de tungstène	52
Figure III.16	Spectre de vibration IR du composé LiLuW dopé Tm <sup>3+</sup>	50
Figure III.17	Spectres Raman du LiLuW (λ <sub>exc</sub> =633 nm)	53
Figure III.18	Image du composé LiLuW dopé Tm par le microscope électronique à balayage	55
Figure III.19	Monocristaux LiYbW	56
Figure III.20	Image par le microscope optique du composé LiLuW dopé Tm <sup>3+</sup> 1% (a), 3% (b) et 5% (c).	57

## *LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX*

<i>Tableaux</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Paramètres des mailles de type scheelite	04
Tableau I.2	Variété monoclinique	06
Tableau I.3	Type des familles wolframites	08
Tableau I.4	Groupe d'espace de $\beta$ -LiLu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	11
Tableau I.5	Positions des atomes dans l'espace	12
Tableau I.6	Températures de transformations polymorphiques des cristaux	13
Tableau I.7	Caractéristiques spectroscopie des terres rares	15
Tableau II.1	Caractéristiques et l'origine des produits de départ	19
Tableau II.2	Pesées des oxydes utilisés pour la préparation du Li Lu(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	21
Tableau II.3	Pesées du composé LiLu <sub>1-x</sub> Tm <sub>x</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> pour la concentration 2%	23
Tableau III.1	Résultats de l'affinement structural du composé LiLuW dopé Tm <sup>3+</sup> 1%	39
Tableau III.2	Résultats de l'affinement structural du composé LiLuW dopé Tm <sup>3+</sup> 3%	40
Tableau III.3	Résultats de l'affinement structural du composé LiLuW dopé Tm <sup>3+</sup> 5%	40
Tableau III.4	Résultats de l'affinement structural du composé LiLuW dopé Tm <sup>3+</sup> 7%	41
Tableau III.5	Paramètres de la maille observés et affinés	42
Tableau III.6	Facteurs de confiances de l'affinement Rietveld	44
Tableau III.7	Évolution des paramètres de maille du LiLuW : Tm <sup>3+</sup>	46
Tableau III.8	Volume de maille LiLuW dopé thulium	48
Tableau III.9	Énergies de vibrations des modes infrarouge	51
Tableau III.10	Énergie de vibration Raman	54
Tableau III.11	Taille moyenne des grains du LiLuW : Tm <sup>3+</sup>	56
Tableau III.12	Composition chimique du composé LiLuW dopé Tm <sup>3+</sup> 3%	57
Tableau III.13	Poids des oxydes	58
Tableau III.14	Composition du poids	58



## Chapitre I : Généralité sur les tungstates

I-1	Introduction	01
I-2	Familles des matériaux tungstates	01
I-3	Famille des scheelites	04
I-4	Famille des wolframites	05
I-4-1	Classification des phases ordonnées dans les wolframites	06
I-4-2	Distribution et la substitution dans les wolframites	08
I-4-3	Propriétés structurales du composé $\text{Li Lu}(\text{WO}_4)_2$	10
I-5	Structure iso type $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)$	12
I-6	Sites cristallographiques	12
I-7	Substitution des lanthanides dans la matrice double tungstate	13
I-8	Spectroscopie des ions terres rares	14
I-9	Effet de la matrice hôte double tungstate sur l'ion $\text{Tm}^{3+}$	17

## Chapitre II

### Méthode de synthèse et techniques expérimentales de caractérisation structurales

II-1	Introduction	18
II-1-1	Synthèse par réaction à l'état solide	18
II-1-2	Synthèse de nos composés $\text{LiLu}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$	18
II-2	Étapes de synthèse des composés $\text{LiLu}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$	19
II-2-1	Matériel utilisé	19
II-2-2	Pesée et broyage	20
II-2-3	Calcination	21
II-3	Élaboration du composé $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$	21
II-3-1	Élaboration du composé $\text{LiLu}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$	22
II-4	Techniques d'analyse et de caractérisations	23
II-4-1	Diffraction des rayons X	23
II-4-1-1	Principe de la diffraction des rayons X	23
II-4-1-2	Application	24
II-4-1-3	Principe de la méthode de Rietveld	25
II-4-1-4	Facteurs de confiance	25

II-4-2 Spectromètre FTIR	26
II-4-2-1 Principe de la spectroscopie infrarouge	26
II-4-2-2 Appareillage	27
II-4-2-3 Application	28
II-4-2-4 Préparation des pastilles	28
II-4-3 Spectroscopie Raman	29
II-4-3-1 Principe de la spectroscopie Raman	29
II-4-3-2 Application	30
II-4-4 Spectroscopie de la fluorescence des rayons X (XRF)	31
II-4-4-1 Principe de la fluorescence des rayons X	31
II-4-4-2 Application	31
II-4-5 Microscope électronique a balayage (MEB)	32
II-4-5-1 Principe de microscope électronique a balayage	32
II-4-5-2 Application	32

### **Chapitre III**

#### **Résultats et discussion**

III-1 Introduction	34
III-2 Étude structurale du composé double tungstate LiLuW :Tm <sup>3+</sup>	34
III-2-1 Méthode de Rietveld	36
III-2-1-1 Données d'entrée	36
III-2-1-2 Largeur a mi-hauteur d'un pic de diffraction	38
III-2-2 Fittage des spectres expérimentaux du composé LiLuW dopéTm <sup>3+</sup>	38
III-3 Resultats des affinements des spectres experimentaux	39
III-3-1 Analyse de l'affinement Rietveld	42
III-3-2 Paramètres influent sur le fittage	42
III-4 Discussion et interpretation des resultats	44
III-5 Resultats structuraux des paramètres de la maille	46
III-5-1 Évolution des paramètres de la maille en fonction de dopage	46
III-5-2 Évolution de volume de la maille Li Lu W : Tm en fonction du dopage	48
III-6 Spectres de Vibrations IR de LiLuW :Tm	49
III-7 Resultats experimentaux FTIR et Raman de LiLuW :Tm <sup>3+</sup>	50
III-7-1 Resultats experimentaux FTIR	50

III-7-2 Identification des énergies de vibration IR	51
III-7-3 Resultats experimentaux Raman	52
III-7-4 Identification des énergies de vibration Raman	53
III-8 Analyse morphologique microscopique	55
III-8-1 Microscopie MEB	55
III-8-2 Microscopie optique	56
III-9 Analyse élémentaire par fluorescence des rayons X	57
III-9-1 Composition chimique	57
III-9-2 Poids des oxydes	58
IV-Conclusion général	59
References bibliographie	60
Annexe	63

## *Introduction général*

L'intérêt actuel de la recherche scientifique pour l'émission optique des composantes oxydes est fortement développé et justifié par les gros efforts mis en œuvre pour différents sources laser utilisables dans le domaine des transmissions optiques. Ces matériaux oxydes constituent une famille importante par rapport à l'ensemble des matériaux pour l'optique, ils sont naturellement luminescents ou artificiels avec les mécanismes de dopage. Parmi les matrices oxydes inorganiques étudiées on peut citer les matériaux double tungstates de formule générale  $AB(WO_4)_2$ , certains de ces composés ont été assez bien étudiés depuis de nombreuses années, il serait en effet très important d'obtenir des composés à base de tungstates à cause de leurs propriétés de la luminescence de la lumière dans les applications en optique actives. D'une manière générale l'étude structurale de l'arrangement cristallin et l'étude spectroscopique et optique des doubles tungstates a connu un grand essor au cours des trente dernières années. Le dopage des matrices de tungstates avec des impuretés émettrices de la lumière a été vérifié et les ions de terre rares sont de bons candidats pour obtenir cette fonctionnalité de la luminescence avec un bon rendement optique.

Dans ce travail, nous avons synthétisé nos composés  $LiLu(WO_4)_2$  par réaction à l'état solide à partir de produits de base de hautes puretés ensuite le dopage de ces matrices par des ions activateurs afin d'étudier l'évolution de la structure cristalline pour différentes concentrations, nous avons caractérisé le double tungstate de lithium lutécium dopé par ion trivalent thulium dans le but de contribuer aux études de la structure cristallographique par la diffraction des rayons X, l'absorption infrarouge et la diffusion Raman.

L'étude structurale a été menée par le moyen d'un programme de calcul dénommé FULLPROF et Win Ploter permet d'affiner la structure et déterminer les paramètres de la maille et le groupe de la symétrie d'espace. Les matériaux ont été analysés par deux méthodes de la spectroscopie vibrationnelles dans le cadre de l'absorption infrarouge et la diffusion Raman dans le but de relever leurs modes normaux de la vibration moléculaires, ce travail est réparti selon trois chapitres présentés par :

Le premier chapitre représente une recherche bibliographique sur tungstates qui a permis de faire le classement de cette famille ionique.

Dans le deuxième chapitre nous avons exposé les méthodes d'élaborations de nos matériaux ainsi les différents techniques expérimentales (la DRX, l'absorption infrarouge, la diffusion Raman, la fluorescence des rayons X et le microscope électronique à balayage et le microscope optique)

Le dernier chapitre est consacré à exploiter les résultats obtenus pour la caractérisation structurales et vibrationnelles des composés  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  dopé et non dopé et la discussion des résultats de l'affinement de programme FULLPROF et Win Ploter.

# *Chapitre I : Généralités sur les tungstates*

## **I-1 Introduction**

L'objectif principal de ce chapitre est l'étude générale des matériaux doubles tungstates à travers une recherche bibliographique concernant les matrices hôtes pour l'optique, Un matériau approprié doit être caractérisé par une grande stabilité chimique, et des propriétés thermiques spécifiques.

L'état de l'art consiste à faire une recherche sur la spectroscopie des ions terre rares ainsi les principes de la diffusion Raman et l'absorption infrarouge a aussi été réalisé.

## **I-2 Familles des matériaux tungstates**

Depuis la découverte de tungstates par **Carl Wilhelm Scheel** et l'observation de calcium de tungstate en 1781, la recherche de **José et Fausto Elhuyar** montrent l'existence de ces oxydes sous forme de wolframites en 1783 [1], les tungstates étant chimiquement proche des carbonates et des nitrates du point de vue de la nature des liaisons interatomiques, et l'importance des rayons ioniques sur la structure des composé ionique et sur la chimie des molécules. La figure suivante représente la wolframite à l'état naturel.



**Figure I.1 : Wolframite  $\text{FeWO}_4$**

Ces matériaux oxydes sont utilisés dans des domaines aussi variés que la recherche scientifique comme les télécommunications, les dispositifs d'affichage, les lasers à haute performance, le stockage optique de l'information, les composants électroniques et les fibres optique [2]. L'étude des doubles tungstates dopés avec des ions terres rares a suscité beaucoup d'intérêt et parait prometteuse pour des

applications dans l'optique, notamment grâce aux propriétés spectroscopiques de la série de lanthanide, pour satisfaire tous les besoins technologiques. La longueur d'onde de l'émission optique doit couvrir une large gamme dans le spectre optique, de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par le visible. Pour la majeure partie de ces applications, les structures analysées doivent être les plus compacts possibles, c'est pourquoi le  $\text{CaWO}_4$  fut le premier matériau dans lequel un effet laser fut observé à base de l'ion de néodyme [2]. L'exemple de Bronze de tungstates  $\text{M}_x\text{WO}_3$  (sous forme d'alliage) avec  $\text{M}=\text{Rb}$  a été traité, c'est le premier oxyde conducteur observé aux années 1964 [3].



**Figure I.2 : Scheelite  $\text{CaWO}_4$**

La famille des tungstates  $\text{MWO}_4$  avec  $\text{M}$  un élément alcalino-terreux et  $\text{W}$  un métal de transition hexavalent caractérisé par une grande stabilité chimique, un indice de réfraction élevé et un coefficient d'absorption des rayons X élevé [4], par conséquent un bon rendement optique de luminescence intrinsèque ou extrinsèque.

L'étude générale des tungstates est basée sur la description de deux grandes familles, liées à la neutralité électrique du matériau cristallin (principe de conservation des charges entre les cations et les anions). Les doubles tungstates  $\text{AL}(\text{WO}_4)_2$  et les tritungstates  $\text{L}_2(\text{WO}_4)_3$ , avec  $\text{A}$  un cation monovalent et  $\text{L}$  un cation trivalent. Différents travaux scientifiques étudient les doubles tungstates depuis les années 1960 comme **Klevtsov** et **Klevtsova** [5] jusqu'à présent.

La cristallogénèse est bien maîtrisée du moins pour les composés de structure scheelite et wolframite, cela nous permettra de nous concentrer sur l'étude des propriétés spectroscopiques comme la spectroscopie d'absorption Infrarouge ou La

spectroscopie vibrationnelle Raman, le diagramme suivant regroupe les deux grands types de la famille des doubles tungstates (Figure : I.3).

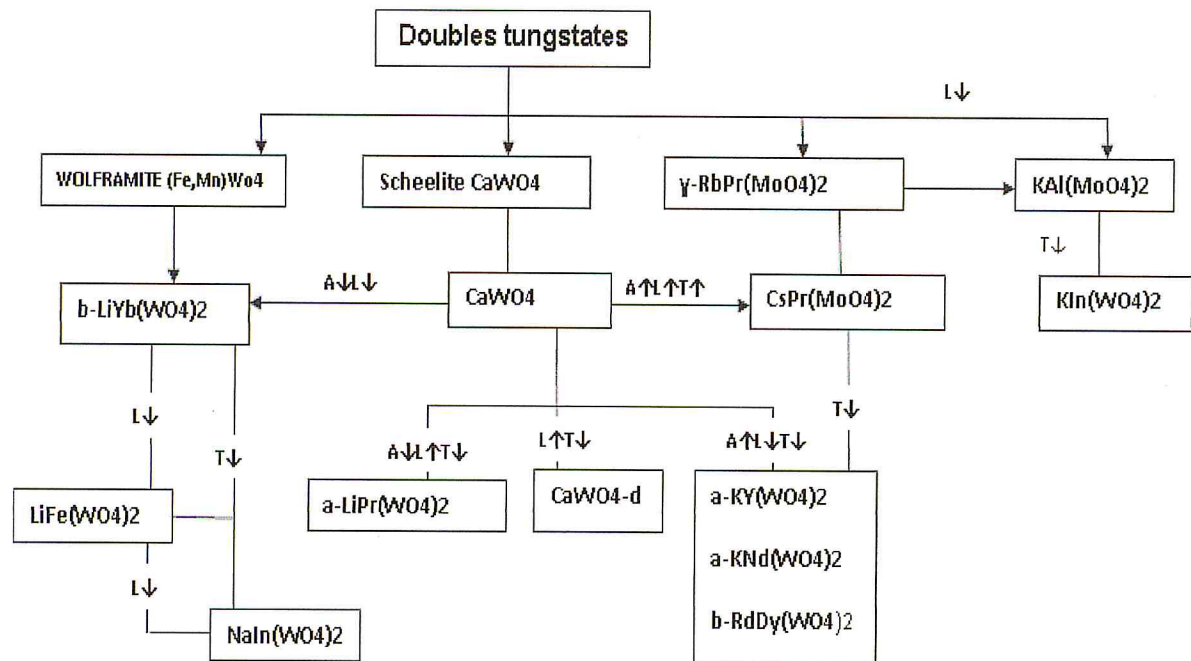


Figure I.3 : Familles des doubles tungstates [6].

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

Les travaux précédents montrent que les tungstates binaires, comportant un alcalin, se regroupent en des structures différentes, donc la variété des arrangements compactes observées correspondant à des modifications structurales liées à la température [2]. L'effet thermique par augmentation ou diminution du gradient de température) ou de la taille des rayons des cations alcalins et trivalents correspondent aux effets stériques. Il est probable de passer de façon régulière d'une structure a l'autre et aux cours des ces changements des propriétés structurales, des phases sont observées dans le diagramme de phases (figure I.4). La coordination de tungstène  $W^{+6}$ , l'influence de l'augmentation de la température induit une diminution de coordinence du tungstène de 6 à 5 puis 4.



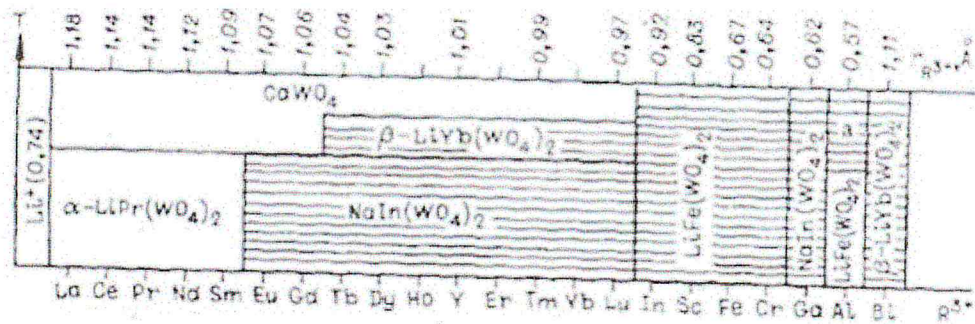


Figure I.4 : Diagramme des phases des doubles tungstènes [5].

### I-3 Famille des scheelites

Les tungstates que nous allons présenter sont de type  $AMoO_4$  ou  $A$  est un alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) et  $M$  est un métal de transition hexa valent (Mo, W), ces matériaux sont déjà bien connus ils permettent de réaliser du décalage Raman [2].

Pour décrire la famille des scheelites on fait l'appelle au système quadratique avec :  $a = b \neq c$  ainsi que les angles sont tels que :  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Ces tungstates cristallisent selon le groupe d'espace  $I4_1/a$ . Les résultats suivants ont été publiés dans la référence [2]. Ce sont les paramètres des mailles des scheelites obtenus après affinement par la méthode de Rietveld.

Cristal	a (Å)	c (Å)	c/a
CaWO <sub>4</sub>	5.24475	11.37606	2.17
SrWO <sub>4</sub>	5.41657	11.9450	2.21
BaWO <sub>4</sub>	5.61470	12.7188	2.26

Tableau I.1 : Paramètres des mailles de type scheelite [2]

La figure suivante représente une maille élémentaire d'un composé de structure scheelite tel que les ions  $MO^{6+}$  et  $W^{6+}$  occupent des sites tétraédriques réguliers, les tétraèdres étant isolés les uns des autres.

I -4 [I -4] #82  
 a=5.244Å  
 b=5.244Å  
 c=11.379Å  
 α=90.000°  
 β=90.000°  
 γ=90.000°

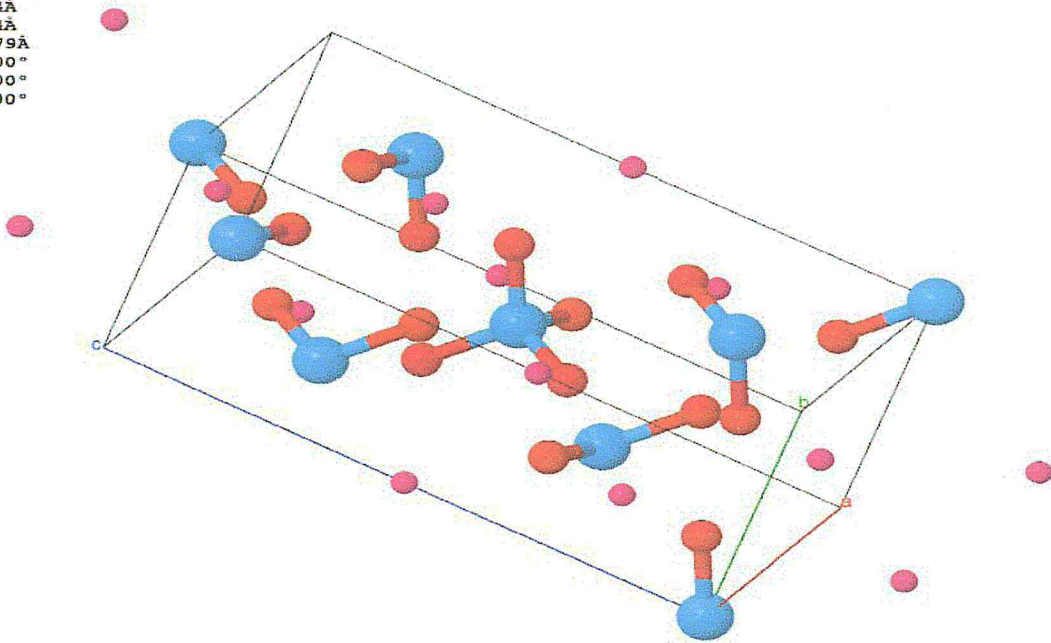


Figure I.5 : Structure cristalline de scheelite  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ [7]

Les boules en rouge : atomes d'oxygènes, les boules en bleu : atomes de NaGd et les boules en mauve : atomes de tungstènes.

Les ions alcalino-terreux présentant une coordinence de 8 et Les premiers voisins oxygène forment ainsi un cube distordu avec des distance interatomique A-O distinctes obéit a la symétrie ponctuelle S4.

#### I-4 Famille de wolframites

La deuxième grande famille identifie les structures wolframites (Fe, Mn)  $\text{WO}_4$ , dans laquelle sont regroupées les structures monocliniques. Les wolframites caractérisées par le groupe  $(\text{WO}_4)^{-2}$  ne forment des composées stables qu'avec le fer, le manganèse et le calcium, ce sont des minéraux qui cristallisent à haute température. Par analogie structurale on joint à cette classe les molybdates [8,9, 10, 11,12].

Les composés de  $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$  de groupe de symétrie P2/c,  $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$  de groupe de symétrie P2/n et  $\text{Li Fe}(\text{WO}_4)_2$  de groupe de symétrie C2/c décrite par des petits cations qui se répartissent aléatoirement sur les sites cristallographie du fer et du Manganèse. Les variétés des paramètres de mailles des wolframites en fonction de groupe d'espace a été étudié d'après la référence [9]

crystal	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	coordinence
$\beta$ -LiYb (WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	P2/n	9.91	5.77	5.01	93.5	2
Li Fe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	C2/c	9.26	11.38	4.91	90.5	4
Na Fe(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	P2/c	9.88	5.72	4.94	90.5	2

Tableau I.2 : Variété monoclinique [9]

### I-4-1 Classification des phases ordonnées dans les wolframites

La structure du wolframite FeWO<sub>4</sub> déterminée par D.ULKU [13] constituée d'octaèdres oxygénés qui réunis par des arêtes communes constitue des chaînes de tungstènes et de fer parallèle à l'axe (oz), ces chaînes sont reliées entre elle par des sommets communs.

L'existence des deux types des wolframites signalée depuis les années 1967 par Salmon, montrait l'analogie structurale entre les deux types de la famille de FeWO<sub>4</sub>, permettant de classer les phases ABW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> en deux grands types [14] :

✚ **Le premier, le type I**, correspond au doublement du seul paramètre a. Il comporte aussi deux sous groupes :

- Le premier groupe comprend uniquement la variété  $\alpha$  des phases NaScW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaCrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaFeW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaGaW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaInW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.
- Le second groupe comprend la variété  $\beta$  des phases LiBW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (B = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu).

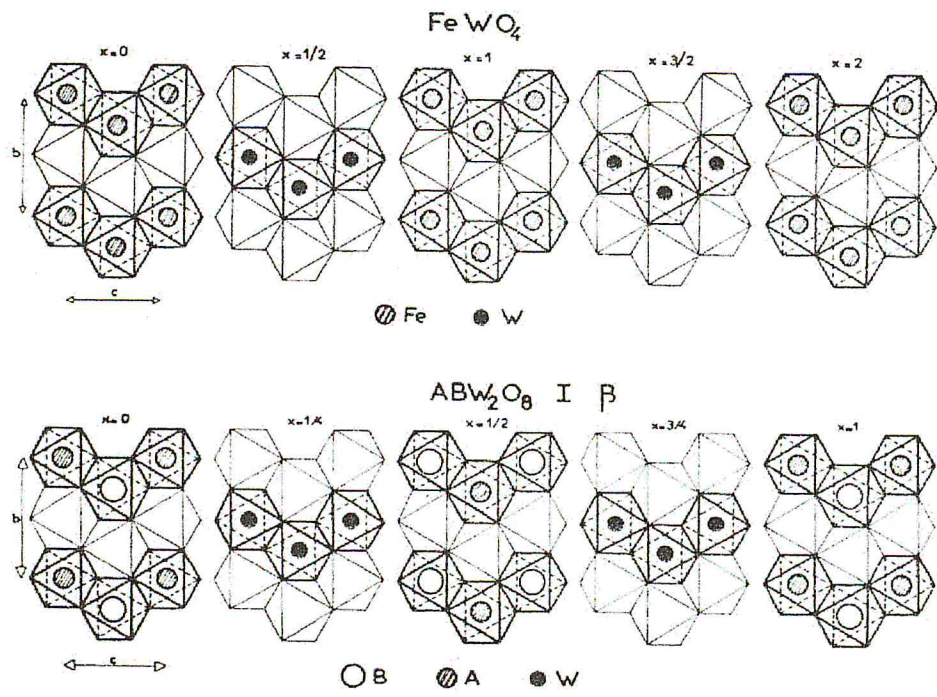


Figure I.6 : Wolframite de type I [14]

Le second, le type II, est caractérisé par le doublement simultané des paramètres a et b, Il se compose uniquement des phases  $\text{LiScW}_2\text{O}_8$ ,  $\text{LiCrW}_2\text{O}_8$ ,  $\text{LiFeW}_2\text{O}_8$  et  $\text{LiInW}_2\text{O}_8$ .

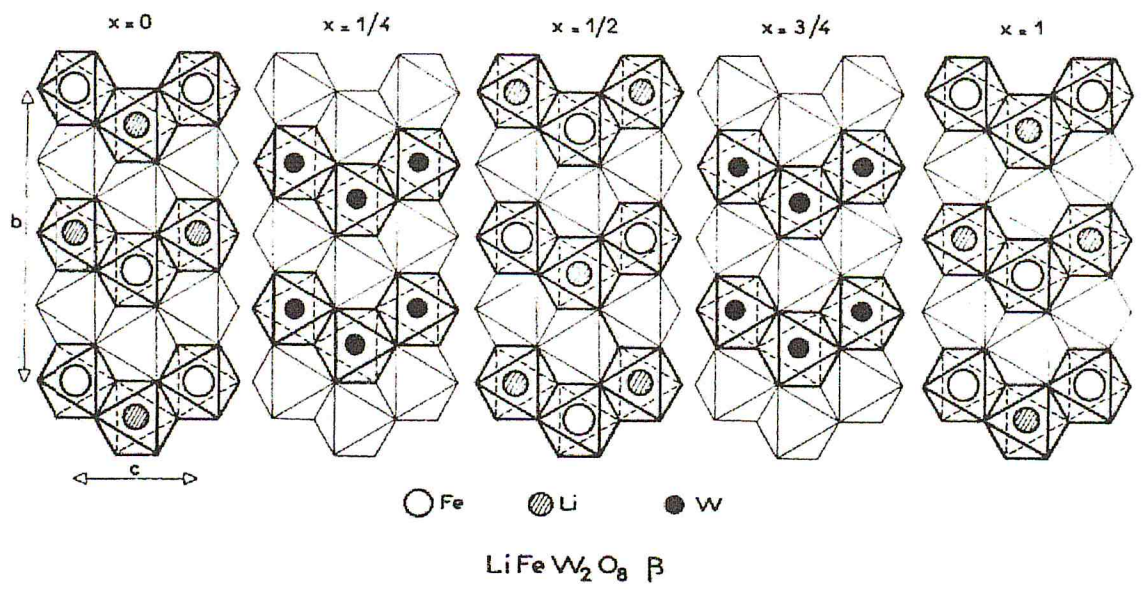


Figure I.7 : Wolframite de type II [14].

Le tableau donne le type d'ordre observé pour les diverses substitutions effectuées talque les paramètres cristallins de chaque phase sont comparés aux paramètres  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  de  $\text{FeWO}_4$ .

	Type I	Type I	Type II
A	Li	Na	Li
B	Ga, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Sc, Cr, Fe, Ga, In	Sc, Cr, Fe, In
paramètres			
a	$2a_0$	$2a_0$	$2a_0$
b	$b_0$	$b_0$	$2b_0$
c	$c_0$	$c_0$	$c_0$

Tableau I.3 : Types des familles wolframites [14]

Pour le type I le remplissage des chaînes cationiques peut s'effectuer de deux manières différentes :

1) Dans les phases de composition  $\text{LiB}(\text{WO}_4)_2$ , où  $B = \text{Yb}$  et  $\text{Lu}$ , les files d'octaèdres parallèles à l'axe Oz sont occupées alternativement par un atome d'ytterbium ou de lutétium.

2) Dans les phases  $\text{LiGa}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{NaB}(\text{WO}_4)_2$  où  $B = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$ , les files d'octaèdres sont occupées par des atomes identiques qui forment des chaînes homogènes ( $\text{AO}_4$ ) et ( $\text{BO}_4$ ). Ces matrices sont adaptées au dopage par des ions terre-rare en raison des applications en optique active. La spectroscopie des ions terres-rares a ainsi été évoquée d'un point de vue général dans ce chapitre.

La structure atomique de nos composé  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  agit sur les propriétés spectroscopiques des ions terre rares comme la forme des raies d'absorptions et d'émission et les interactions entre ion-ion et ion-matrice. C'est pour cette raison que l'étude structurale repose sur la description tridimensionnelle de réseaux cristallins.

#### I-4-2 Distribution et la substitution dans les wolframites

Lorsque le rayon de l'ion  $\text{M}^{2+}$  est inférieur à  $1\text{\AA}$  la structure est celle de la wolframite  $\text{FeWO}_4$  déterminée par D.ULKU [13 ], dans laquelle les octaèdres  $\text{WO}_6$  mettent en

commun leurs sommets, constituant un réseau tridimensionnelle, il se forme parallèlement à l'axe (OZ) des chaînes homogènes de (FeO<sub>4</sub>) et l'arrangement des octaèdres se développant en zigzag dans cette direction perpendiculaire à la direction (OX) pour former des plans cationiques contenant successivement des ions de fer ou des ions de tungstènes. Cet arrangement cristallin d'édifice ionique de wolframite caractérisé par des feuilles d'oxygènes alternées suivant le paramètre de maille. Les sites de fer [9,10 ,11] sont susceptibles d'être occupées par des autres ions tel que :



Cette remarque allait susciter de nombreuses recherches scientifiques concernant la substitution des ions de fer par des ions monovalent **A**<sup>+</sup> et des ions trivalent **B**<sup>+3</sup> et son influence sur la distribution cationique dans le wolframite, cette étude revêt un intérêt très important pour la recherche de structure hôte pour les applications optiques.

Les ions trivalent présentant la séries de lanthanides La<sup>+3</sup> ,Ce<sup>+3</sup> ,Pr<sup>+3</sup> , Nd<sup>+3</sup> ,Pm<sup>+3</sup> ,Sm<sup>+3</sup> ,Eu<sup>+3</sup> ,Gd<sup>+3</sup> ,Tb<sup>+3</sup> ,Dy<sup>+3</sup> ,Ho<sup>+3</sup> ,Er<sup>+3</sup> ,Tm<sup>+3</sup> ,Yb<sup>+3</sup> et Lu<sup>+3</sup> obéissent aux critères de l'insertion dans des matrices cristallines des tungstates dans lesquelles la compensation des charges est vérifiée et la tailles des rayons ionique des lanthanides est compatibles avec la taille d'élément alcalin.

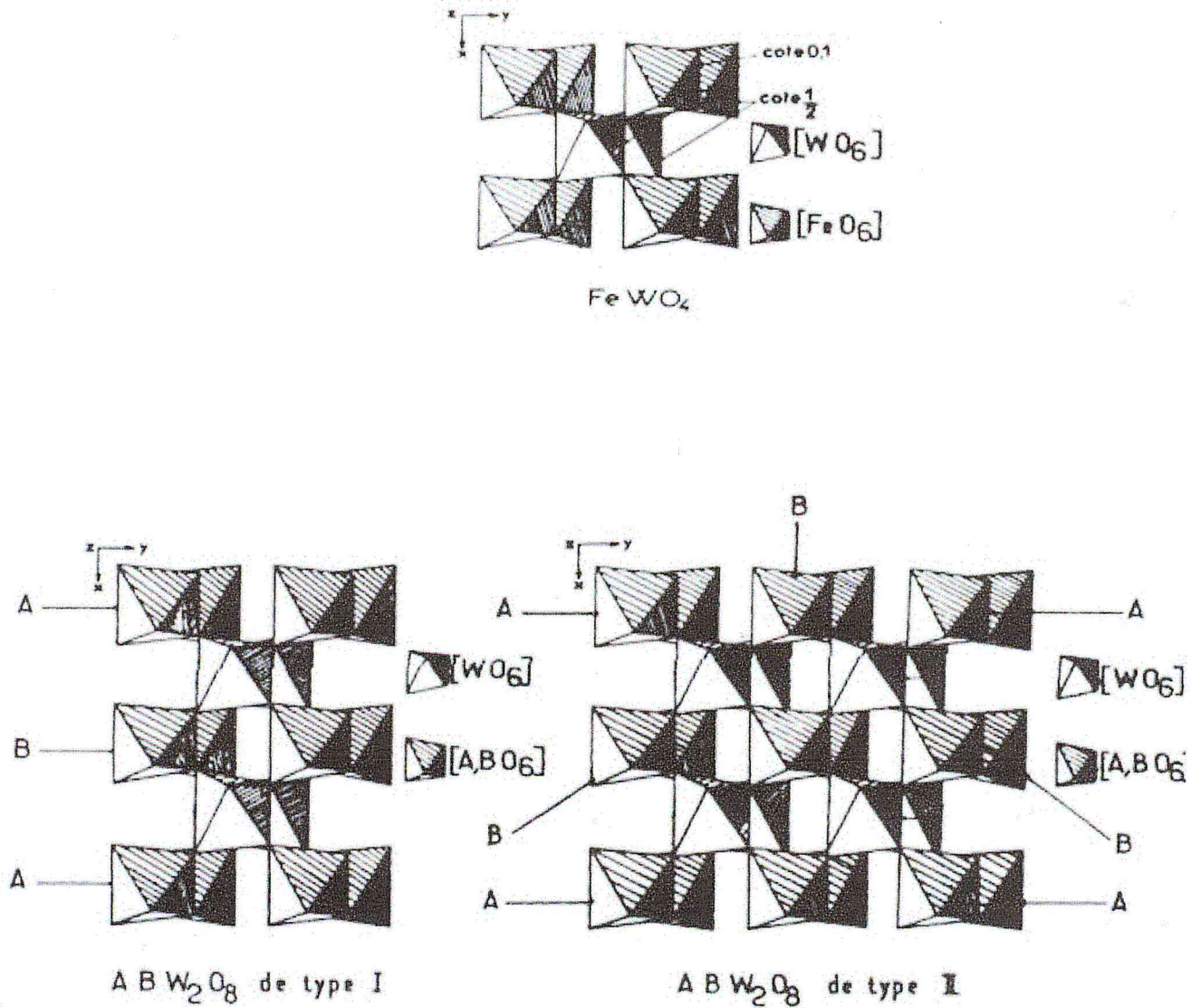


Figure I.8 : Substitution du fer [14]

P.V Klevtsov, A.V Demenev, R.F Klevtsova ainsi que R. Salmon [14] ont montré que quel que soit la nature des ions A et B, les octaèdres AO et BO subissent une sensible déformation dans la direction ox en fonction du rayon ionique du cation trivalent.

Cette distribution se retrouve dans les composées  $LiYbW_2O_8$  et  $LiLuW_2O_8$  et plus précisément dans la variété  $\beta$  qui elle est plus stable thermodynamiquement que la variété  $\alpha$ .

### I-4-3 Propriétés structurales de composé LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Le composé cristallise selon le système monoclinique [15] avec (a) différent de (b) différent de (c) et l'angle  $\alpha=\gamma=90^\circ$ , talque  $\beta>90^\circ$ .

```
-P 2yc [P 1 2/c 1] #13
a=5.046Å
b=5.540Å
c=10.726Å
α=90.000°
β=114.971°
γ=90.000°
```

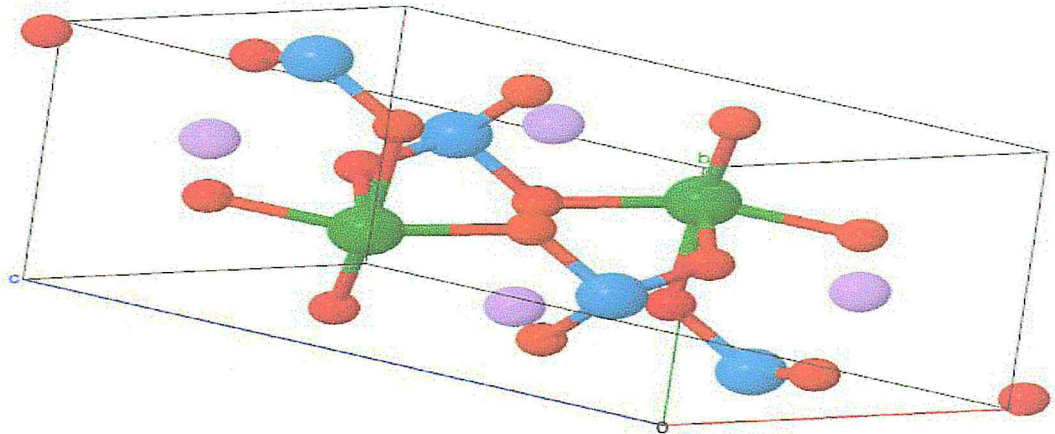


Figure I.9 : Structure cristalline du composé LiLuW [15]

- Les boules en rouge : atomes d'oxygène.
- Les boules en bleu : atomes de Lithium.
- Les boules en vert : atomes de Lutécium.
- Les boules en mauve : atomes de tungstène.

Les paramètres de maille pour le groupe de symétrie d'espace P2/n sont représentés dans le tableau I.4, ci-dessous :

Groupe d'espace	P 2/n
A	0.985 nm
B	0.5781 nm
C	0.4999 nm
alpha=gamma	90°
Beta	93.50

Tableau I.4 : Groupe d'espace de  $\beta$ -LiLu (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[15].



## I-5 Structure isotype $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$

La structure de  $\beta\text{-LiLu}(\text{WO}_4)_2$  rencontrée dans les oxydes de tungstène ordonnées dérive de la structure mère de type  $\beta\text{-Li Yb} (\text{WO}_4)_2$ , ce sont les structures isotypes. La position des sites cristallographie des deux phases sont proche et comparables (Tableau I.5).

Site	x	y	z	site	x	y	z
<b>W</b>	0.0156	0.1808	0.2503	<b>W</b>	0.2653	0.1808	0.0156
<b>Yb</b>	$\frac{1}{4}$	0.6972	$\frac{1}{4}$	<b>Lu</b>	$\frac{1}{2}$	0.697	$\frac{1}{4}$
<b>Li</b>	$\frac{1}{4}$	0.315	$\frac{3}{4}$	<b>Li</b>	0	0.315	$\frac{1}{4}$
<b>O1</b>	0.114	0.629	0.896	<b>O1</b>	0.153	0.104	0.601
<b>O2</b>	0.138	0.374	0.403	<b>O2</b>	0.253	0.374	0.138
<b>O3</b>	0.115	0.090	0.971	<b>O3</b>	0.282	0.629	0.386
<b>O4</b>	0.101	0.896	0.448	<b>O4</b>	0.356	0.09	0.385

Tableau I.5 : Positions des atomes dans l'espace [7,15]

## I-6 Sites cristallographiques

Chaque atome tungstène est entourée de 6 oxygènes dont les plus proches voisins sont au nombre de 4, l'ordre de la distance interatomique et l'ensemble des liaisons atomiques forme un octaèdre  $\text{WO}_6$  déformé. La structure de  $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$  a été largement étudié, en particulier dans le cas des ions lanthanides en raison des propriétés luminescentes. Ces propriétés luminescentes des tungstates sont souvent très compliquées car elles présentent plusieurs bandes d'émissions. Dans la structure des wolframites type  $\beta\text{-LiLu}(\text{WO}_4)_2$  il y a réduction de la symétrie dans le site octaédrique déformé. L'axe de rotation d'ordre 2 représente la symétrie cristalline des sites cristallographiques du Li et de l'Yb et l'axe d'ordre 1 décrit la symétrie des sites des oxygènes [12].

La stabilité thermique du double tungstate  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  a été étudiée par les auteurs de la référence [5] en utilisant l'analyse thermique différentielle sous air, le matériau a subi une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}$  par heure et a suivi le même processus tel que décrit dans la référence [6].

Pour les composées  $\text{LiErW}$  et  $\text{LiTmW}$ , des transformations polymorphiques ont été observées [4] les cristaux sont de structure monoclinique et leur taille est appréciable du fait de l'intervalle de température assez large dans lequel ils apparaissent.

La stabilité de la structure wolframite monoclinique à basse température résulte du fait que la transformation polymorphique commence à haute température et qu'elle persiste jusqu'à l'ambiante. Ces remarques sont aussi valables pour la série des lanthanides allant de Er à Lu. La confirmation de la stabilité est confortée par les études thermiques de ces composés [9].

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

Ion lanthanide	La transformation polymorphique ( $^\circ\text{C}$ )	Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )
Tb	774	1120	346
Dy	840	1108	268
Ho	882	1086	204
Er	968	1069	131
Tm	976	1008	32
Y	904	1056	152

Tableau I.6 :Températures de transformations polymorphiques des cristaux [9]

## I-7 Substitution des lanthanides dans la matrice double tungstate

Nous avons introduit dans les réseaux tridimensionnels d'octaèdres des ions trivalents et nous avons d'abord étudié le réarrangement que subissait le réseau octaédrique de  $\text{LiLuWO}_4$  lors de la substitution partielle des ions  $\text{Lu}^{3+}$  par des d'éléments de  $\text{Tm}^{3+}$ , la compensation de charges électriques étant assurée par des ions activateurs qui soient susceptibles d'occuper les sites octaédriques. Il en résultait obligatoirement une perturbation atomique du réseau cristallin. L'ion introduit était soit un ion tri valent suffisamment gros soit un ion terre rare suffisamment petit. Il se plaçait dans la plus petite entité cristallographique constituant la maille primitive. La taille ionique de l'élément lanthanide compatible à celui qui apparaissaient dans le réseau de la famille de wolframite, de plus leurs rayons ionique étant proches cela leur permet de se substituer facilement entre eux sans au qans changement de la structure cristallin. C'est exactement le cas de thulium dans le matériau  $\text{LiLuW}$ .

## I-8 Spectroscopie des ions terres rares

Les terres rares ont été découvertes en 1794 par J. Gadolin a Ytterby en Suède sous forme d'oxydes, au début de 20<sup>ième</sup> siècle la forte luminescence des ions terres rares est bien connue mais il faut attendre les années 1960 pour voir se développer les matrices oxydes cristallin dopés avec des éléments terres rares, c'est la démonstration du premier laser a rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Cr}^{2+}$ ) présenté par Maiman [16].

La famille des lanthanides regroupe les éléments de numéro atomique compris entre  $Z = 57$  et  $Z = 71$ , ces éléments possèdent des raies d'émissions fines qui sont peut sensible a l'environnement cristallin contrairement à les éléments de transitions des orbitales d et couvrent la quasi-totalité du domaine spectral avec des longueurs d'onde allant du proche infrarouge à l'ultraviolet [17] ainsi que cette série très intéressante pour des applications à forte puissance comme les diode lasers.

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 occupées, les configurations électronique de quelque ions terres rares sont données dans le tableau I.7 :

L'ion lanthanides	électrons dans la couche 4f	rayons ioniques (Pm)	termes spectroscopie	Énergie de 4f ( $\text{Cm}^{-1}$ )
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>	1700
Dy <sup>3+</sup>	9	177.40	<sup>5</sup> H <sub>15/2</sub>	1900
Ho <sup>3+</sup>	10	176.61	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	2160
Er <sup>3+</sup>	11	175.66	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>	2440
<b>Tm<sup>3+</sup></b>	<b>12</b>	<b>174.62</b>	<b><sup>3</sup>H<sub>6</sub></b>	<b>2640</b>
Yb <sup>3+</sup>	13	193.92	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>	2880

Tableau I.7 : Caractéristiques spectroscopiques des terres rares

Les rayons des ions terres rares diminuent régulièrement de 1.11 Å pour le cérium à 0.94 Å pour l'ytterbium, 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 [18].

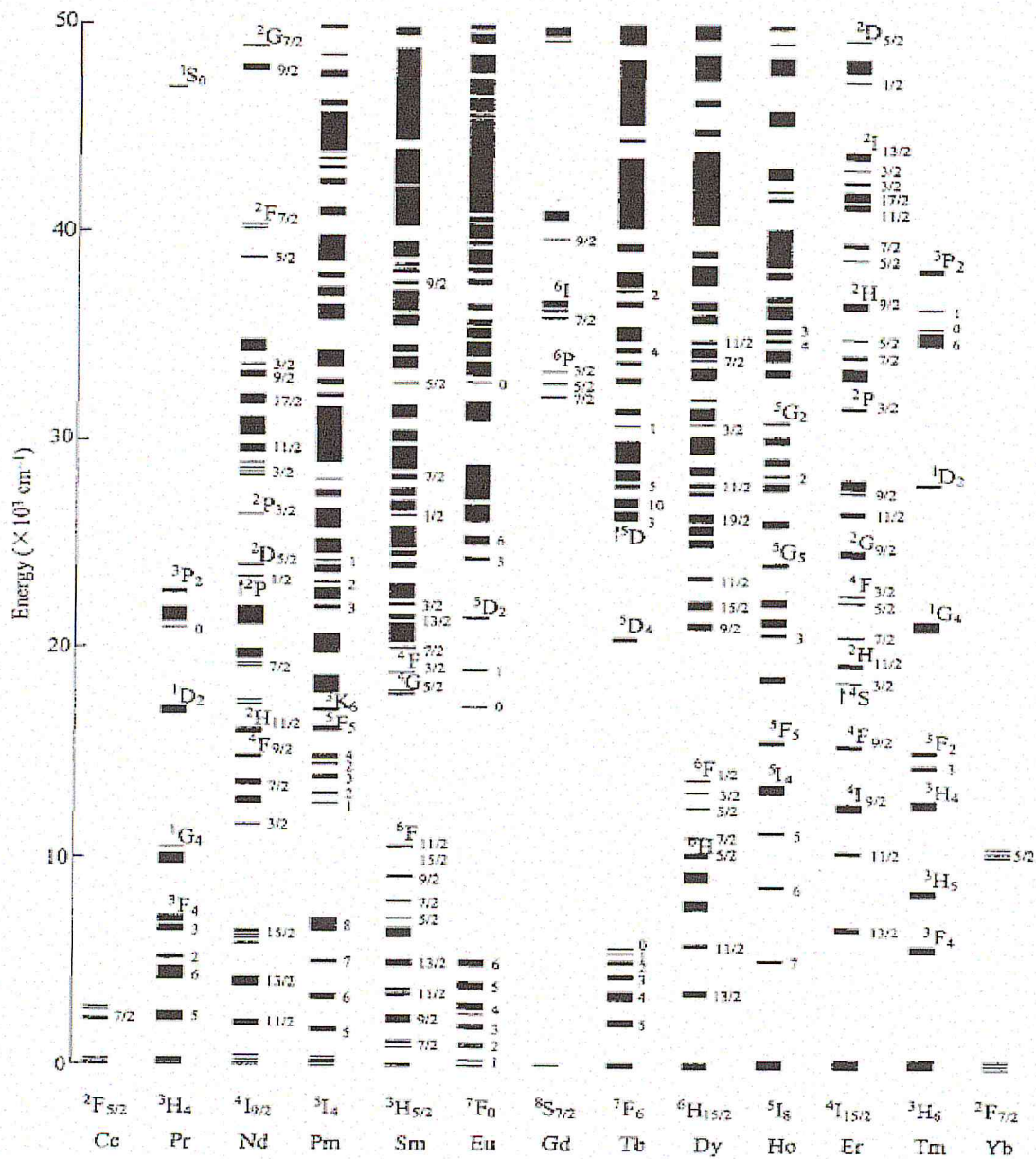
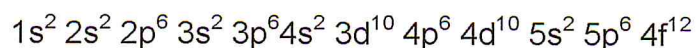


Figure I.10 : Diagramme d'énergie de Dieke [18]

Le thulium fut découvert en 1875 par le chimiste Suédois Clèves [19] c'est un ion trivalent de numéro atomique 69, faisant 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  $H\Psi = E\Psi$ .  $\Psi$  est associée à la fonction d'onde de l'ion alors que  $E$  est l'énergie du niveau considéré.

L'ion trivalent se trouve dans le terme  $^3H$ . 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 espacés environnent  $10000\text{ cm}^{-1}$ .

### **I-9 Effet de la matrice hôte double tungstate sur l'ion $Tm^{3+}$**

Lorsque l'ion  $Tm^{3+}$  est inséré dans une matrice hôte, il ressent l'influence des ions avoisinants. Les ions de la matrice exercent ainsi sur les électrons de la couche 4f de thulium des forces électrostatiques : c'est le champ cristallin. Ils vont ainsi pouvoir contribuer à la levée de dégénérescence partielle ou totale des termes spectroscopies.

Les couches externes totalement remplies jouent le rôle d'un écran électrostatique et la couche 4f partiellement remplie d'électrons est cependant, écrantée par les couches 5s et 5p. Le champ cristallin ne jouera donc que le rôle d'une faible perturbation sur la terre rare qui va ainsi garder des propriétés proches de celles de l'ion libre. L'action du champ de ligands, même qu'elle soit de faible intensité, a pour effet de lever partiellement ou totalement la dégénérescence des niveaux de structure fine de l'ion dopant en brisant la symétrie qui caractérise l'ion libre introduit dans la matrice de double tungstate.

## *Chapitre II : Méthode de Synthèse et Techniques Expérimentales de Caractérisation structurales*

### **II-1 Introduction**

Ce chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées pour préparer et synthétiser nos composés ainsi que pour caractériser les échantillons de composés LiLuW dopé et non dopé Tm<sup>3+</sup>.

Dans la première partie, l'élaboration des poudres polycristallines est détaillée avec la présentation des traitements thermiques expérimentaux subis par les échantillons. Puis dans la seconde partie, les techniques de caractérisation de ces matériaux doubles tungstates sont exposées : la structure cristalline des poudres est étudiée par la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption IR et spectroscopie Raman pour déterminer les modes vibrationnelles de nos composés et l'analyse par le MEB et XRF a été exposé.

#### **II-1-1 Synthèse par réaction a l'état solide**

La synthèse par réaction à l'état solide est un mode de préparation classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides a une température inférieure à leurs températures de fusion, la réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides puis se produit par diffusion des réactifs du cours vers l'interface réactionnelle [20].

#### **II-1-2 Synthèse de nos composés $\text{LiLu}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$**

Pour élaborer nos composés, nous avons utilisé des produits de base de très haute pureté présentés sous forme de poudres d'oxydes de métaux. Dans notre étude les composés ont été synthétisés à partir d'un mélange d'oxydes. Les composés de départ sont les produits suivants :  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{Tm}_2\text{O}_3$

Les oxydes	Pureté (%)	Origine
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.998	Alpha Caesar
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.999	Aldrich
WO <sub>3</sub>	99.700	Venterons
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.990	Aldrich Chemical

Tableau II.1 : Caractéristiques et origine des produits de départ.

La synthèse a été effectuée au laboratoire LASICOM du département de physique de l'université Blida1 et a permis de former les produits suivants :

- Synthèse de LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> non dopé.
- Synthèse de LiLu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> dopé Tm<sup>3+</sup> avec les concentrations molaires suivantes : 0.5, 1, 2, 3, 5 et 7%.

Nous avons procédé à une série de synthèses sur un matériau de la famille des wolframites de formule générale AB(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> avec A=Li et B=Lu. Ce composé est appelé double tungstate de lithium et de lutétium. Les caractéristiques de ce composé sont nombreuses et on peut citer parmi elles les propriétés optiques dans les applications laser, scintillation ou bien de phosphorescence.

La préparation des composés double tungstates est d'abord effectuée par le mélange des quantités stœchiométriques des produits de bases ensuite, pour réaliser la réaction chimique à l'état solide nous appliquons un traitement thermique approprié.

## II-2- Étapes de synthèse des composés LiLu<sub>1-x</sub>Tm<sub>x</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

### II-2-1- Matériels utilisés

Pour réaliser les synthèses de nos échantillons, nous avons utilisé du matériel pour le broyage, la pesée et le traitement thermique. Les matériels utilisés sont :

- 1- Un four à moufle de marque **CARBOLITE** muni d'un régulateur Eurotherm 3216 (Figure II.1). Le four est constitué : d'un système d'alimentation et un système de commande numérique. Le régulateur de température repose sur des algorithmes PID (Proportionnel, Intégrale et Dérivée) offrant une excellent



régulation thermique, ce programme stocke et exécute un seul programme de 8 segments de rampe/d'arrêt.

- 2- Une nacelle en alumine qui sert de support aux produits de synthèse durant la calcination (Figure II.2).
- 3- Une balance électronique de précision de marque Sartorius à 3 décimales pour les pesées des matériaux (Figure II.2).
- 4- Un mortier et un pilon en agate pour le broyage des mélanges de nos produits (Figure II.3).



Figure II.1 : Four de type  
CARBOLITE.



Figure II.2 : Nacelle et la balance  
Sartorius.



Figure II.3 : Mortier en agate

### II-2-2 Pesée et broyage

Pour élaborer nos composés, on prend pour chaque synthèse des quantités de produits de bases qui sont pesés à l'aide d'une balance de précision au moyen

d'un support en papier d'aluminium. Pour chaque matériau de bases on tare la balance, ensuite on met le produit dans le papier d'aluminium, ce dernier est changé à chaque pesée pour éviter la contamination des produits oxydes. Après on pèse notre produits au moyen d'une balance numérique Sartorius en prenant soin de peser avant et après chaque traitement thermique. Ce mélange d'oxydes est broyé soigneusement a l'aide d'un mortier et un pilon en agate afin d'obtenir un mélange fin et homogène.

Il est nécessaire de synthétiser une poudre homogène ayant des grains de petite taille en général de taille inférieure ou égale a 10  $\mu\text{m}$  [2] pour éliminer les phénomènes de micro-absorption et d'extinction dans les réseaux des polycristaux. La poudre broyée est mise dans une nacelle en alumine afin de la déposer dans le four à résistance. Une fois le four refroidi les produits synthétisés sont récupérés.

### II-2-3 Calcination

Cette opération pour le but de transformer le mélange des poudres en un matériau de composition et de structure cristalline définie. Les matériaux sont soumis a un cycle thermique, ce traitement thermique se fait dans un four a régulations en programmant le four en réglant les paramètres de traitement qui sont : la vitesse de montée en température, la durée du palier, la rampe de refroidissement.

### II-3 Élaboration du composé $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$

Pesées :

Les produits de base	Pesée (g) pour un composé de 1.50 g
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.082
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0.440
$\text{WO}_3$	1.026

Tableau II.2 : Pesées des oxydes utilisés pour la préparation du  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$

Le but de la synthèse est d'obtenir le composé double tungstate de lutétium  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  avec une charge de 1.5g.

La synthèse utilisée pour aboutir au composé est obtenue selon la réaction suivante :



Nous avons utilisé des produits de bases sous forme des oxydes à haute pureté, les quantités stœchiométriques de ces produits ont été soigneusement pesées, en prenant soin de ne pas contaminer les produits.

Les poudres sont ensuite broyées dans un mortier en agate puis placées dans une nacelle en alumine, la couleur de produit obtenu est blanche, pour chaque opération nous pesons systématiquement la nacelle avec son contenant afin de le comparer avec le poids après réaction, la nacelle est ensuite placées a l'intérieure du four.

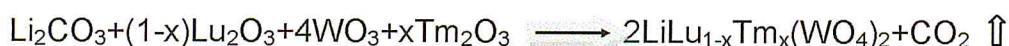
Nous avons utilisé une nacelle de masse 34,724 g. La nacelle chargée a une masse de 36,211g. Après le tarage de la balance on a trouvé  $m_{\text{charge}}=1,481\text{g}$  les pertes sont dues à la manipulation des oxydes.

Avec une rampe de 120 °C/ heure, le four atteint la température de 800 °C au bout de 6h et 40min, Une fois la réaction de calcination réalisée, le four est mis hors tension pour le laisser refroidir jusqu'à la température ambiante.

### II-3-1 Élaboration du composé $\text{LiLu}(\text{WO}_4)$ dopé $\text{Tm}^{3+}$

Les poudres polycristallines de formule  $\text{LiLu}_{(1-x)}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ , ou x est la fraction molaire des ions  $\text{Tm}^{3+}$ , ont été préparées par réaction a l'état solide pour  $x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.07$  et 0.10

Préparation du composé avec une charge 1.50 g. Les synthèses donneront des composés obtenus suivant la réaction chimique suivante :



Dans ce cas nous avons utilisé des produits de bases  $\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Lu}_2\text{O}_3, \text{WO}_3, \text{Tm}_2\text{O}_3$

**Pour la concentration de 2% :**

Les produits de base	Pesée (g) pour un composé de 1.50 g
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.082
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0.440
$\text{WO}_3$	1.027
$x\text{Tm}_2\text{O}_3$	0.001

Tableau II.3 : Pesées du composé  $\text{LiLu}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$  pour la concentration 2%

Avec une rampe de 120°C/heure, le four atteint la température de 800 °C au bout de 6h et 40min, Une fois la réaction de calcination réalisée le four est mis hors tension pour le laisser refroidir jusqu'à la température ambiante afin de pouvoir retirer le composé. Récupération de matériau pour le dopage de 2%, la pesée de la nacelle vide 26.684g et la masse de nacelle chargé donne  $m_{\text{nacelle}} = 28.169 \text{ g}$  et la masse chargée égale 1.473 g.

## II-4 Techniques d'analyse et de caractérisations

### II-4-1 Diffraction des rayons X

#### II-4-1-1 Principe de diffraction des rayons X

Pour caractériser les échantillons élaborés et suivre l'évolution de leur structure cristalline en fonction des traitements de dopage subis, on a mis en œuvre la technique de diffraction des rayons X qui a été réalisée sur un diffractomètre de poudres, un tel appareillage est essentiellement composé de trois parties : la source des rayons X, l'échantillon, le détecteur (Figure II.5).

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

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

Où  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire des plans hkl et  $\theta_{hkl}$  l'angle que fait cette famille de plans avec la direction du faisceau incident.

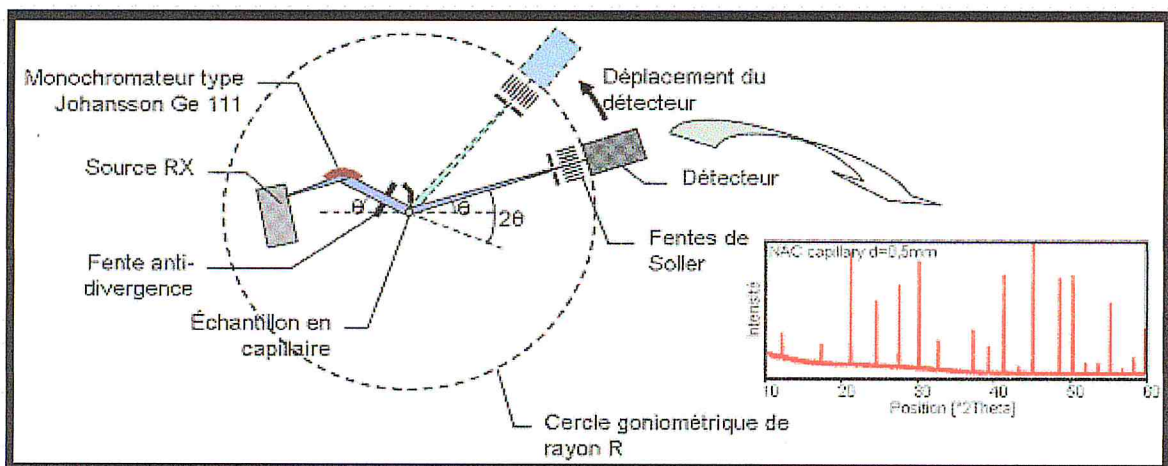


Figure II.4 : Principe de diffraction des rayons X.

## II-4-1-2 Application

Nous avons utilisé un diffractomètre des rayons X de type Bruker D8 du centre de diffractométrie de Lyon1, muni d'un monochromateur et d'une anticathode en cuivre avec deux longueurs d'ondes des radiations  $\text{CuK}\alpha_1$  et  $\text{CuK}\alpha_2$ :  $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ . Cet instrument caractérisé par la configuration  $\theta/2\theta$  de Bragg-Brentano. Dans cette configuration l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X mobile dans une position symétrique, un balayage des angles des diffractions est effectuée, lorsque un angle correspondant à une famille de plans (h k l) ou la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre la variation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le système électronique amplifie et donne un signal lié au l'ordinateur se forme d'allure de spectre des rayons X,  $I=f(2\theta)$  [21,22].

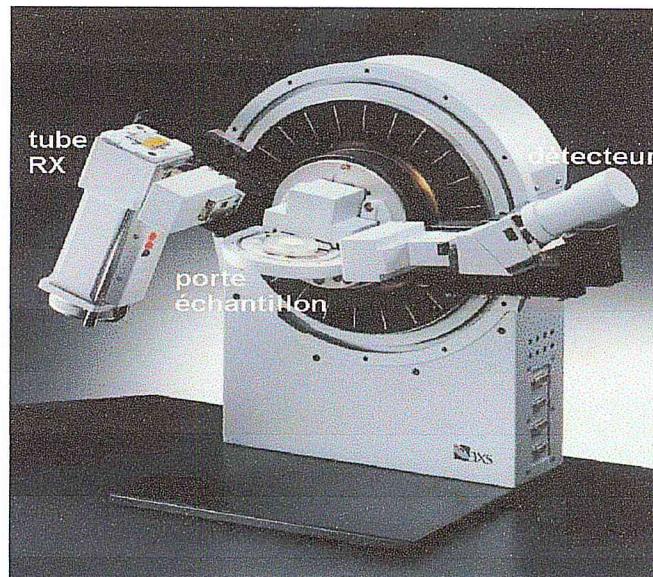


Figure II.5 : Photographie de diffractomètre de Rayons X type Bruker D8

Une analyse des diffractogrammes des rayons X permet d'accéder aux diverses caractéristiques structurales d'un matériau solide cristallin. Parmi ces caractéristiques on peut citer :

- **La position** : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul des paramètres de la maille.
- **La forme** : la forme des raies de diffractions donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur la taille moyenne des cristallites constituant le cristal.

- **L'intensité relative** : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille [20, 21, 22].

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier **J.C.P.D.S** (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### **II-4-1-3 Principe de la méthode de Rietveld**

En 1969, H. M. Rietveld [23,24] a décrit une méthode permettant d'extraire le maximum d'informations structurales à partir du profil de diagramme de diffraction. Il est important d'ajouter que, récemment l'extraction d'information est devenue plus pratique et facile, ceci est dû aux développements des appareils de diffraction.

L'hypothèse de Rietveld consiste à ajuster une fonction analytique sur un profil expérimental du point de vue purement mathématique.

Dans le cadre de ce travail de mémoire nous avons utilisé le programme développé par J.Rodriguez-Carvajal[25] appelé FULLPROF. Ce programme utilise les concepts décrits plus hauts à l'aide du programme Winplotr[26].

### **II-4-1-4 Facteurs de confiance**

Les paramètres à optimiser sont appelés facteurs d'accord de structure ou bien les facteurs de profils et qui sont :  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  et Goodness Of Fit ou le facteur  $\chi^2$ .

Ces facteurs se définissent comme les critères les mieux adaptés pour juger la qualité d'un affinement, tel que le facteur pondéré  $R_{wp}$ . C'est celui qui reflète le mieux l'avancement global d'un affinement puisqu'il fait intervenir à son numérateur la quantité minimisée  $\chi^2$ , il sera en conséquence plus sensible à la fluctuation du fond continu. Il a pour forme limite,  $R_{exp}$  le facteur attendu en absence de toutes les erreurs systématiques pour  $n$  observables et  $m$  paramètres variables, le facteur Gof permet d'assurer le bon modèle structural choisi et il informe aussi sur la présence d'erreurs systématiques induits par l'affinement.

Ces facteurs de confiance sont calculés pour chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et la structure analysé [27]. Les facteurs les plus utilisés sont :

$$\text{Le résidu de profil : } R_p = 100 \times \frac{\sum_i |Y_i - Y_{cl}|}{\sum_i Y_i}$$

$$\text{Le résidu pondéré : } R_{wp} = 100 \times \frac{\sqrt{\sum_i W_i (Y_i - Y_{cl})^2}}{\sqrt{\sum_i W_i (Y_i)^2}}$$

$$\text{Le résidu attendu : } R_{exp} = 100 \times \frac{\sqrt{n+m+c}}{\sqrt{\sum_i W_i (Y_i)^2}}$$

Avec **n** et **m** définie dans (1) -voir annexe- et **c** le nombre de contraintes, la valeur de  $n+m+c$  représente le degré de liberté et ce résidu dépend essentiellement la statistique de comptage. On donne la qualité de l'affinement par

la relation suivante :

$$\chi^2 = \frac{\sum_i W_i (Y_i - Y_{cl})^2}{n - m + c}$$

## II-4-2 Spectromètre FTIR

### II-4-2-1 Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique de caractérisation puissante permettant de sonder les différents modes de vibration des liaisons chimiques existants entre les atomes d'un matériau. Le spectre est établi en faisant traverser l'échantillon étudié par un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est située dans la gamme de l'infrarouge [28-35]. Lorsque la fréquence du rayonnement incident et la fréquence propre d'un mode de vibration de l'échantillon coïncident, il y a absorption et on observe alors un pic d'absorption à la longueur d'onde correspondante.

La position du pic d'absorption, son intensité et sa largeur à mi-hauteur sont les facteurs permettant de déterminer les modes de vibrations mis en jeu dans le cristal. La position du pic est fortement influencée par la configuration des premiers et seconds proche voisins. Dans notre travail nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour identifier les modes de vibrations de la famille de wolframite de type  $\beta$ -Li Lu (WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

## II-4-2-2 Appareillage

Dans notre travail et pour une caractérisation structurale par la spectroscopie d'absorption infrarouge nous avons utilisé comme un équipement un spectromètre FTIR JASCO-4100 (Figure II.6)



Figure II.6 : Spectromètre FTIR JASCO-4100

Un spectromètre FTIR *JASCO-4100* comporte essentiellement cinq parties :

- Une source lumineuse, un dispositif permettant de générer les interférences, un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires comme le porte-échantillon qui dépendant du mode de mesures utilisé (la réflexion ou la transmission), un détecteur ou capteur photosensible ou phénomène d'absorption et convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable et mesurable par le système informatique.

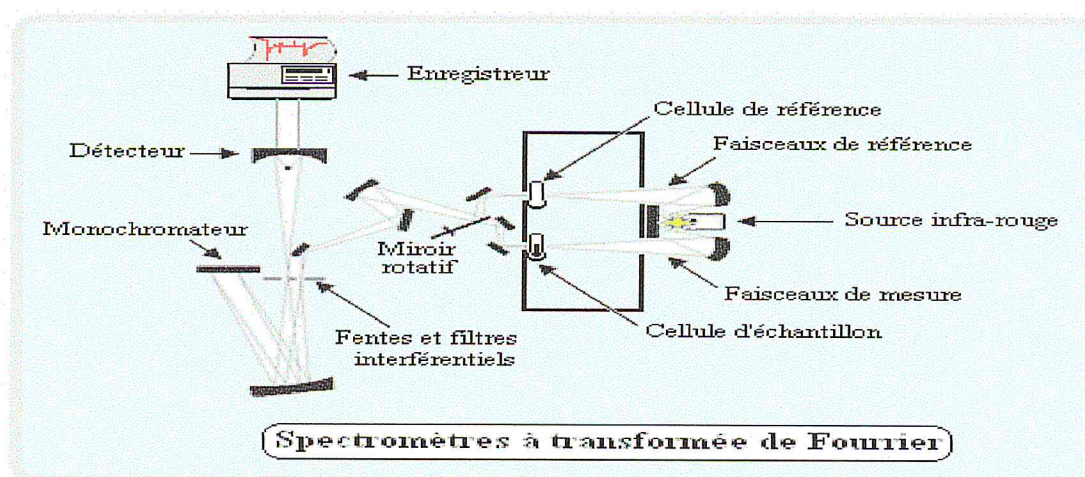


Figure II.7 : Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier



### II-4-2-3 Application

Une analyse infrarouge a transformé de Fourier a été effectuée sur 6 échantillons, le premier c'est le composé blanc, et les autres sont les composés  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  dopés à différentes concentration de terre rare.

### II-4-2-4 Préparation des pastilles

Pour préparer les échantillons sous formes de pastilles au niveau de **laboratoire de Chimie industrielle** de l'Université Blida 1, on suit les étapes :

On utilise une balance numérique de précision à quatre chiffres, on tare la balance ensuite en met les composés dans du papier d'aluminium on prend 1 mg de l'échantillon avec 250 mg de potassium de Bromure ou le Kbr. Le Kbr est un sel sec spécialisé pour la spectroscopie infrarouge, il est transparent dans la gamme de l'infrarouge et n'absorbe pas ces rayonnements donc joue le rôle de collage des échantillons (Figure II.8)

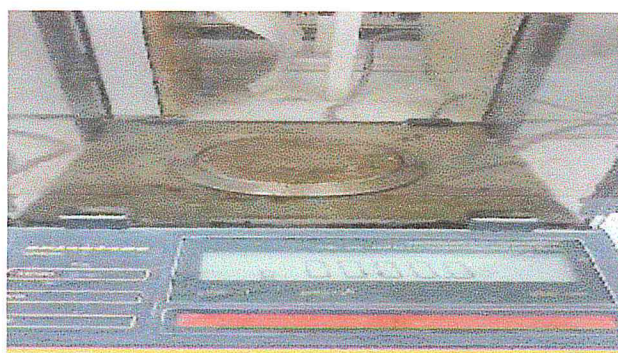


Figure II.8 : balance numérique

Le mélange de produits est broyé soigneusement à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate, ce dernier est très dur et ne contaminé pas les matériaux. La poudre blanche broyées obtenu est mise dans une moule cylindrique fermé par une bille spécifique pour les deux coté de moule, ce dernier est traité thermiquement par une température de four entre  $60^\circ$  et  $70^\circ$  pour évité la contamination des produits préparé à haute qualité (Figure II.9).



Figure II.9 : Mortier en agate et le moule utilisé

A la fin nous avons pressé nos composés à l'aide de presse hydraulique, la compression effectuée jusque 10 tonnes. On récupère finalement les pastilles préparé pour l'analyse FTIR (Figure II.10).



Figure II.10 : Presse hydraulique

L'analyse des échantillons a été réalisée avec un spectromètre de type JASCO FTIR-4100 à un seul faisceau de nombre d'onde compris entre  $4000$  et  $380\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de  $4\text{ cm}^{-1}$ , comme première étape nous avons fait le BKG background (arrière plan pour éliminé les impuretés de l'atmosphère dans la cellule) au niveau de **Département de Chimie** de la faculté des Sciences de L'Université de Blida 1.

### II-4-3 Spectroscopie Raman

#### II-4-3-1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est basée sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec les modes de vibration de molécules [28-35], cette technique non destructive utilise la diffusion inélastique des photons générant une

faible modification entre l'énergie d'excitation et l'énergie analysée, cet écart étant relié à l'énergie des niveaux étudiés, contrairement à la spectrométrie d'absorption infrarouge qui exploite le phénomène de résonance. Lorsque le cristal à étudier est excité par une lumière monochromatique intense par effet de LASER, la radiation incidente est diffusée. L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence deux composantes : le premier est de même longueur d'onde que le faisceau excitateur, c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh et la seconde a une longueur d'onde différente de celle du faisceau excitateur, c'est la diffusion inélastique ou diffusion Raman (Figure II.11).

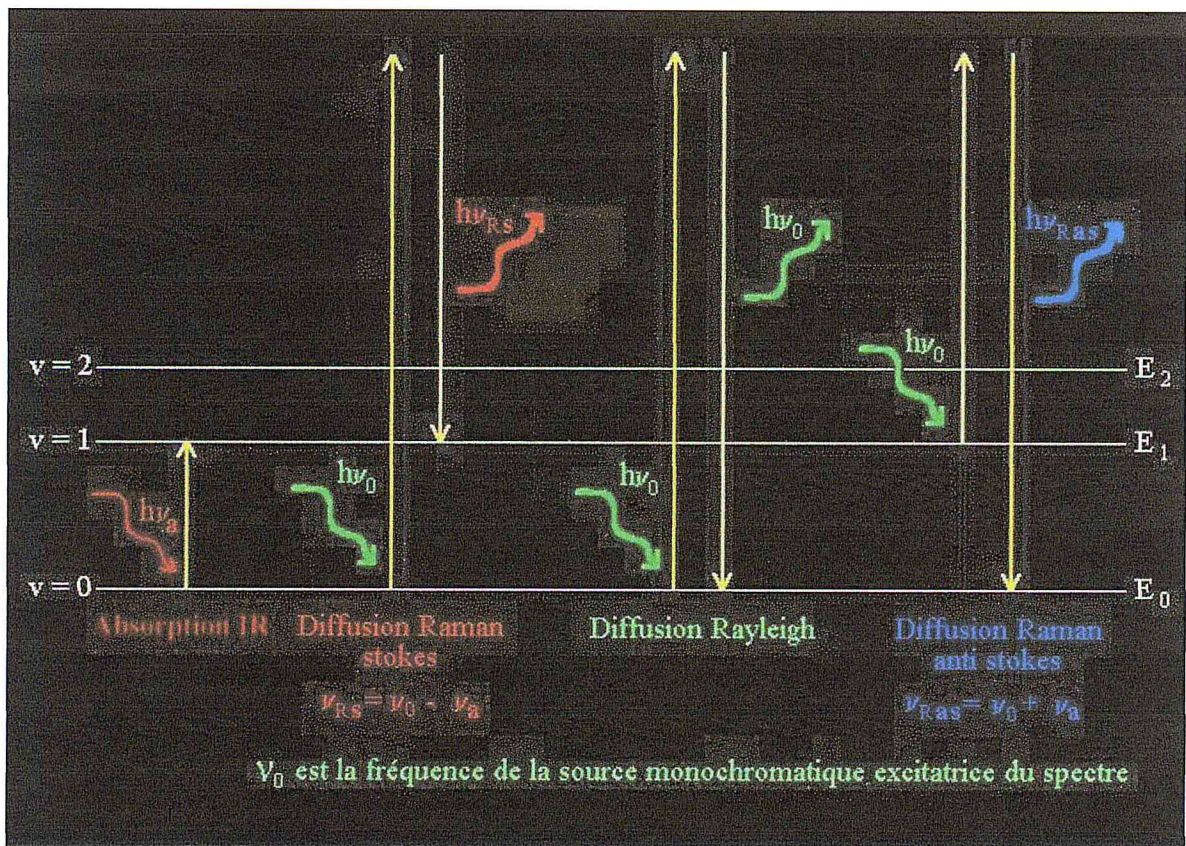


Figure II.11 : Principe de la diffusion Raman

### II-4-3-2 Application

Le dispositif utilisé est un spectromètre RAMAN Horiba Jobin Yvon Aramis (Figure II.12).



Figure II.12 : Spectromètre RAMAN Horiba Jobin Yvon Aramis

Ce micro spectromètre a les caractéristiques suivantes :

Une excitation à 633 nm de 17 mW sortie de laser, un réseau de 1800 traits/min et une résolution spectrale  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  pour le réseau 1800 traits/mm.

## **II-4-4 Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)**

### **II-4-4-1 Principe de la fluorescence des rayons X**

La spectrométrie de fluorescence de rayons X (XRF) est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière. Lorsque l'on bombarde les niveaux des atomes constituent le cristal avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie se forme des quanta  $h\nu$  à partir des niveaux de l'atome.

Dans ce cas là, le rayonnement X est absorbé par l'échantillon, suite à ce rayonnement le matériau va émettre des longueurs d'onde qui vont être réfléchies par un cristal analyseur. Ce rayonnement réfléchi va pénétrer dans un compteur des photons (détecteur), enfin les résultats seront analysés par un micro ordinateur qui va les convertir sous forme de graphique.

### **II-4-4-2 Application**

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé la spectroscopie XRF au niveau du **laboratoire de recherche FUNDAPL** de l'université Blida 1, pour une analyse quantitative dans le but de faire une analyse élémentaire de nos composés.

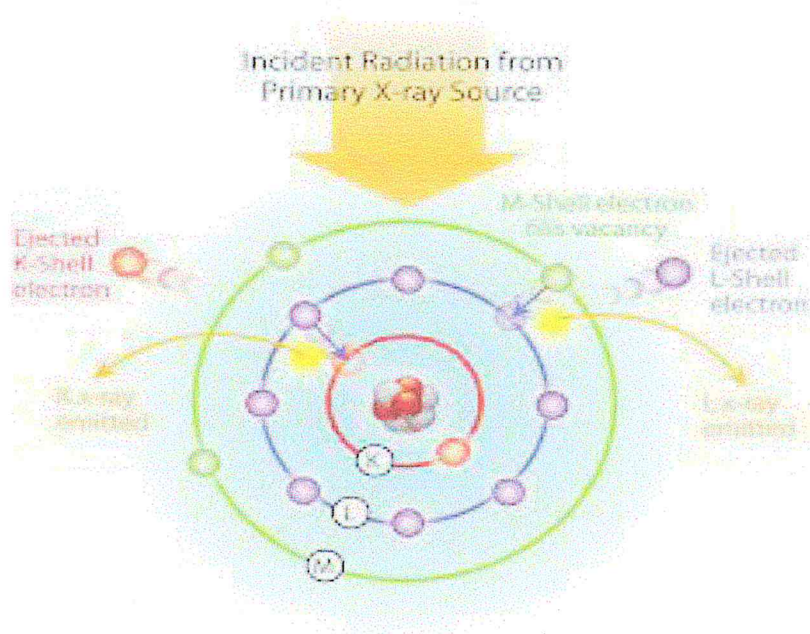


Figure II.13 : Principe du spectromètre XRF

## II-4-5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

### II-4-5-1 Principe de microscopie électronique à balayage

Microscopie électronique à balayage MEB (SEM en anglais Scanning Electron Microscopy) est un outil indispensable pour la caractérisation structurale de notre composé LiLuW. Cette technique permet d'utiliser un faisceau d'électron émis par un canon à électrons. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires, ils sont amplifiés puis détectés et converti en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope, l'ensemble des signaux permet une visualisation directe des grains constituant le cristal. Des renseignements sur la typographie de la surface des matériaux analysés et la distribution de tailles des grains ainsi que la densité des grains pourront être obtenus grâce aux différents modes d'observations dans le MEB.

### II-4-5-2 Application

L'analyse par le microscope à balayage est une caractérisation très important pour étudier la croissance cristalline d'un composé. Dans le cadre de ce travail nous

avons étudié la taille moyenne des grains qui peut jouer un rôle important dans les propriétés physique des matériaux doubles tungstates (électrique, optique,...).

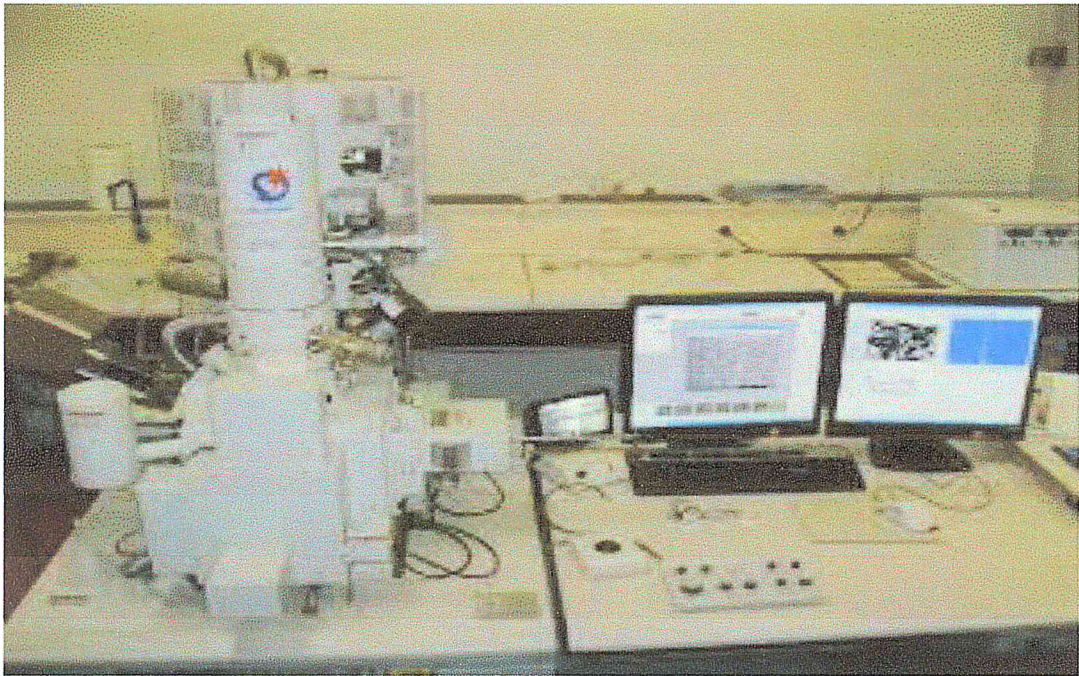


Figure II.14 : Microscope électronique a balayage

## *Chapitre III : Resultats et discusion*

### **III- 1 Introduction**

L'objectif de ce chapitre est d'exploiter les résultats de l'élaboration et de la synthèse de nos composés étudiés  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  dopé  $\text{Tm}^{3+}$  sous forme de poudres avec différentes concentrations de dopant, puis leur caractérisations structurales par la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge ainsi que par la diffusion Raman.

Les résultats obtenu dans ce travail sont présentés en deux étapes : la première étape concerne la formation de la phase  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  isotype de la phase  $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$  de structure monoclinique, de groupe d'espace  $P2/n$  avec  $Z = 2$ . Avec l'utilisation du programme Fullprof basé sur la méthode de Rietveld, et la deuxième étape concerne les caractérisations vibrationnelles des différents modes vibrationnels normaux et l'analyse par MEB et XRF.

### **III-2 Etude structurale du composé double tungstate $\text{LiLuW} : \text{Tm}^{3+}$**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressé au double tungstate appartenant au type I des wolframites, et que nous avons dopé avec l'élément terre rare  $\text{Tm}^{3+}$  de la série des lanthanides. L'ion thulium trivalent forme avec le lithium un double tungstate  $\text{LiTmW}$  appartenant au groupe I des wolframites et présente trois variétés de structures  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , alors que  $\text{LiLuW}$  présente une structure stable de type  $\beta\text{-LiLu}(\text{WO}_4)_2$  de groupe d'espace  $P2/n$ .

L'étude structurale de notre composé a été réalisée au moyen d'un diffractomètre à rayons X de type Brucker D8 Advance. Les diagrammes de diffraction obtenus sur poudre polycristalline pour la série  $\text{LiLu}_{1-x}\text{Tm}(\text{WO}_4)_2$  ( $x = 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$  et  $0.07$ ) sont représentés sur la figure III.1. Ces diffractogrammes ont été tracés à l'aide du programme Origin version 7.5 dans le but de faire une comparaison entre les différents spectres.

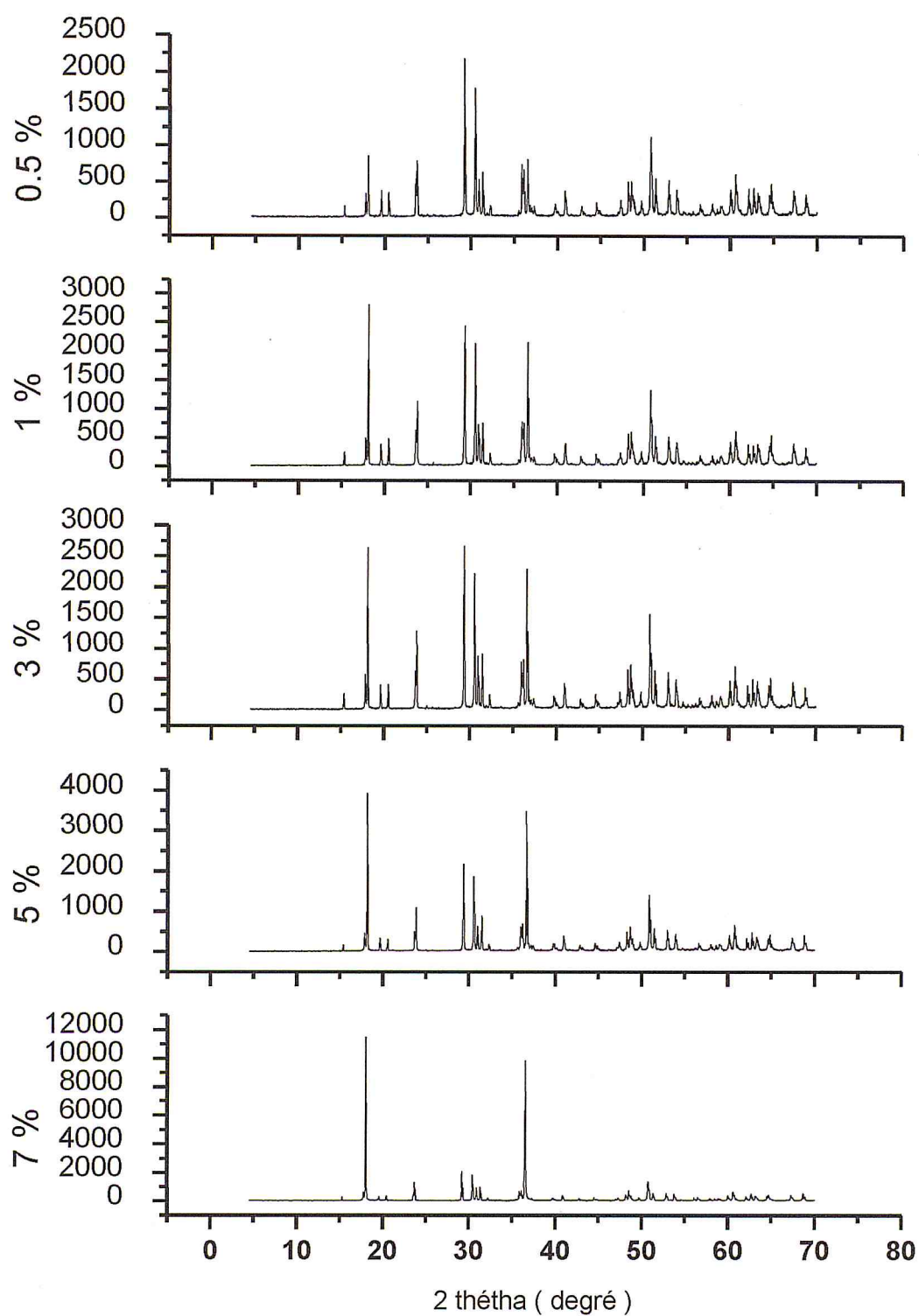


Figure III.1 :Diffractogrammes X des composés liluW :Tm<sup>3+</sup>



Ce diagramme représente les pics de diffraction X des poudres pour les différentes concentrations. Nous avons constaté que pour  $x=0.005$  l'intensité de certains pics ont changé alors que pour  $x=0.07$  des pics de la phase mère sont moins intenses. Cette diminution ou l'augmentation des intensités diffractées n'agit pas sur le type de structure de nos composés c'est-à-dire n'indique pas un changement de phase et de la structure parce que tous les pics de diffraction sont aux positions de Bragg de la structure cristalline. Cela peut aussi être le résultat de l'orientation préférentielle de certains plans cristallins lorsque les microcristaux qui forment le composé n'ont pas de répartition statistique homogène.

Pour expliquer ces phénomènes observés à l'échelle des atomes dans la structure monoclinique, nous avons fait un affinement des spectres expérimentaux par une méthode puissante parmi les méthodes d'ajustement de profil qui s'appelle l'affinement de Rietveld au moyen du programme FullProf et Winplotor 2015. Ces programmes d'affinement structuraux permettent l'optimisation de certains paramètres et de déterminer la structure dans laquelle cristallisent nos composés.

### **III-2-1 Méthode de Rietveld**

#### **III-2-1-1 Données d'entrée**

Pour faire un calcul d'affinement par FullProf on a besoin d'éditer un fichier PCR qui est nécessaire pour introduire les données expérimentales qui serviront pour les calculs d'ajustement de profil. Dans la figure suivante nous présentons un exemple de fichier PCR.

- Pour la première ligne nous déclarons le nom du composé.
- On introduit les valeurs caractéristiques du diffractomètre des rayons X pour la ligne 5 et 7.

On introduit les paramètres approximatifs de la maille, les paramètres de profil et le groupe d'espace (voir la ligne 23 et 31)

```

COMM liluw7tm
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 3.723
! Files => DAT-file: liluw7tm.dat, PCR-file: liluw7tm
!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 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
 0 0 1 0 2 0 4 0 0 1 0 0 0 0 0 0 1!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR ->
Patt# 1
1.540600 1.544390 0.50000 35.000 8.0000 0.7998 0.0000 35.00 0.0000 0.0000!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
60 0.30 0.65 0.65 0.35 0.65 4.5000 0.021866 69.9896 0.000 0.000!!
17 !Number of refined parameters!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
0.02731 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)
48.111 27.241 -29.516 25.443 26.049 -41.579
21.00 31.00 41.00 51.00 61.00 71.00
-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 1.40
-----
liluw7tm!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt lrf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
0 0 0.0.0.0.1.0 2 2 0 0 0 0.000 0 5 0
!P 2/n <--Space group symbol
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
1.0000 0.71548 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.00000 81.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-
Model
0.021112 0.003643 0.001907 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
141.000 151.000 131.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
9.851321 5.793890 4.984435 90.000000 93.119820 90.000000
91.00000 101.00000 111.00000 0.00000 121.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
1.00000 0.00000 -0.01740 0.01103 0.00000 0.00000
0.00 0.00 161.00 171.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
4.500 69.990 1

```

Figure III.2 : fichier PCR pour données d'entrée

Généralement, les profils des raies de diffraction des rayons X sont décrits par un mélange de fonctions lorentzienne et gaussienne appelé fonction Voigt normalisée définie par le produit de convolution [36, 37, 38] et qui est bien adapté à la description des profils des diffraction des rayons X (Figure III.3).

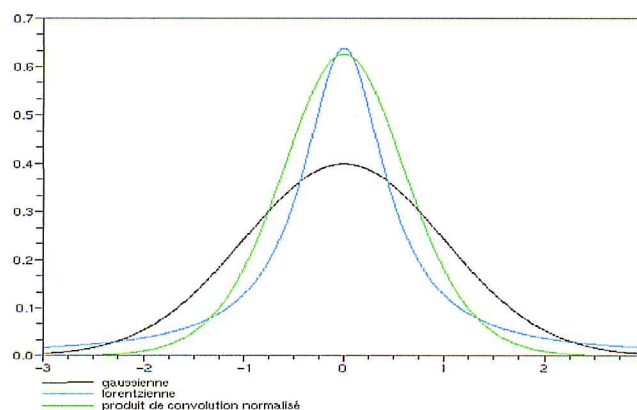


Figure III.3 :Forme pseudo Voigt d'un pic de diffraction adapté au calcul FullProf

### III-2-1-2 Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction

L'une des méthodes qui permet de calculer FWHM est montrée sur la figure ci-dessous(Figure III.4) :

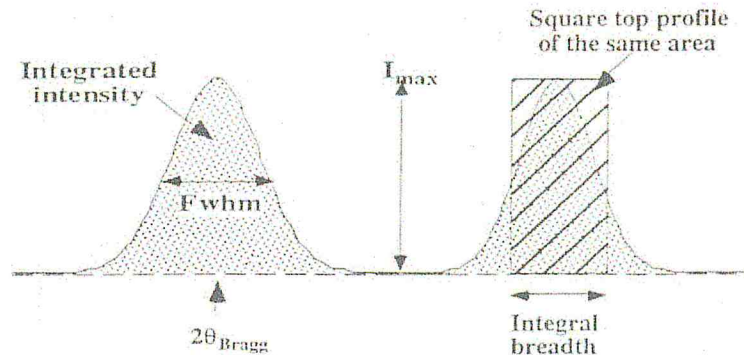


Figure III.4 :Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction

Nous donnons un exemple de calcul du Background et de la largeur à mi-hauteur FWHM sur la figure suivante :

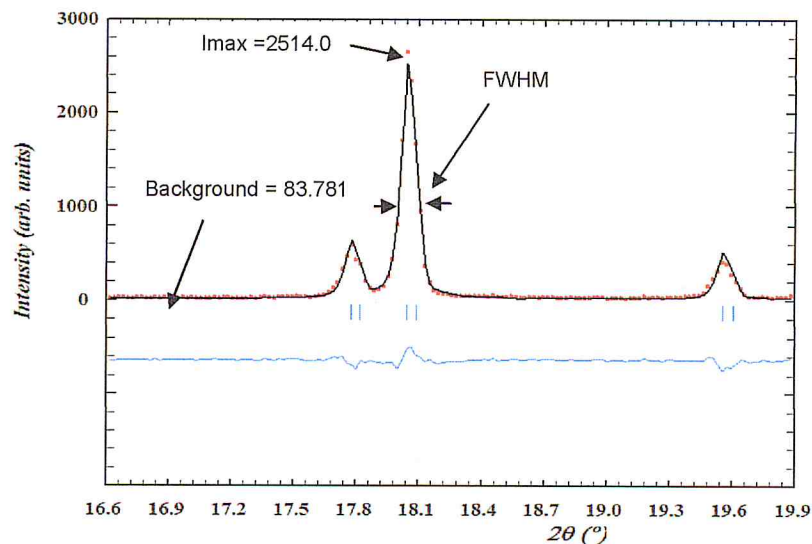


Figure III.5 :Calcul de Background

### III-2-2 Fittage des spectres expérimentaux du composé LiLuW dopé Tm

Nous avons procédé aux calculs d'affinement des structures en calculant les paramètres de profiles à savoir  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  et  $\chi^2$  qui sont souvent appelés les paramètres de confiances. En fonction des valeurs de ces paramètres nous pouvons discuter la convergense de la méthode de Rietveld.

Le calcul est bon si les facteurs de confiances sont minimum possible et dans ce cas là on peut dire qu'il y a un bon fittage des spectres expérimentaux.

Après la détermination de mode pattern matching, nous avons exécuté le calcul FullProf pour 60 cycles, en choisissant les valeurs de wdt entre 4 et 12 qui donnent lieu à un calcul convergent pour toutes les spectres, le calcul est converge pour le cycle 5, l'étude a porté sur 4 échantillons wolframites importants à cause de leur application pour l'optique active, en tenant compte des différentes concentrations de dopage par un élément de la série de L'athanides  $Tm^{3+}$  (1%,3%,5%,7%) pour le même groupe d'espace caractérise l'arrangement atomique P2/n de la phase mère LiLuW. Nos resultats sont regroupés sous forme des tableaux de valeurs ansi sous forme des spectre affiné.

### III-3 Resultats des affinements des spectres experimentaux

➤ *Pour le composé LiLuW :  $Tm^{3+}$  1%*

composé	Groupe d'espace	Paramètres affines (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	RPC	WP	Rexp	Chi 2	cycle
LiLuW :Tm X=1%	P2/n	a= 9.83892 b= 5.78659 c= 4.97889 $\alpha=90.00000$ $\beta=93.09603$ $\gamma=90.00000$	283.053	8.37	12	9.73	1.52	5

Tableau III.1 : Résultats de l'affinement structural du composé LiLuW dopé Tm1%.

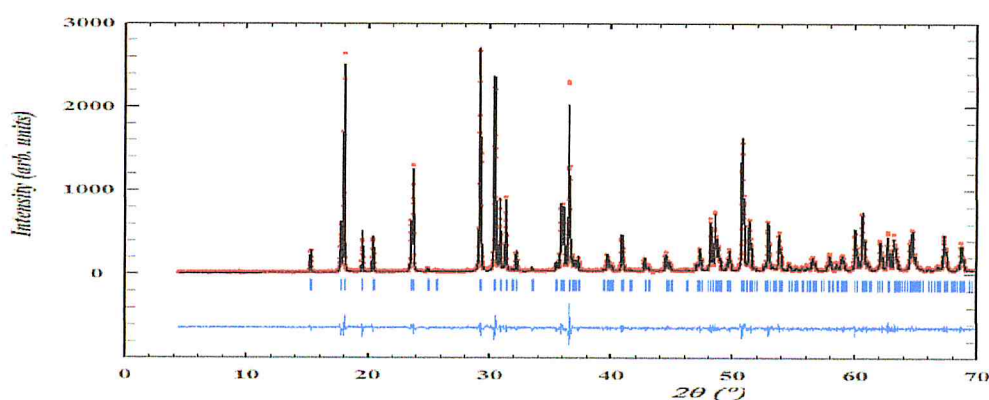


Figure III.6 : L'affinement structural du composé LiLuW dopé  $Tm^{3+}$  1%.

➤ Pour le composé Li Lu W : Tm<sup>3+</sup> 3%

composé	Groupe d'espace	Paramètres affines (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Rp	Rwp	Rexp	Chi 2	cycle
LiLuW :Tm X=3%	P2/n	a= 9.84046 b= 5.78665 c= 4.98010 α=90.00000 β=93.11952 γ=90.00000	283.163	13.2	16.5	12.92	1.63	5

Tableau III.2 : les résultats de l'affinement structural du composé LiLuW dopé Tm<sup>3+</sup> 3%.

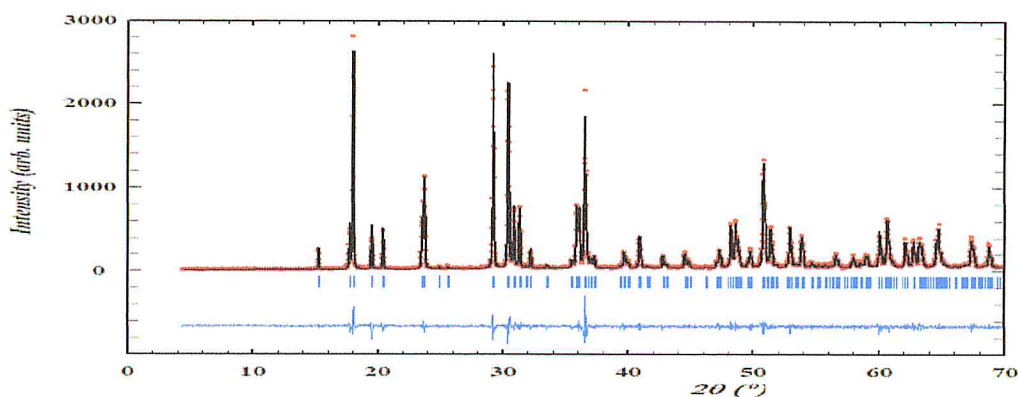


Figure III.7 : L'affinement structural du composé LiLuW dopé Tm<sup>3+</sup> 3%

➤ Pour le composé LiLuW : Tm<sup>3+</sup> 5%

composé	Groupe d'espace	Paramètres affines (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Rp	Rwp	Rexp	Chi 2	cycle
LiLuW :Tm X=5%	P2/n	a= 9.85065 b= 5.79219 c= 4.98376 α=90.00000 β=93.10994 γ=90.00000	283.939	8.95	17.6	14.97	1.38	5

Tableau III.3 : les résultats de l'affinement structural du composé LiLuW dopé

Tm<sup>3+</sup> 5%

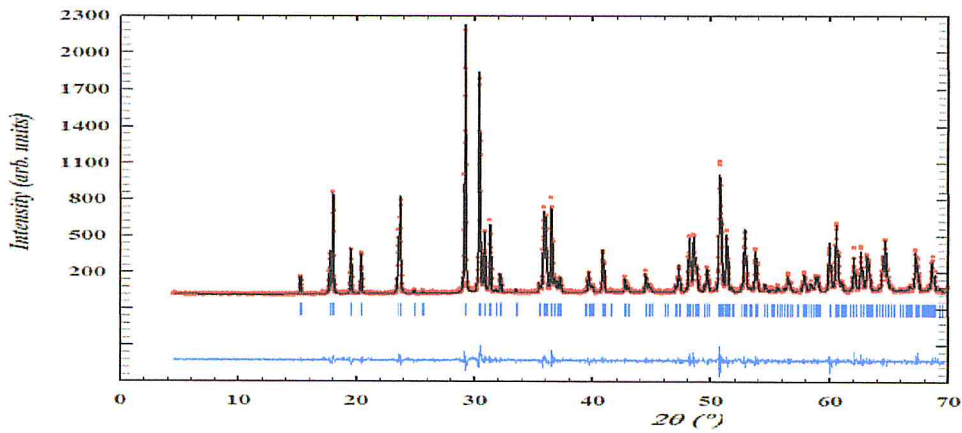


Figure III.8 : L'affinement structural du composé LiLuW dopé  $Tm^{3+}$  5%.

➤ Pour le composé LiLuW :  $Tm^{3+}$  7%

composé	Groupe d'espace	Paramètres affines (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>	Chi 2	cycle
LiLuW :Tm X=7%	P2/n	a= 9.85065 b= 5.79356 c= 4.98434 $\alpha=90.00000$ $\beta=93.11992$ $\gamma=90.00000$	284.036	10.0	13.80	8.49	2.64	5

Tableau III.4 : les résultats de l'affinement structural du composé LiLuW dopé  $Tm^{3+}$  7%

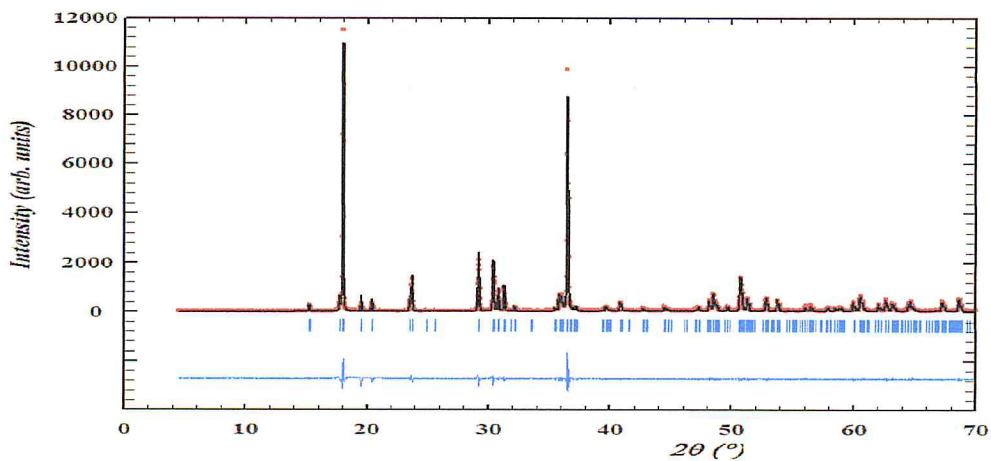


Figure III.9 : L'affinement structural du composé LiLuW dopé  $Tm^{3+}$  7%.

### III-3-1 Analyse de l'affinement Rietveld

Sur les spectres présentés on observe les points expérimentaux en rouge et les points calculés en noir et les batonnets en bleu sous les courbes décrivent les positions angulaires de la diffraction de Bragg. Ces pics représentent le groupe d'espace P2/n de la structure monoclinique de nos composés. Le spectre en bleu montre la différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé.

Nous avons représenté sur le tableau suivant la différence entre les paramètres affinés et les paramètres observés d'après les équations (3) et (4) de l'annexe pour le composé LiLuW :Tm 7%:

Valeurs introduites (Å)	Valeurs observées (Å)	Valeurs affinées (Å)	L'écart statistiques
a=9.85	9,85156	9.85132	0.00037
b=5.78	5,79398	5,79389	0,00018
c=4.99	4,98446	4,98443	0,00017
$\alpha=90,00$	90,00000	90,00000	0,00000
$\beta=93,50$	93,11975	93,11982	0,00193
$\gamma=90,00$	90,00000	90,00000	0.00000

Tableau III.5 : Paramètres observés et affinés de la maille.

A travers cet exemple nous remarquons le très faible écart entre les valeurs observées et les valeurs calculées .

### III-3-2 Paramètres influent sur la qualité du fittage

La figure suivante présente nos résultats par l'affinement de Rietveld, nous avons discuté ces résultats selon les trois cas différents (FigureIII.10).

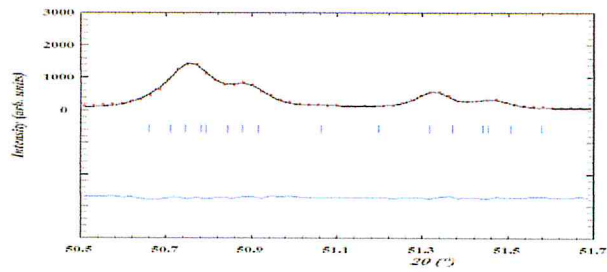


Figure (a)

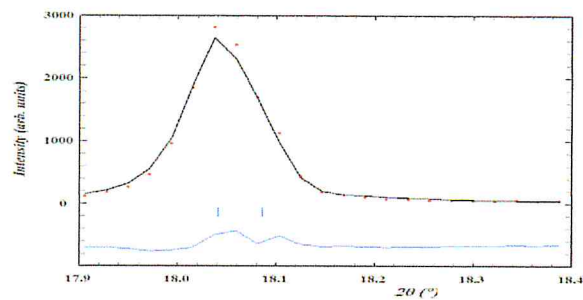


Figure (b)

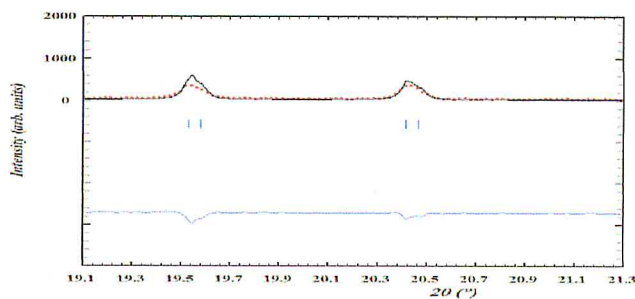


Figure (c)

Figure III.10 : Intensité entre un spectre expérimentale et spectre calculé (noir)

- ✚ Dans le premier cas Figure (a) :  $Y_i^{obs} - Y_i^{cal} = 0$  c'est-à-dire il y a une superposition entre l'intensité observée expérimentale par le diffractomètre utilisé et l'intensité calculée par le fittage.
- ✚ Dans le deuxième cas Figure (b) : l'intensité calculé sous estimé la valeur de l'intensité expérimentale  $Y_i^{cal} < Y_i^{obs}$ .
- ✚ Dans le troisième cas Figure (c) : l'intensité calculée estimée et présente une différence minimale avec  $Y_i^{obs} < Y_i^{cal}$ .



### III-4 Discussion et interprétation des résultats

Le tableau suivant résume nos résultats des facteurs de confiances de la méthode de Rietveld :

Facteurs d'accord de calcul Rietveld	Rp	Rwp	Rexp	Chi2
LiLuW :Tm1%	8.37	12.00	9.73	<b>1.52</b>
LiLuW :Tm3%	13.20	16.50	12.92	<b>1.63</b>
LiLuW :Tm5%	8.95	17.60	14.97	<b>1.38</b>
LiLuW :Tm7%	10.00	13.80	8.49	<b>2.64</b>

Tableau III.6 : Facteurs de confiances de l'affinement Rietveld

Ces diagrammes ont été tracés à l'aide du programme OriginPro dans le but de faire une discussion sur les paramètres optimisés par la méthode de calcul adapté dans ce travail (Figure III.11).

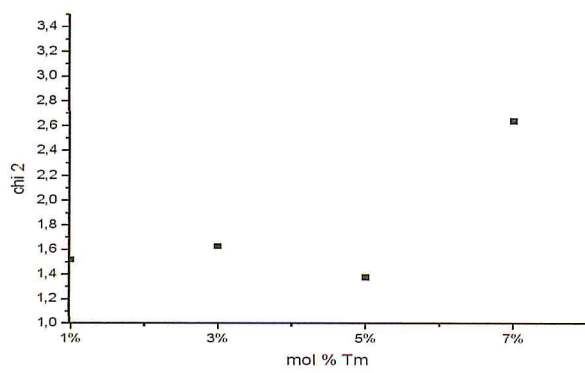
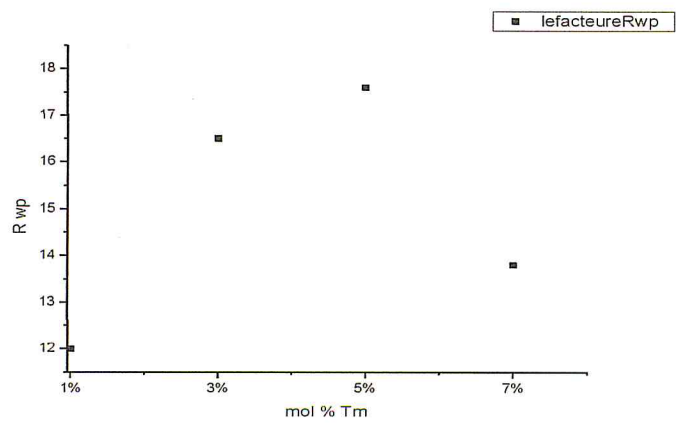
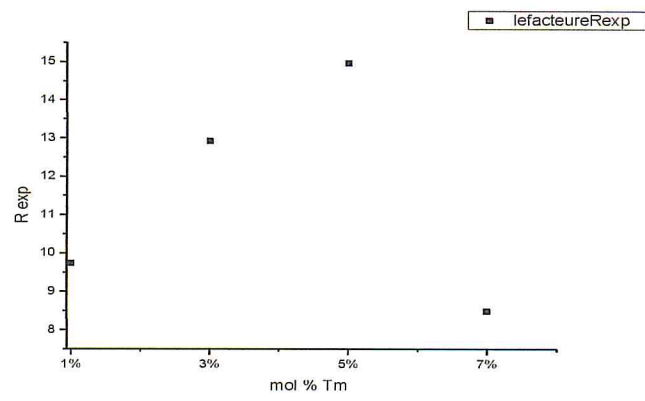
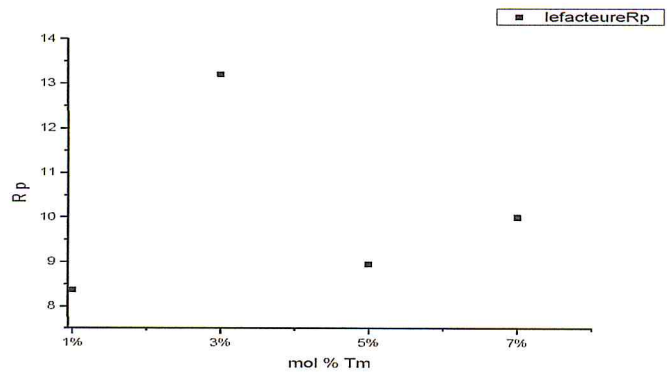


Figure III.11 : Facteurs de profil Rp, Rexp, Rwp, Chi2

D'après ces figures on observe que ces valeurs  $R_p$ ,  $R_{exp}$  et  $R_{wp}$  sont minimales pour tous les spectres affinés donc les principes de la méthode de Rietveld sont satisfaits. Les valeurs de Gof ( $\chi^2$ ) calculé ont des valeurs toutes proches de l'unité comme indiqué sur la figure III.11. Par conséquent la qualité de nos affinements structuraux sont en très bon accord avec la théorie de Rietveld. Nous pouvons conclure que les synthèses effectuées au laboratoire LASICOM pour élaborer nos composées est une réussite totale et permet de confirmer la formation du double tungstate LiLuW dopé par  $Tm^{3+}$  ce qui pourrait faire de ce matériau un candidat potentiel dans le domaine optique.

### III-5 Résultats structuraux des paramètres de maille

#### III-5-1 Évolution des paramètres de maille LiLuW : Tm en fonction du taux de dopage

Nous avons regroupé nos résultats dans le tableau III.7 dans le but de discuter l'évolution des paramètres de la maille LiLuW en fonction de dopage

LiLuW :Tm	paramètre a (Å)	paramètre b (Å)	paramètre c (Å)	paramètre $\beta$ (°)	paramètre $\gamma=\alpha$ (°)
1%	9.83892	5.78659	4.97889	93.09603	90.00000
3%	9.84046	5.78665	4.98010	93.11952	90.00000
5%	9.85064	5.79219	4.98376	93.10994	90.00000
7%	9.85065	5.79356	4.98434	93.11992	90.00000

Tableau III.7 : Évolution des paramètres de maille du LiLuW :  $Tm^{3+}$

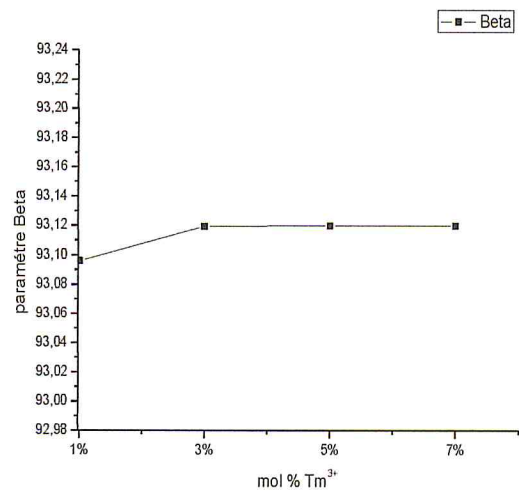
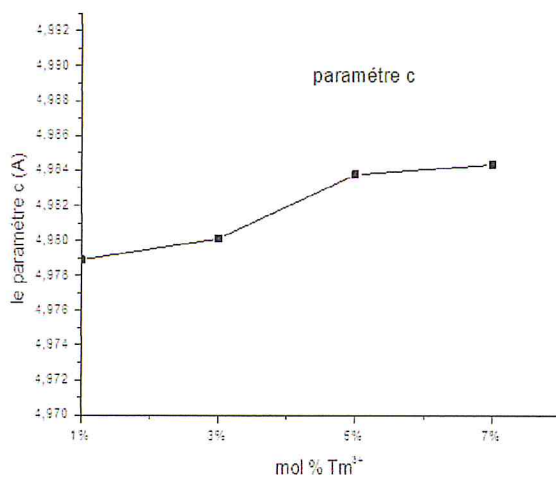
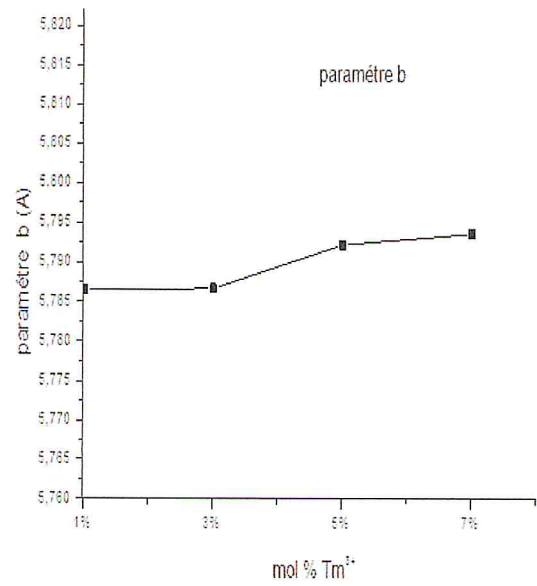
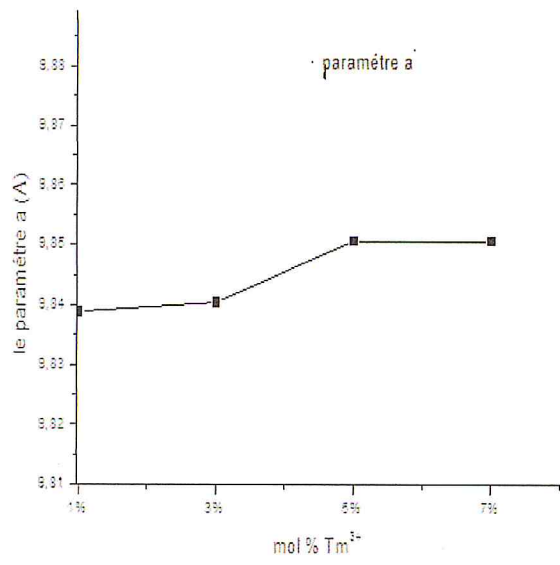


Figure III.12 : Évolution des paramètres a, b, c,  $\beta$  en fonction du dopage

Les graphes présentent la variation des paramètres de la maille a. b .c en fonction du dopage, cette évolution linéaire obéit à la loi de Végard et par conséquent cela confirme que la solution LiLuW dopé Tm est une solution solide cristalline.

### III-5-2 Évolution de volume de maille LiLuW : Tm en fonction du dopage

L'ajustement des spectres expérimentaux permet de discuter le volume de la maille. Nous avons regroupé nos résultats dans le tableau suivant :

Li Lu W : Tm <sup>3+</sup>	volume de maille(Å <sup>3</sup> )
1%	<b>283.053</b>
3%	<b>283.163</b>
5%	<b>283.939</b>
7%	<b>284.036</b>

Tableau III.8 : Volume de maile LiLuW dopé thulium

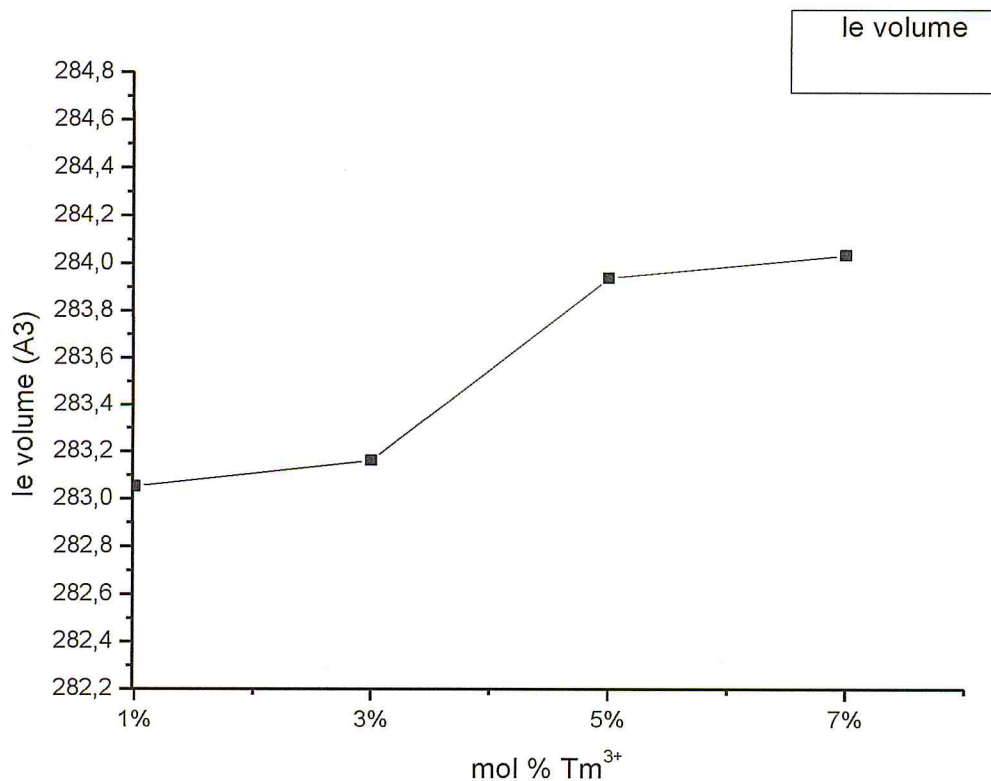


Figure III.13 : Évolution de volume en fonction du dopage

Le rayon ionique du thulium trivalent, égal a  $0.89 \text{ \AA}$ , est supérieure au rayon ionique du Lutécium de rayon ionique  $0.84 \text{ \AA}$  [39]. Ces écarts de volume peuvent être dus à l'élargissement de la maille en raison de différence de taille entre les ions  $\text{Lu}^{3+}$  et  $\text{Tm}^{3+}$ .

### III-6 Spectres de vibrations IR de $\text{LiLuW}:\text{Tm}^{3+}$

Dans le cas des oxydes mixtes de type wolframite, il existe deux modes de vibrations [40], à savoir : les modes internes et les modes externes.

Les modes internes sont générés par les vibrations des groupement  $\text{WO}_4$  et les modes externes proviennent des mouvements des groupements formés par les cations Li et Lu et les oxygènes qui les entourent.

Les modes normaux peuvent être influencés par les effets suivants :

- Le champ cristallin.
- Le champ de polarisation.

Lorsque les groupements moléculaires  $\text{WO}_4$  dans l'édifice ionique de la structure wolframite  $\text{LiLuW}$  absorbent de l'énergie sous la forme d'un rayonnement infrarouge, l'amplitude de ces vibrations est augmentée, le retour à l'état normal libère de l'énergie détectée sous forme de spectre FTIR.

Certaines bandes, d'intensité moindre, peuvent se produire à des fréquences qui sont soit des multiples des fréquences fondamentales, soit égales à leurs combinaisons alors le spectre résultant est souvent complexe.

L'analyse des groupes facteurs est basée sur la théorie des groupes de symétrie que tient compte des effets du champ cristallin. Cela permet de déterminer le nombre théorique des branches vibrationnelles qui est donné par la relation suivante dans le cas de la structure isotype  $\text{LiYbW}$  :

$$\Gamma_{\text{opti}} = 17\text{Ag} + 19\text{Bg} + 16\text{Au} + 17\text{Bu}$$

avec Ag, Bg, Au et Bu les représentations irréductibles de groupe de symétrie  $P2/n$ . Cette analyse traite au total 69 modes de vibrations dont 33 modes actifs en IR et 36 modes actifs en Raman [41].

### III-7 Resultats experimentaux FTIR et Raman de LiLuW :Tm<sup>3+</sup>

#### III-7-1 Resultats experimentaux FTIR

Nous avons enregistré les spectres infrarouge de nos échantillons a température ambiante à l'aide d'un spectromètre a transformé de Fourieré FTIR JASCO-4100. Les spectres infrarouge des composés LiLuW :Tm<sup>3+</sup> sont représentés sur la figure III.16.

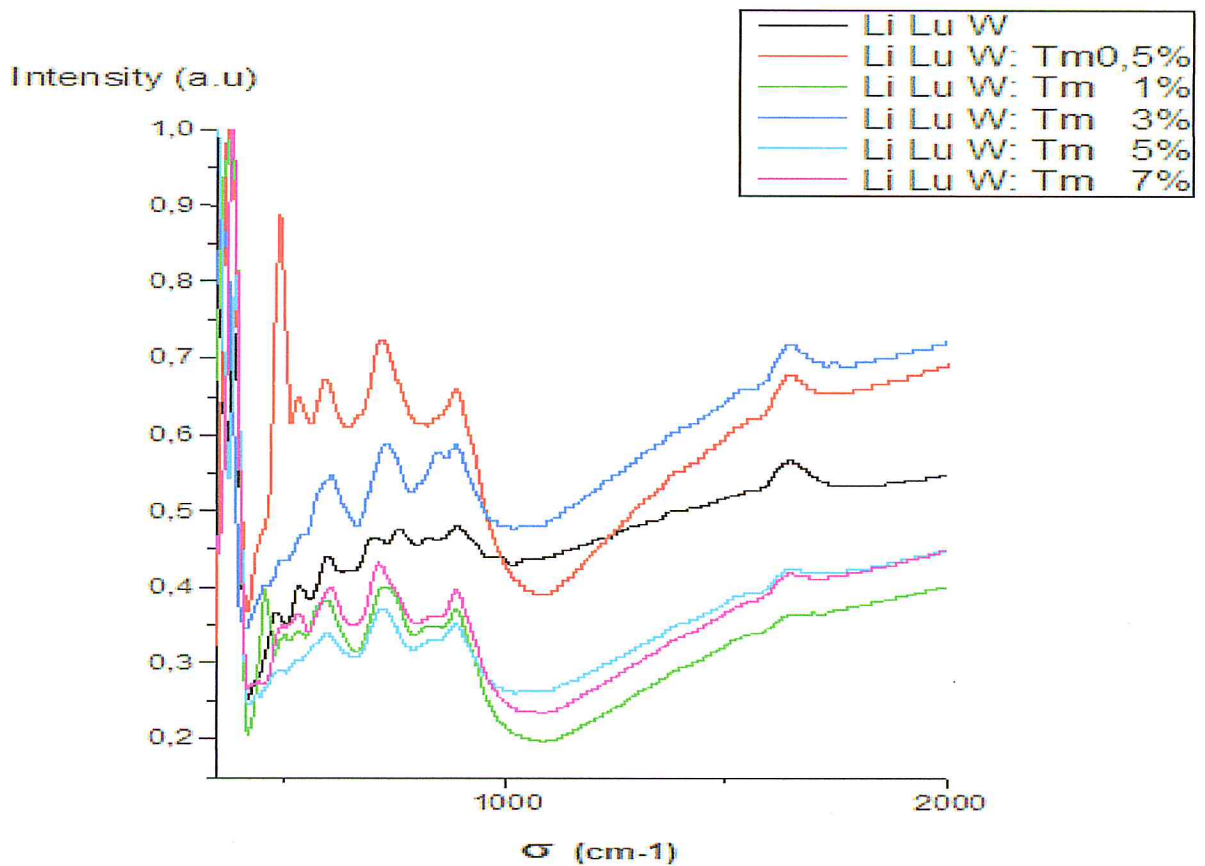


Figure III.16: Diagrammes de spectre de vibration infrarouge du composé Li Lu W dopé Tm<sup>3+</sup>

Figure III.16 :Spectres de vibration infrarouge du composé LiLuW dopé Tm<sup>3+</sup>

Les spectres présentent des bandes d'absorption s'étendant de 346.50 cm<sup>-1</sup> à 1642.33 cm<sup>-1</sup>. On observe qu'il n'y a aucun changement concernant la forme des spectres infrarouge en fonction du taux de dopage de Tm<sup>3+</sup>. Les bandes d'absorption IR sont dues essentiellement aux modes de vibrations propres des groupements (WO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup>.

La substitution du  $\text{Lu}^{3+}$  par  $\text{Tm}^{3+}$  pour les différents dopages (0,5% , 1%, 3%, 5%, 7%) va déformer le site octaédrique en raison de sa taille légèrement différente. Cela n'a pas influé sur la forme générale des spectres mais influe sur le nombres des branches des modes normaux. On peut donc conclure que le dopage (<7%) ne change pas la structure cristalline et la formule chimique de LiLuW.

### III-7-2 Identification des énergie de vibration IR

Dans le tableau suivant, nous avons regroupé les fréquences de vibration de nos composés pour différentes concentrations, que nous avons comparé aux valeurs des fréquences publiées par d'autres auteurs de l'isotype  $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$  [12].

LiLuW non dopé ( $\text{cm}^{-1}$ )	LiBiW non dopé [12]	LiLuW: Tm 0.5% ( $\text{cm}^{-1}$ )	LiLuW: Tm 1% ( $\text{cm}^{-1}$ )	LiLuW : Tm 3% ( $\text{cm}^{-1}$ )	LiLuW : Tm 5% ( $\text{cm}^{-1}$ )	LiLuW : Tm 7% ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modes de vibration [12,42]
372.50 384.45 418.30	363 w 390 s 452sh	376.16  422.71	372.73 383.52 425.13	360.09  415.73	377.56  444.97	381.21	Bending mode
488.29 507.73 538.67 562.89 600.15 635.71 645.01 703.95 760.00 796.23 828.48 856.31 891.72	495 w  523 m 544 sh 615 sh  653 s 702 s 734s 793 sh  844 m 901 m	493.48 521.41  534.45 564.24  595.90 644.32 718.80  817.50  888.26	459.03 485.22 516.04 548.40  593.09 659.35 728.70  794.96  888.96	459.01 493.01 517.74 550.20 605.84  666.12 729.49 789.77 843.87  868.60 887.15	503.40    601.42  655.64 721.04  831.12  890.40	506.74    604.17  660.38 714.71    889.70	Stretching mode <sub>1</sub>

Tableau III.9 : Énergies de vibrations des modes infrarouge

D'après ce tableau de comparaison ,nous avons constaté que les valeurs des fréquences expérimentales du composé LiLuW non dopé sont proches des valeurs de la référence [12] pour le composé isotype LiBiW non dopé.Pour les échantillons  $\text{LiLuW}:\text{Tm}^{3+}$ , les fréquences enregistrées sont aussi proche aux valeurs de la référence [12], donc nous avons confirmé la structure cristalline de



nos composés de structure monoclinique de groupe d'espace P2/n. Nous avons aussi identifié les différents modes de vibration IR internes des groupements WO tels que : les vibrations internes de – bending mode - décalé vers les basses fréquences et les vibrations de – Stretching mode- décalé vers les hautes fréquences



Figure III.14 : Élongation symétrique (a) et asymétrique (b).



Figure III.15 : Déformation de pont de tungstène[12,42]

Nos résultats montrent clairement un changement lorsque en dopé la matrice cristalline LiLuW par des éléments terre rare. Certains modes de vibrations n'apparaissent pas pour la concentration de 7% Tm<sup>3+</sup>. Nous avons aussi noté un décalage des fréquences et une variation d'intensité des pics en fonction de la concentration. Ces écarts peuvent être dus à la déformation des sites occupés par W en raison de la différence de taille entre l'ion Lu<sup>3+</sup> et Tm<sup>3+</sup>.

### III-7-3 Résultats expérimentaux Raman

Nous avons enregistré les spectres Raman de nos échantillons à l'aide d'un spectromètre Horiba Jobin Yvon Aramis. Les spectres Raman des composés LiLuW:Tm<sup>3+</sup> sont représentés sur la figure III.17. Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante pour différents taux de dopage de Tm<sup>3+</sup>.

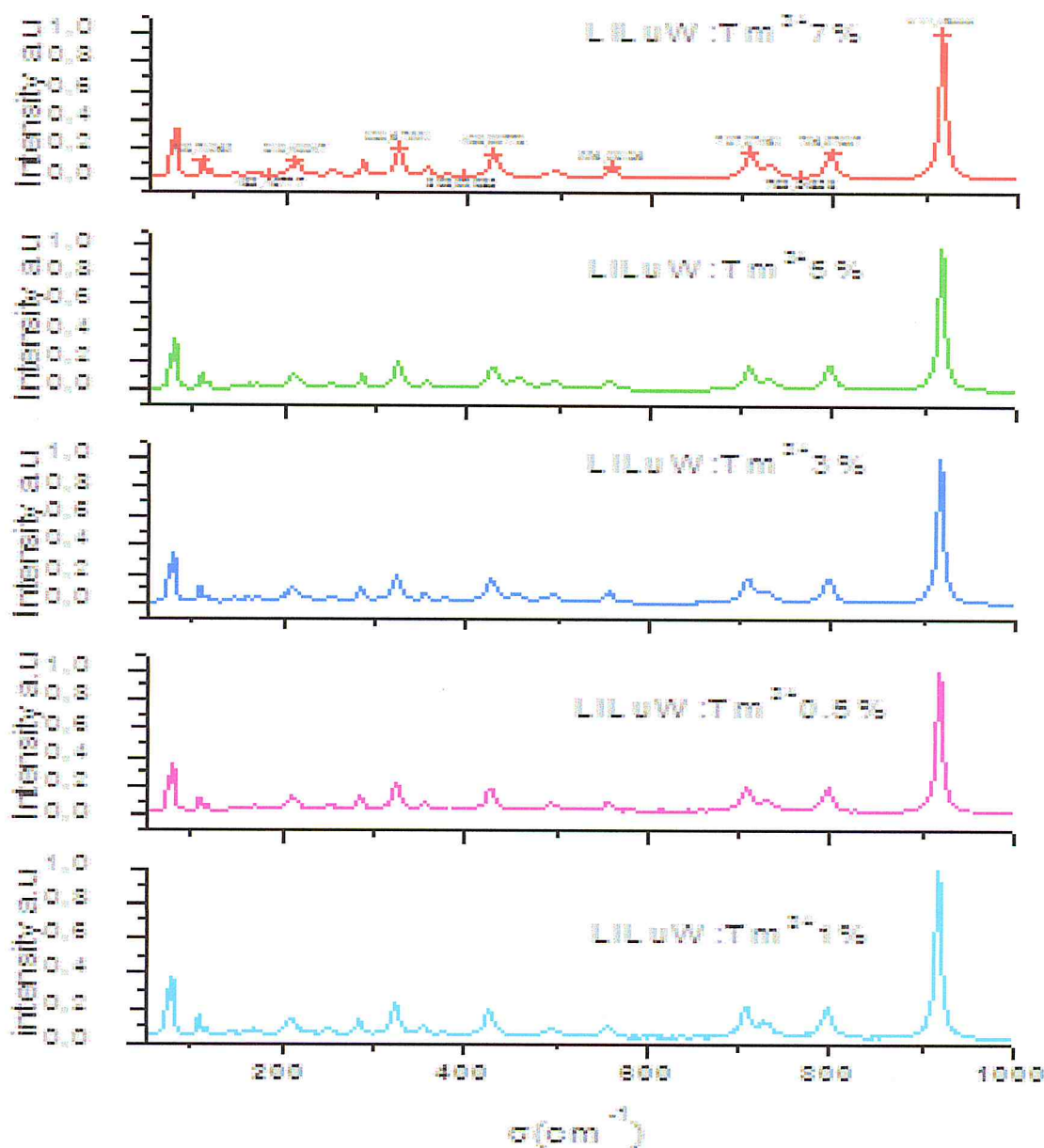


Figure III.17 : Spectres Raman du LiLuW :Tm ( $\lambda_{exc}=633$  nm)

Nous avons vu que lors de la substitution du cation trivalent l'évolution de certain branches vibrationnelles généralement n'apparaissent pas. On observe qu'il n'y a aucun changement concernant le décalage de stretching mode le plus intense.

### III-7-4 Identification des énergie de vibration Raman

Dans le tableau III.10, nous avons resumé les énergies de vibration de nos composés pour différentes concentrations de l'ion terre rare, que nous avons

comparé aux valeurs des fréquences publiées par d'autres auteurs de l'isotype LiBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

LiLuW :Tm 0.5(cm <sup>-1</sup> )	LiLuW :Tm 1%	LiLuW :Tm 3%	LiLuW :Tm 5%	LiLuW :Tm 7%	LiBiW [12]	modes de vibration [12,42]
917,7401	917,7419	917,7419	917,9677	917,2185	921	Stretching mode <sub>u1</sub>
804,8387	866,9354					
	795,9677	795,9677	801,6129	793,1759	782	
766,9354	757,2580	760,4838	763,7096	763,4609	746	
728,5632	728,5632	728,5632	728,5632	728,5632	735	
708,8709	708,8709	708,8709	708,8709	708,8684	702	
558,0645	558,0645	554,8387	554,8387	554,7653	551	
554,7653	554,7653	554,7653	549,5824	549,5824	506	
494,9899	494,9899	494,9899	494,9899	494,9899	477	
429,0322	429,8387	429,8387	425,8064	430,3771	420	Bending mode
393,5483	397,5806	391,1290	390,3225	390,6420	393	
356,0898	350,9069	350,9069	356,0898	350,9069	355	vibrations externes de Li <sup>+</sup>
326,6129	323,3870	323,3870	326,6129	316,3547	329	
286,2952	286,2952	286,2952	286,4569	286,2942	277	
213,7096	211,2903	211,2903	210,4838	212,0069	232	
111,2903	108,0645	108,0645	111,2903	107,6590	101	vibrations externes de Lu <sup>3+</sup>
79,0322	72,5806	75,8064	79,0322	77,5986	77	

Tableaux III.10 :Énergie de vibration Raman

D'après ce tableau de comparaison ,nous avons observé que les valeurs des fréquences expérimentales du composé LiLuW :Tm<sup>3+</sup> sont proches des valeurs de la référence [11], donc nous avons confirmé la structure cristalline de nos

composés wolframite et de structure monoclinique et nous avons aussi identifié les différentes branches de vibration Raman internes et externes tels que :

les oscillations internes de tungstène comprises entre  $921\text{cm}^{-1}$  et  $477\text{cm}^{-1}$  représentent la vibration intense pour « stretching mode ». Les vibrations situées entre  $443\text{cm}^{-1}$  et  $381\text{cm}^{-1}$  caractérisées par « bending mode ».

les vibrations externes de l'élément monovalent Li sont observables aussi dans des plages de basses fréquences décalées vers  $355\text{cm}^{-1}$  à  $232\text{cm}^{-1}$  ainsi les vibrations externes de l'élément trivalent Lu sont signalées vers  $101\text{cm}^{-1}$  à  $77\text{cm}^{-1}$ . Nous avons constaté que la valeur de fréquence intense  $917\text{cm}^{-1}$  est égale pour le composé LiLuW dopé à différentes concentrations de dopage inférieures à 7% et on observe aussi que cette fréquence se décale vers les hautes fréquences.

Nous avons observé que les résultats expérimentaux de la référence [42] présentent 20 modes IR et 16 modes de vibrations Raman. Nos résultats sur la structure LiLuW isotype de la structure LiYbW présentent 16 modes de vibrations IR et 17 modes actifs en Raman, donc il y a un bon accord entre les deux résultats vibrationnels.

### III-8 Analyse morphologique microscopique

#### III-8-1 Microscopie MEB

Dans la figure suivante nous avons représenté les micrographies prises au moyen d'un MEB à différents grossissements.

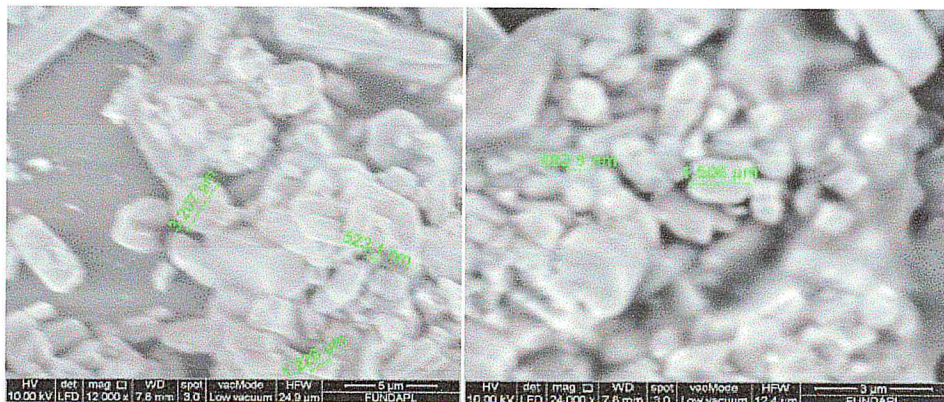


Figure III.18 : Images du composé LiLuW dopé Tm par le microscope électronique à balayage

Nous avons constaté que la morphologie de la poudre synthétisée pour un dopage de 3%Tm présente des tailles non homogènes des grains, et des formes différentes de ces grains dont la majorité ont des formes allongées. Ces formes allongées des microcristaux sont comparables aux formes des monocristaux de LiYbW obtenus par la méthode des flux comme indiqué sur la figure suivante :

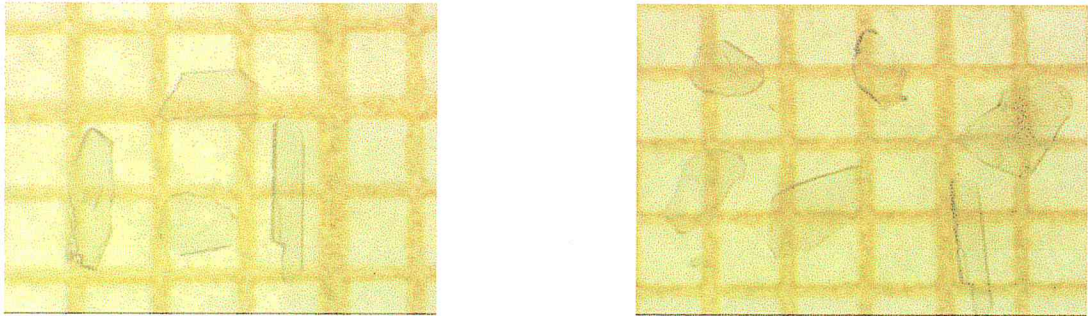


Figure III.19 : Monocristaux LiYbW [43]

Nous avons calculé la taille moyenne des grains comme indiqué sur le tableau suivant :

Taille des grains du LiLuW ( $\mu\text{m}$ )	Taille moyenne ( $\mu\text{m}$ )
3.2070	1.4089
1.2260	
1.5060	
0.5231	
0.5828	

Tableau III.11 : Taille moyenne des grains du LiLuW : Tm<sup>3+</sup>

### III-8-2 Microscope optique

Nous avons aussi utilisé une méthode d'observation micrographique en utilisant un microscope optique métallographique. Les échantillons observés sont dopé à 1%, 3% et 5%Tm<sup>3+</sup> comme indiqué sur la figure III.20 (a), III.20 (b) et III.20 (c) respectivement.

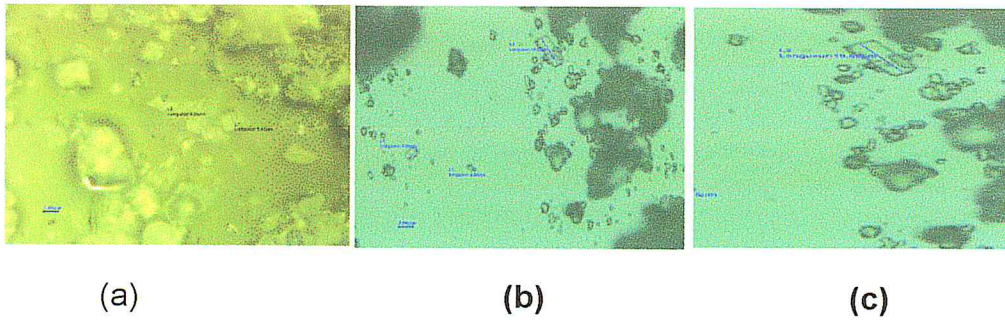


Figure III.20 : Image par le microscope optique du composé

LiLuW dopé  $Tm^{3+}$  1% (a), 3% (b) et (c) 5%.

Nous avons remarqué la forme allongée des cristallites pour le monocristal de LiYbW et pour le polycristal LiLuW dopé  $Tm^{3+}$  1%, 3% et 5% par l'observation de microscope optique à transmission.

### III-9 Analyse élémentaire par la fluorescence des rayons X

#### III-9-1 Composition chimique

L'analyse quantitative par la spectroscopie de la fluorescence des rayons X a permis de caractériser la composition chimique par deux méthodes :

- Recherche par oxyde de métaux.
- Recherche par éléments.

Nous avons reporté les analyses des échantillons sur le tableau suivant :

Oxydes	$Tm_2O_3$		$Yb_2O_3$		$Lu_2O_3$		$Bi_2O_3$	$WO_3$	
Concentration	0.950		0.000		25.024		0.000	71.828	
%									
Composé	$P_2O_5$	$SO_3$	Cl	CaO	MnO	$Fe_2O_3$	ZnO	$GeO_2$	$As_2O_3$
Concentration	0.88	0.12	0.05	0.22	0.00	0.001	0.513	0.33	0.11
%									

Tableau III.12 : Composition chimique du composé LiLuW dopé  $Tm^{3+}$  3%.

Dans ce tableau nous avons noté l'existence de traces d'oxydes d'autres éléments comme P, S, Ca... Ceci est dû aux puretés des oxydes de bases que nous avons utilisées pour les synthèses de nos échantillons.

### III-9-2 Poids des oxydes

Nous avons calculé le poids des oxydes utilisés pour nos synthèses à partir de l'analyse quantitative par la caractérisation des compositions chimiques des oxydes de métaux comme indiqué le tableau suivant :

Oxydes	Poids (g)
Tm	0.014
Lu	0.375
w	1.077
Masse totale	1.466
Masse utilisé pour la synthèse	1.500

Tableau III.13 : Poids des oxydes

Dans le tableau III.13 nous avons vérifié les poids que nous avons utilisés pour l'élaboration de nos composés. L'écart de la masse 0.034 g entre les masses calculées et utilisées expérimentalement du au poids de lithium.

Dans ce tableau III.14 nous avons noté les poids que nous avons utilisés pour les synthèses à l'état solide de nos composés LiLuTm : 3%. Nous avons aussi comparé avec les masses obtenues par la spectroscopie XRF.

masse pour la synthèse (g)	masses de l'analyse XRF(g)
$Tm_2O_3=0.013$	0.014
$WO_3=1.027$	1.077
$LiCO_3=0.082$	
$LuO_3=0.427$	0.375

Tableau III.14 : Comparaison du poids

D'après ce tableau, nous avons remarqué, que les poids de la poudre synthétisée pour un dopage de 3 %, présente des bon valeurs proche à l'analyse XRF.

## *Conclusion générale*

Dans ce travail nous voulons faire une étude profonde sur les propriétés structurale de composé double tungstate  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ .

Nous avons réalisé la phase wolframite  $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$  dopé et non dopé thulium pour différents taux de dopage, les composés ont été synthétisés par réaction à l'état solide à une température ambiante, les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de type Brucker D8.

D'après les diagrammes obtenus aucun nouveau pic appartient à la structure cristalline mère, ce phénomène est induit par l'effet de dopage par de faibles concentrations de dopant inférieures à 10% et ne provoque pas un changement de la symétrie de groupe d'espace  $P2/n$  de la phase wolframite  $\text{LiLuW}$ .

Pour expliquer l'évolution structurale en fonction de terre rare Tm nous avons utilisé le programme FullProf et Winplotr pour un affinement structural des paramètres de la maille  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  et les facteurs d'accord  $R_p$  et  $R_{exp}$  et  $R_{wp}$  et  $\chi^2$  obtenu par le programme après chaque cycle d'affinement. Par l'utilisation des spectres expérimentaux de nos composés, nous avons permis par optimisation de déterminer la structure dans laquelle cristallisent nos composés.

Nous avons fait tourner le code de calcul Fullprof au moyen d'un fichier PCR contient plusieurs paramètres changeables tel que la largeur à mi-hauteur FWHM, WDT...ect. Finalement nous sommes arrivés à trouver beaucoup de résultats par l'étude des paramètres de la maille et le groupe d'espace, qu'on a représentés sous forme de tableaux et des figures prf et des tracés pour voir l'évolution structurale en fonction de dopage pour diverses concentrations des éléments activateurs.

Pour élargir cette étude, nous avons utilisé les techniques spectroscopiques dans le cadre de l'absorption infrarouge et la diffusion Raman pour nos composés synthétisés par l'intermédiaire des diagrammes représentés des spectres des vibrations pour un but d'identifier la structure cristalline et on a réussi à identifier par une comparaison des valeurs de nos fréquences obtenues expérimentalement avec des valeurs publiées sur les articles de référence.

La spectroscopie de la fluorescence des rayons X a été présentée dans ce travail pour une analyse quantitative de la composition chimique de nos matériaux ainsi le microscope électronique à balayage et le microscope optique permis d'analyser la taille moyenne des grains et les microcristaux constituent le cristal.



## *References bibliographie*

- [1] Jump up Tungsten Oxford English Dictionary (3rd ed).Oxford University Press.September **2005** (Subscription or UK public library membership required).
- [2] CYRILLE Varona, recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour micro lasers bleu et infrarouge, pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI, soutenance le 08 décembre **2006**, spécialité Sciences des Matériaux, École doctorale de physique et chimie des matériaux.
- [3] Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, associé à l'Université Joseph Fourier, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France  
2Laboratoire d'Études des Propriétés Électroniques des Solides,  
CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France.
- [4] P.V Klevtsov Kozeeva, *Kristallografiya*, Vol.15, pp57-61, January-february,(**1970**).
- [5]M.VMokhosoev,V.LKrivobok,S.MAleikina,N.SZhigulina,and K.G.kisel,Lzv,Akad ,Nauk,Lzv,Akad,Nauk SSSR,Neorg.Mater.3,1657(**1967**).
- [6] Thèse de doctorat de B. Rekik, Université Blida 1, soutenance (**2011**).
- [7]Springer Materials-Data base.
- [8] J. Hanuza and M. Maczka, *vibrational Spectrosc.* 7, 85 (**1994**).
- [9]J. Hanuza, M. Maczka, L. Macalik, and J. H. van der Maas, *J. Mol. Struct.* 325, 119 (**1994**).
- [10] J. Hanuza, M. Maczka, L. Macalik, and J. H. van der Maas, *J. Mol. Struct.* 348, 119 (**1995**).
- [11] J. Hanuza, M. Maczka, and J. H. van der Maas, *J. Phys. Condensed Matter* 6, 10263 (**1994**).
- [12] J. Hanuza, M. Maczka, and J. H. van der Maas, *J. Mol. Struct.* 348, 349(**1995**).
- [13] D.Ulku,Z.Kristal.,124,192,(**1967**)
- [14] G.Le Flem et R.Salmon,C.R.Akad.Sc. ,Sc. , 270,543. (**1970**).
- [15]Evdokimov A.A., Sokolovskii B.M., Trunov V.K. : Lithium Rare-earth Element Double Tungstates,Russ. J. Inorg. Chem. 22 (**1977**)468-469.
- [16]-V.L.Spitsyn and V.KTrounov, Dokl.Akad.Nauk.SSSR.185,854 5(**1969**).
- [17] V.K.Trounov et L.M.Kovba, Russ.J.ofInorg.Chem.13, 890,(**1968**).

- [18] Dieke .G.H, Crosswhite.H.M, Applied Optics, 2(7)(1963)675.
- [19] Amina Ben Salah, these de doctorat (2004).Université Claude Bernard-Lyon 1.
- [20] Synthèse et propriétés physiques d'oxydes mixtes a bases de lanthane calcium et aluminium.  
Malika Diafi, Thèses de Doctorat en sciences. Université Mohamed Khider-Biskra .Faculté des Sciences et de la technologie Département : Chimie industrielle, année (2013).
- [21] Choice of collimators for a crystal spectrometre for neutron diffraction.  
Caglioti G., Paoletti A.,Ricci FP., Nuclear Instruments,3,223(1958).
- [22] Synthèse et étude spectroscopique des matériau solides CdF<sub>2</sub> et Sr F<sub>2</sub> dopés aux ions terre rares HO<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>
- [23] Line Profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement  
Rietveld H.M.,Acta.Cryst.,22,151 (1967).
- [24] A profile refinement method for nuclear and magnetic structures  
Rietveld H M., J.Appl.Cryst.,2,65 (1969).
- [25] Fullprof:a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis  
Rodriguez-Carvajal J.,Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV<sup>th</sup>congress of the international union of Crystallography,Toulouse(1990).
- [26] WinPlotor,<http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotor/winplotor.htm>  
T.Roisnel,L.C.S.I.M,Universié de Rennes,L.L .B(CEA-CNRS)-Saclay.
- [27] Analyse structurale au sein du diagramme de phase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>WO<sub>3</sub> et exploration des propriétés de conduction ionique.  
Marie-Hélène Chambrier, thèse de doctorat de l'Université du Maine(2009).
- [28] Baranksa, H., A. Labudzinska, and J. Terpinski, *Laser Raman Spectrometry, Analytical Applications*, Wiley,New York, (1988).
- [29] Colthup, N. B., L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3d ed., Academic, New York, (1990).
- [30] Grasselli, J. G., and B. J. Bulkin, eds., *Analytical Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, (1991).

[31] Grasselli, J. G., M. K. Snavely, and B. J. Bulkin, *Chemical Applications of Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, (1981).

[32] Lin-Vien, D., N. B. Colthup, W. G. Fateley, and J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic, New York, (1991).

[33] Parker, F. S., *Applications of Infrared, Raman, and Resonance Raman Spectroscopy in Biochemistry*, Plenum, New York, (1983).

[34] Spiro, T. G., *Biological Applications of Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, (1987), Vols. 1 and 2.

[35] Strommen, D. P., and K. Nakamoto, *Laboratory Raman Spectroscopy*, Wiley, New York, (1984).

[36] Détermination of the Gaussien and Lorentz an content of expérimental line Shape

Wertheim G.K.,Butler M. A.,West K.W,Buchana D.N.E.,Rev .Sci .Instrum., 45(11) ,1369 ,(1974).

[37] Synchrotron X-ray powder diffraction

Hasting J.B.,Thomlimson W.,Cox D.E.,J.Appl.Cryst.,17,85(1984).

[38] Profil shape functions in Rietveld refinements

Young RA.,WilesD.B.,J.Appl.Cryst.,15,430(1982).

[39] R.D shannon,Acta crystallogr .part A.32,p.751(1976).

[40] W.b.white in Infrared and Raman spectroscopie of Lunar and Terrestrialité Minerals,clarrence karr jr .editors,academic press,new york(1975).

[41] R.F.Klevtsova and N.V.Belov, Kristallografiya, 15,43 (1970).

[42] O.I.Kondratov,V.A.Efremov,K.I.Petrov,and V.V.Fomichev,Russian Journal of Inorganic Chemistry,23(2),(1978).

[43] B. Rekik a,n, M.Derbal a, O.Benamara b, K.Lebbou b Journal of Crystal Grouwth 405 (2014) 11-15.

## Annexe

### Méthode de Rietveld

Les données brutes obtenues dans une expérience de diffraction des rayons X par une poudre consistent en une liste d'intensités collectées à intervalles angulaires réguliers dans un domaine angulaire donné, qui permet par la suite l'affinement de structure par la méthode de Rietveld. Cette méthode nous donne les paramètres et le groupe d'espace de la maille ainsi que les positions des atomes dans la structure. Nous présentons brièvement dans ce paragraphe la technique d'analyse par diffractions des rayons X, et l'affinement par la méthode de Rietveld.

Dans un diagramme de poudre la position et le profil des raies de diffraction constituent les éléments fondamentaux pour la détermination de la structure cristalline. L'obtention de ces grandeurs repose actuellement sur un traitement mathématique qui est fondé sur l'ajustement d'un modèle calculé au diagramme expérimental. Cette opération impose en particulier de connaître la forme des raies de Bragg contenu dans un diagramme. Dans une expérience de diffraction sur poudre, l'intensité diffractée par l'échantillon est enregistrée en fonction de l'angle  $2\theta$  entre les faisceaux incident et diffracté. Dans ce cas, le réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg ( $\lambda = 2d\sin 2\theta$ ), ce qui a pour conséquence le chevauchement, voir la superposition des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. Sur un diagramme de diffraction de poudre, quand un recouvrement important apparaît entre des réflexions adjacentes, il n'est pas possible d'obtenir directement l'intensité intégrée de chaque réflexion.

Le nombre de coups observé a chaque pas angulaire  $i$  de diagramme de diffraction de rayon X est modélisé par :

$$Y_{cal} = Y_{br} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I \Omega$$

$Y_{cal}$  l'intensité calculé

$Y_{br}$  représente le bruit de fond au pas  $i$ .

$\Omega$  est la fonction décrivent le profil experimental

$I$  est l'intensité intégré de la raie  $k$  contribuant au pas  $i$

Ces méthodes d'ajustements de profils permet de minimiser l'intensité observé expérimentalement et l'intensité calculé par des hypothèses peuvent mathématique, les objectifs de cette approche sont :

- ✚ La détermination de la fonction de profil décrivant au mieux les profils des réflexions obtenues

- ✚ L'ajustement ou le pointage du fond continu
- ✚ La détermination des paramètres décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction
- ✚ L'affinement des paramètres de la maille et la détermination de l'intensité de la réflexion de Bragg dans le réseau cristallin
- ✚ La confirmation de la symétrie d'espace proposé.

Le système d'équation non linéaire est donné par :

$$\begin{aligned}
 f_1(x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_m) &= y_1 \\
 f_2(x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_m) &= y_2 \\
 f_3(x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_m) &= y_3 \\
 &\vdots \\
 &\vdots \\
 f_n(x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_m) &= y_n
 \end{aligned} \tag{1}$$

n : le nombre des équations dans le système (1) correspondant au nombre de points expérimentaux.

m : le nombre des paramètres inconnus affines de la structure cristalline.

La solution de la matrice  $w$  qui représente l'accord entre le  $n$ -ième variable de données expérimentales et la valeur que nous avons introduit dans le fichier pcr pour un calcul de Fullprof à partir du calcul de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction bien précisée est écrite sous la forme suivante :

$$W = \begin{pmatrix} W_1^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & W_2^2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & W_n^2 \end{pmatrix} \tag{2}$$

Les paramètres affines de la structure cristalline que nous avons choisis nécessitent des valeurs initiales approximatives  $x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0$  ainsi la variation entre ces dernières et les valeurs calculées correspondante à  $\Delta x$  telle que :

$$x = x^0 + \Delta x \tag{3}$$

$$\Delta x = (A^T W A)^{-1} (A^T W y) \tag{4}$$

avec :

x : la valeur de parametre affiné

$x^0$  : la valeur de paramatre initiale

$\Delta x$  : la defference entre les deux valeurs observé et calculé

$A^t$  : la matrice transposé lié au systéme (1)

$W_y$  : les elements de la matrice W

La solution finale de la méthode basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés et elle est obtenue par la substitution de (2) et (3) et (4) dans (1), pour un paramètre structural affiné on donne la relation suivante :

$$\sigma(x_j) = \frac{\sqrt{A^t W A^{-1} \sum W_i Y_i^2}}{\sqrt{n-m}} \quad (5)$$

### Fichier pour le composé LiLuW dopé Tm7%

\*\*\*\*\*

**\*\* PROGRAM FullProf.2k (Version 5.70 - Nov2015-ILL JRC) \*\***

\*\*\*\*\*

M U L T I - P A T T E R N

Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity

Refinement of X-ray and/or Neutron Data

**Date: 17/05/2016 Time: 10:39:26.326**

=> PCR file code: **lilu7tm**

=> **DAT file code: lilu7tm.dat** -> Relative contribution: 1.0000

=> Title: **liluw7tm**

==> CONDITIONS OF THIS RUN FOR PATTERN No.: 1

=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data

=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data

Bragg-Brentano(X-rays) or Debye-Scherrer geometry(Neutrons)

=> The 5th default profile function was selected

=> Data supplied in free format for pattern: 1

=> Analysis of refinement at the end

=> Wavelengths: 1.54060 1.54439

```

=> Cos(Monochromator angle)= 0.7998
=> Absorption correction (AC), muR-eff = 0.0000 0.0000
=> Base of peaks: 2.0*HW* 8.00
==> Angular range, step and number of points:
2Thmin: 4.500000 2Thmax: 69.989601 Step: 0.021866 No. of points: 2996
=>-----> Pattern# 1
=> Profile Matching (fixed scale) for phase: 1
=> Scor: 2.0135
==> RESULTS OF REFINEMENT:
=> No. of fitted parameters: 17
-----
=> Phase No. 1 liluw7tm P 2/n
-----
=> No. of reflections for pattern#: 1: 248/2
==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1
=> Cell parameters :
          9.85132 0.00037
          5.79389 0.00018
          4.98443 0.00017
          90.00000 0.00000
          93.11982 0.00193
          90.00000 0.00000
=> overall scale factor : 1.000000000 0.000000000
=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.71548 0.01316
=> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000
=> Halfwidth parameters : 0.02111 0.00401
                          0.00364 0.00250
                          0.00191 0.00036
=> Preferred orientation: 1.00000 0.00000
                          0.00000 0.00000
=> Asymmetry parameters :-0.01740 0.00843
                          0.01103 0.00185
                          0.00000 0.00000

```

```

                                0.00000  0.00000
=> X and y parameters : 0.00000  0.00000
0.00000  0.00000
=> Strain parameters : 0.00000  0.00000
                                0.00000  0.00000
                                0.00000  0.00000
=> Size parameters (G,L): 0.00000  0.00000
                                0.00000  0.00000

==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1
=> Zero-point: 0.0273  0.0015
=> Background Polynomial Parameters ==>
                                48.111  0.52347
                                27.241  2.1570
                                -29.516  3.5080
                                25.443  9.2247
                                26.049  4.4627
                                -41.579  9.0338

=> Cos(theta)-shift parameter : 0.0000  0.0000
=> Sin(2theta)-shift parameter : 0.0000  0.0000
==> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR PATTERN: 1
=> Cycle: 5 => MaxCycle: 60
=> N-P+C: 2979
=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
=> Rp: 10.0  Rwp: 13.8  Rexp: 8.49 Chi2: 2.64  L.S. refinement
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
=> Rp: 14.8  Rwp: 18.1  Rexp: 11.13  Chi2: 2.64
=> Deviance: 0.829E+04  Dev* : 2.774
=> DW-Stat.: 1.0032  DW-exp: 1.8979
=> N-sigma of the GoF: 63.323
==> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR PATTERN: 1
=> N-P+C: 2113
=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
=> Rp: 9.42  Rwp: 12.6  Rexp: 7.38 Chi2: 2.93  L.S. refinement

```



=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1  
=> Rp: 13.1 Rwp: 16.1 Rexp: 9.41 Chi2: 2.93  
=> Deviance: 0.636E+04 Dev\* : 3.002  
=> DW-Stat.: 1.2741 DW-exp: 1.8813  
=> N-sigma of the GoF: 62.779  
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 3.72

---

BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1

---

=> Phase: 1 liluw7tm  
=> Bragg R-factor: 1.40 Vol: **284.077**(0.017) Fract(%): 0.00(0.00)  
=> Rf-factor= 1.17 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

---

- ANALYSIS OF THE REFINEMENT FOR PATTERN # 1 -

---

=> GLOBAL INDICATORS:

The first and last reflections appears at:

2theta(degrees)/T.O.F(microsecs)/Energy(KeV) => 15.280 69.308

s (angstroms-1) => 0.1726 0.7382

D (angstroms ) => 5.7939 1.3547

sin(theta/lamb) => 0.0863 0.3691

Q (angstroms-1) => 2.1689 9.2763

The average FWHM is: 0.0938 Fwhm(av)/step = 4.2898

=> Sum(Yiobs-Yical): 1841.38 -1207.71 561.43 265.46 <- Four regions

Total -> 1460.56

Expected Rp (background uncorrected): 5.30 Observed-> 10.03

Expected cRp(background corrected): 7.84 Observed-> 14.84

-> Ratio Rp/Exp=cRp/cExp: 1.89

Weighted Average Bragg R-factor: 1.40

Weighted Average RF-factor: 1.17

Reduced Chi-square : 2.93

=> Total number of "independent" reflections: 124

Effective number (account for resolution) of reflections:

at level p=1.00 : 94.4

at level p=0.50 : 111.4

at level p=0.25 : 118.0

A reflection contributes as  $x/(x+\text{nearest})$ , where "x"

is the fraction of the total area of the current phase and

"nearest" is the number of adjacent reflections verifying the formula:

$\text{Postn-p*FWHM} \leq \text{Postn}(\text{adjacent}) \leq \text{Postn+p*FWHM}$

"nearest" is weighted by the corresponding "x(s)"

=> Number of global refined parameters: 7

Number of profile refined parameters: 10

Number of intensity-affecting refined parameters: 0

(Preferred orientation belongs to this class)

=>  $(\text{Effective Number of reflections})/(\text{Number of intensity parameters}) = \text{refni}$

Ratio ( Optimistic view,p=0.25): 118.0

Ratio (Pessimistic view,p=1.00): 94.4

Ratio ( Eclectic view,p=0.50): 111.4

=> PHASE DEPENDENT INDICATORS

=> Positions and FWHM of the sharpest reflection

Phase 2Theta/TOF FWHM Q DQ Delta Dd/d(%)

1 15.28 0.0526 1.0844 0.00371 0.11817 0.342

Q ,DQ(FWHM in Q-space) and Delta are given in 1/angstroms

Delta is the expected step between consecutive reflections at Q

Phase %Cont Nintdp Nprofp Nref Enref(Effective)

R:p=1 R:p=1/2 R:p=1/4

1 100.00 0 10 124 94.42 111.42 118.00

94.42 111.42 118.00

Where:

%Cont: percentage of the total integrated intensity (100x)

Nintdp: Number of intensity-affecting refined parameters

Nprofp: Number of profile refined parameters

Nref: Number "independent" contributing reflections

Enref: Effective Number of reflections for each p-value

R:p=1/n: Ratio  $\text{Enref(Effective)}/\text{Nintdp}$

=> ANALYSIS OF STANDARD DEVIATIONS

Phase: 1 Degrees of freedom for p=1, 1/2, 1/4: 94.42 111.42 118.00

Chi2 based on integrated intensities: 0.62 0.53 0.50

Calculated with Scott'S FORMULA : 44.22 37.63 35.58

=> Standard deviations concern the PRECISION of parameters and represent ACCURACY only if there is no systematic errors

A better estimate of the accuracy of structural parameters

is obtained multiplying sigmas by the parameter SCOR

-> SCOR = 2.0135 { Berar'S FORMULA}

-> SCOR = 2.0712 {Pawley'S FORMULA}

-> Application of modified Scott'S FORMULA

SCOR(p=1,1/2,1/4) = 0.4604 0.4238 0.4118

SCOR(expected Si) = 3.8841 3.5828 3.4841

Warning! Do not take into account Scott'S SCOR

These indicators are under test....

=> ANALYSIS OF CORRELATED PARAMETERS

-> The number of correlated parameters is : 0

=> **Your refinement seems to be very good!**

CPU Time: 1.500 seconds 0.025 minutes

=> Run finished at: Date: 17/05/2016 Time: 10:39:27.855

