

UNIVERSITE SAAD DAHLAD BLIDA1

Faculté des Sciences

Département de Physique

MEMOIRE DE MASTER

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

**SYNTHESE PAR REACTION A L'ETAT SOLIDE DE
TUNGSTATES DOPE TERRE RARE.**

Par :

Guellab Anwar

Bouhlissa Fahd

Devant le jury composé de :

B. Rekik	Maître de conférence A, U. de Blida	Président
S. Haireche	Maitre de conférence B, U. de Médéa	Examinateur
M. DERBAL	Maître de conférence A, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Octobre 2015

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous donner l'occasion de poursuivre nos études à l'université de Blida 1

Ce travail a été mené au sein du laboratoire « LASICOM » du département de physique, faculté des sciences, Université Saad Dahlab Blida 1.

Nous exprimons nos sincères remerciements et grande gratitude à Monsieur M. DERBAL pour avoir accepté d'être le promoteur de notre mémoire, ainsi que pour son encouragement et la grande confiance qu'il nous a accordée. Nous voudrions le remercier de nous avoir épaulés et d'avoir amélioré nos connaissances scientifiques.

Nos remerciements vont également au Monsieur B. Rekić docteur, du laboratoire LASICOM à l'Université de Blida1, pour nous avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire.

Nous remercions chaleureusement le Docteur S. HAIRECHE, d'avoir accepté de participer au jury et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce mémoire.

Nos remerciements chaleureux sont aussi adressés à la Chef de département de physique Madame OUIR de l'Université Saad Dahlab Blida 1.

Un grand merci à tout les autres membres du laboratoire « LASICOM » : A. DEMIAI, Dr. F. BOUAMRA, Dr. A. BOUMEDIENNE, Dr S. HAIRECHE, Mlle. H. OULD ARAB ...

Nous remercions chaleureusement nos parents, et toutes nos familles.

Nous ne saurons oublier de remercier toute les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, nous ont aidés dans l'élaboration de ce travail.

Résumé :

Les matériaux doubles tungstate d'élément alcalin et d'élément trivalent sont devenus des composés activement étudiés pour leurs propriétés optiques entre autre. Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales d'un double tungstate de lithium et d'indium LiInW_2O_8 que nous avons dopé par les ions Tm^{3+} et Yb^{3+} . Pour cette étude, nous sommes parti de données expérimentales par diffraction des rayons X que nous avons analysés par le programme Fullprof. Ce programme nous a permis d'affiner les structures cristallines en calculant les facteurs de profil R_p , R_{wp} , R_{exp} et χ^2 . Les changements structuraux apparus au cours du dopage, ont été étudiés par analyse des spectres X et par spectrométrie Raman. Ce travail nous a permis de contribuer à l'étude des changements structuraux de la Wolframite LiInW_2O_8 par l'incorporation d'ions terres rares Tm^{3+} et Yb^{3+} dans les sites des ions In^{3+} . Les résultats obtenus ont permis de déterminer le changement de groupe d'espace introduit par les dopants pour dopages supérieur à 10%. Les affinements ont été effectués en fonction des groupes d'espace et la forme pseudo voigt du programme Fullprof.

Abstract:

Double tungstate with alkali and trivalent elements compounds became more active test materials for their mean optical properties. In this work we have studied the structural properties of a lithium indium double tungstate $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ that we have doped with Tm^{3+} and Yb^{3+} ions. For this study, X-ray diffraction patterns from experimental data were analyzed by running Fullprof program. This program allowed us to refine the crystal structures by calculating the profile factors R_p , R_{wp} , R_{exp} and χ^2 . Structural changes occurring during the doping were studied by analysis of X-ray spectra and Raman spectrometry. This work has allowed us to contribute to the study of structural changes of the Wolframite LiInW_2O_8 by rare earth ions incorporation Tm^{3+} and Yb^{3+} ions in the In^{3+} symmetry sites. The results were used to determine the space group changes introduced by the dopant for doping greater than 10%. The refinements were made based on space groups and pseudo voigt shape of Fullprof program.

ملخص

تعتبر المواد ثنائيات التنغستات المكونة من عنصري الألكان وثنائي التكافؤ من المركبات ذات الدراسة الفعالة. في عملنا هذا قمنا بتحديد الخصائص البنيوية لثنائي تنغستات الليثيوم والأنديوم LiInW_2O_8 الذي قمنا بتطعيمه بشوارد الثليوم والايتربيوم. بالنسبة لهذه الدراسة، انطلقنا من المعطيات التجريبية لطيف انعراج الأشعة السينية، وقمنا بتحليلها ببرنامج Fullprof الذي يسمح لنا بتحديد البنيات البلورية من خلال حساب معامل المخطط R_p , R_{wp} , R_{exp} و χ^2 .

تغيرات البنية البلورية التي تظهر من خلال التطعيم، قمنا بدراستها بالتحليل الطيفي للأشعة السينية وبطيف الاهتزاز Raman. النتائج المتحصل عليها سمحت لنا بتعيين الزمرة الفضائية الجديدة من جراء المواد المطعمة لما يكون التركيز أكبر من 10%. تحديد هذه البنيات أجريت بدلالة الزمر الفضائية والشكل Pseudo voigt لبرنامج Fullprof

TABLE DES MATIERES

Introduction générale :	15
CHAPITRE I : Etat de l'art	
<i>I-Matériaux luminescent : 100 ans de recherche :</i>	18
<i>II-Alliage métallique :</i>	23
<i>II-1-Matériaux ferreux :</i>	23
<i>II-2-Matériaux non ferreux :</i>	23
<i>III-matériaux iono-covalent :</i>	24
<i>IV-Les composés oxydes :</i>	24
<i>V- Les doubles tungstates : AB(WO₄)₂.....</i>	24
<i>V-1-Classification des phases ABW₂O₈ :</i>	30
CHAPITRE II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyse et de caractérisation	
<i>I-Introduction :</i>	35
<i>I-1-Généralités sur la méthode de synthèse :</i>	35
<i>I-1-1- Synthèse par réaction à l'état solide :</i>	35
<i>II-Synthèse à l'état solide de nos composés :</i>	35
<i>II-1-Produits de base:</i>	35
<i>II-2-Préparation des échantillons :</i>	36
<i>II-2-1-Pesée et broyage :</i>	36
<i>II-2-2-La calcination :</i>	37
<i>II-3-Matériels utilisés :</i>	37
<i>II-4- Synthèses des composés tungstates :</i>	39
<i>II-4-1- Elaboration du composé Lu₂(MoO₄)₃ :</i>	40
<i>II-4-2- Elaboration du composé Lu₂(MoO₄)₃ :Er³⁺ :</i>	41
<i>II-2-4-1-Traitement thermique du composé Lu_{2(1-x)Er_{2x}(MoO₄)₃ :}</i>	42
<i>II-5- Synthèses des composés double tungstates AB(XO₄)₂ (A=Li ; B=Lu, In ; X=W) :</i>	45
<i>II-5-1-Procédé de synthèse :</i>	45

<i>II-5-2-Synthèse du composé $\text{LiLu}(\text{WO}_4)_2$ dopé Yb^{3+} :.....</i>	46
<i>II-5-3-Synthèse du composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ dopé Tm^{3+} :.....</i>	46
<i>II-5-4-Synthèse du composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ dopé Yb^{3+} :.....</i>	47
<i>III-Techniques d'analyse et de caractérisation :.....</i>	47
<i>III-1- La diffraction des rayons X :.....</i>	47
<i>III-1-1-Diffractomètres utilisés :.....</i>	48
<i>III-1-2-Analyse des spectres X :.....</i>	50
<i>III-1-2-1- Détermination des paramètres des mailles :.....</i>	50
<i>III-1-3-Détermination de la taille moyenne des cristallites :.....</i>	51
<i>III-1-4-Méthodes d'affinements des spectres X :.....</i>	52
<i>III-1-4-1-Méthode de Rietveld :.....</i>	52
<i>III-1-4-1-1-Facteurs de confiance de l'affinement Rietveld :.....</i>	53
<i>III-2-Spectroscopie Raman :.....</i>	54
<i>III-2-1- Introduction:.....</i>	54
<i>III-2-2-Principe de la diffusion Raman :.....</i>	55
<i>III-2-3-Analyse de stretching symétrique des tungstates :.....</i>	56
<i>III-2-4-Appareillage :.....</i>	57
<i>III-2-4-1-Micro spectromètre Horiba JobinYvonAramis :.....</i>	57
<i>III-2-5-Applications :.....</i>	58
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
<i>I-Etude structurale du composé double tungstate $\text{LiIn}(\text{WO}_3)_2 : \text{Tm}^{3+}$:.....</i>	60
<i>I-1-Analyse des spectres des rayons X :.....</i>	60
<i>I-1-1-Discussion des résultats :.....</i>	74
<i>I-2-Etude Raman du composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ dopé Tm^{3+} :.....</i>	78
<i>II-Etude structurale du composé double tungstate $\text{LiIn}(\text{WO}_3)_2 : \text{Yb}^{3+}$:.....</i>	80
<i>II-1-Analyse des spectres des rayons X :.....</i>	80
<i>II-1-1- Discussion des résultats :.....</i>	82
<i>II-1-1-1-Evolution des facteurs de profile en fonction des groupes d'espace :.....</i>	82
<i>II-1-1-2-Evolution des paramètres de la maille en fonction des taux de dopage de l'Yb^{3+} :.....</i>	85
<i>II-1-1-3-Evolution des paramètres de la maille en fonction des groupes d'espace :.....</i>	88

III-Calcul de la taille des cristallites :.....	91
III-1-Pour le composé $\text{LiLn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$	91
III-2-Pour le composé $\text{LiLn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}$	92
CONCLUSION GENERALE :	94
BIBLIOGRAPHIE :	95

Liste des figures :

(Chapitre I) :

Figure	Titre	Page
I.1	• Processus d'excitation et d'émission	
I.2	• luminophore couché : α -Fe ₂ O ₃ Particules sur Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺	
I.3	• Relations entre les différentes familles structurales rencontrées parmi les double tungstates. (A : rayon ionique alcalin, L : rayon ionique trivalent, T : température, ↑ augmentation ↓ diminution)	
I.4	• Structure scheelite CaWO ₄	
I.5	• Structure wolframite LiFe(WO ₄) ₂	
I.6	• Structure de la plombite PbO ₂ α	
I.7	• Substitution de Pb ⁴⁺ par W ⁶⁺ et Fe ²⁺	
I.8	• Distribution des cations Fe ²⁺ et W ⁶⁺ à partir de la structure plombite PbO ₂ α	
I.9	• Substitution des ions Fe ²⁺ par des cations A ⁺ et B ³⁺	
I.10	• Ordre dans les wolframites ABW ₂ O ₈ : (a) Wolframite FeWO ₄ (b) Wolframite type I (c) Wolframite type II	
I.11	• Domaine de stabilité thermique des phases ABW ₂ O ₈	

(Chapitre II) :

Figure	Titre	Page
II.1	• Produits de base	
II.2	• Le four de synthèse	
II.3	• Nacelle utilisée dans le laboratoire	
II.4	• Balance numérique utilisée dans le laboratoire	
II.5	• Le mortier et le pilon utilisés dans le laboratoire	
II.6	• Le pinceau utilisé dans le laboratoire	
II.7	• Le papier en aluminium utilisée dans le laboratoire	
II.8	• Schéma de diffraction de Bragg	
II.9	• Photographie de diffractomètre à Rayons X type Philips	

	X'Pert en configuration θ/θ de Bragg-Brentano	
II.10	<ul style="list-style-type: none"> Photographie de diffractomètre de Rayons X type Bruker D2 phaser en configuration θ/θ de Bragg-Brentano 	
II.11	<ul style="list-style-type: none"> Représentation schématique de différents phénomènes produits dans l'interaction d'un faisceau lumineux avec un milieu dense 	
II.12	<ul style="list-style-type: none"> Représentation de la répartition d'un rayonnement incident sur un matériau 	
II.13	<ul style="list-style-type: none"> Schéma de principe des effets Raman Stokes et anti-Stokes 	
II.14	<ul style="list-style-type: none"> Micro spectromètre Horiba Jobin Yvon Aramis 	
II.15	<ul style="list-style-type: none"> Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman 	

(Chapitre III) :

Figure	Titre	Page
III.1	<ul style="list-style-type: none"> Diffractogrammes X des composés $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$ 	
III.2	<ul style="list-style-type: none"> Exemple d'un spectre affiné où les points expérimentaux sont en rouge, le profil calculé en noir et la courbe différence entre les deux est représentée en bleu 	
III.3	<ul style="list-style-type: none"> Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x = 0\%$ 	
III.4	<ul style="list-style-type: none"> Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=0,5\%$ 	
III.5	<ul style="list-style-type: none"> Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=1\%$ 	
III.6	<ul style="list-style-type: none"> Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=5\%$ 	
III.7	<ul style="list-style-type: none"> Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=4$ 	
III.8	<ul style="list-style-type: none"> Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=8$ 	
III.9	<ul style="list-style-type: none"> Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}= 12$ 	

III.10	<ul style="list-style-type: none"> • Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=16$ 	
III.11	<ul style="list-style-type: none"> • Evolution des facteurs R_{wp}, R_p et χ^2 en fonction des groupes d'espace pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=10\%$ et $\text{wdt}=4$ 	
III.12	<ul style="list-style-type: none"> • Evolution des facteurs R_{wp}, R_p et χ^2 en fonction des groupes d'espace pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=10\%$ et $\text{wdt}=8$ 	
III.13	<ul style="list-style-type: none"> • Evolution des facteurs R_{wp}, R_p et χ^2 en fonction des groupes d'espace pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=10\%$ et $\text{wdt}=12$ 	
III.14	<ul style="list-style-type: none"> • Evolution des facteurs R_{wp}, R_p et χ^2 en fonction des groupes d'espace pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=10\%$ et $\text{wdt}=16$ 	
III.15	<ul style="list-style-type: none"> • Evolution des paramètres a, b, c, v et β en fonction de taux de dopage pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec le groupe d'espace $C 2/c$ et $\text{wdt}=4$ 	
III.16	<ul style="list-style-type: none"> • Evolution des paramètres a, b, c, v et β en fonction de taux de dopage pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec le groupe d'espace $C 2/c$ et $\text{wdt}=4$ 	
III.17	<ul style="list-style-type: none"> • Diagrammes de spectre de vibration Raman du composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ dopé Tm^{3+} avec les différents pourcentages de dopage 	
III.18	<ul style="list-style-type: none"> • Diffractogrammes X des composés $\text{LiW}:\text{Yb}^{3+}$ 	
III.19	<ul style="list-style-type: none"> • Tracé d'évolution des facteurs de confiance en fonction des groupes du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=4$ 	
III.20	<ul style="list-style-type: none"> • Tracé d'évolution des facteurs de confiance en fonction des groupes du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=15\%$ et $\text{wdt}=4$ 	
III.21	<ul style="list-style-type: none"> • Tracé d'évolution des facteurs de confiance en fonction des groupes du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=15\%$ et $\text{wdt}=4$ 	
III.22	<ul style="list-style-type: none"> • Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des taux de dopage pour composé LiW dopé Yb^{3+} avec le groupe d'espace $C 2/c$ et $\text{wdt}=4$ 	

III.23	<ul style="list-style-type: none"> Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des taux de dopage pour le composé LiW dopé Yb³⁺ avec le groupe d'espace P 2/m et wdt= 4 	
III.24	<ul style="list-style-type: none"> Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des taux de dopage pour le composé LiW dopé Yb³⁺ avec le groupe d'espace P 2/n et wdt= 4 	
III.25	<ul style="list-style-type: none"> Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des groupes d'espace pour le composé LiW dopé Yb³⁺ avec x=10% et wdt= 4 	
III.26	<ul style="list-style-type: none"> Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des groupes d'espace pour le composé LiW dopé Yb³⁺ avec x=15% et wdt= 4 	
III.27	<ul style="list-style-type: none"> Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des groupes d'espace pour le composé LiW dopé Yb³⁺ avec x=20% et wdt= 4 	

Liste des tableaux :

(Chapitre I) :

Tableau	Titre	Page
I.1	<ul style="list-style-type: none"> Différente découverte dans l'histoire de la luminescence 	
I.2	<ul style="list-style-type: none"> Utilisation pratique des luminophores 	
I.3	<ul style="list-style-type: none"> Doubles tungstates de type I 	
I.4	<ul style="list-style-type: none"> Variétés monocliniques 	
I.5	<ul style="list-style-type: none"> Double tungstate de type 2 	

(Chapitre II) :

Tableau	Titre	Page
II.1	<ul style="list-style-type: none"> Puretés et origines des produits de base 	
II.2	<ul style="list-style-type: none"> les pesées des oxydes utilisés pour la préparation du 	

	composé $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$	
II.3	<ul style="list-style-type: none"> les pesées du composé $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Er}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x=0,5$ et 2) 	
II.4	<ul style="list-style-type: none"> les pesées du composé $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Er}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x=5$) 	
II.5	<ul style="list-style-type: none"> pesées du composé $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Er}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x=1$ et 3) 	
II.6	<ul style="list-style-type: none"> les pesées du composé $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Er}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x=4, 8$ et 10) 	
II.7	<ul style="list-style-type: none"> Pertes en masse de CO_2 	
II.8	<ul style="list-style-type: none"> Informations sur la configuration du diffractomètre à Rayons X type Bruker D2 phaser 	
II.9	<ul style="list-style-type: none"> Paramètres ajustés au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld 	
II.10	<ul style="list-style-type: none"> Fréquences et constantes des forces des liaisons (UBFF) de l'ion WO_4^{2-} isolé 	

(Chapitre III) :

Tableau	Titre	Page
III.1	<ul style="list-style-type: none"> Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{Li}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x = 0\%$ 	
III.2	<ul style="list-style-type: none"> Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{Li}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=0,5\%$ 	
III.3	<ul style="list-style-type: none"> Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{Li}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=1\%$ 	
III.4	<ul style="list-style-type: none"> Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{Li}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=5\%$ 	
III.5	<ul style="list-style-type: none"> Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{Li}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=4$ 	
III.6	<ul style="list-style-type: none"> Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{Li}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=8$ 	
III.7	<ul style="list-style-type: none"> Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{Li}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}= 12$ 	
III.8	<ul style="list-style-type: none"> Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{Li}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}= 16$ 	
III.9	<ul style="list-style-type: none"> Comparaison de valeurs de fréquence pour le spectre de vibration Raman 	

III.10	<ul style="list-style-type: none"> Les valeurs de facteurs de profile obtenues après l'affinement de spectre du composé LiInW dopé Yb^{3+} pour $x=10\%$ et $\text{wdt}= 4$ 	
III.11	<ul style="list-style-type: none"> Les valeurs de facteurs de profile obtenues après l'affinement de spectre du composé dopé Yb^{3+} pour $x=15\%$ et $\text{wdt}= 4$ 	
III.12	<ul style="list-style-type: none"> Les valeurs de facteurs de profile obtenues après l'affinement de spectre du composé dopé Yb^{3+} pour $x=15\%$ et $\text{wdt}= 4$ 	
III.13	<ul style="list-style-type: none"> Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} avec le groupe d'espace C 2/c et $\text{wdt}= 4$ 	
III.14	<ul style="list-style-type: none"> Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} avec le groupe d'espace P 2/m et $\text{wdt}= 4$ 	
III.15	<ul style="list-style-type: none"> Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} avec le groupe d'espace P 2/n et $\text{wdt}= 4$ 	
III.16	<ul style="list-style-type: none"> Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=10\%$ et $\text{wdt}= 4$ 	
III.17	<ul style="list-style-type: none"> Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=15\%$ et $\text{wdt}= 4$ 	
III.18	<ul style="list-style-type: none"> Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=20\%$ et $\text{wdt}= 4$ 	
III.19	<ul style="list-style-type: none"> Evolution de la taille des cristallites en fonction de taux du dopage de l'élément Tm^{3+} 	
III.20	<ul style="list-style-type: none"> Evolution de la taille des cristallites en fonction de taux du dopage de l'élément Yb^{3+} 	

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale:

Le développement actuel de la recherche de nouveaux matériaux solides constitués d'une matrice (cristalline ou vitreuse) dans laquelle on incorpore par dopage des ions activateurs se justifie par la facilité d'utilisation, le potentiel de puissances élevées ainsi que la multitude de longueurs d'ondes accessibles. Nous noterons, de ce fait, les gros efforts mis en œuvre pour développer les sources laser vers $1.55 \mu\text{m}$, utilisables aussi bien dans le domaine des transmissions optiques que de la sécurité oculaire. Parmi les différents moyens envisageables pour émettre à cette longueur d'onde, les cristaux optiques non linéaires présentant des susceptibilités diélectriques élevées au 3^{ème} ordre, sont d'un grand intérêt. Ils ont la possibilité de décaler la fréquence d'émission des diodes pompes ou bien des lasers commerciaux tels que le YAG : Nd.

Parmi les matériaux inorganique étudiés on peut citer les matériaux tungstates, de formule générale $AB(\text{XO}_4)_2$, avec A = cation monovalent, B = cation trivalent et X = Mo ou W. Certains de ces composés, tels que $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ et $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$, ont été assez bien étudiés depuis de nombreuses années surtout pour leurs propriétés optiques. D'une manière générale, l'étude structurale, spectroscopique et optique des doubles tungstates a connu un grand essor au cours des trente dernières années. Les potentialités dans le domaine de luminescence et de phosphorescence de ces matrices sont bien établies et poussent les chercheurs à trouver de nouveaux composés dans ces familles qui posséderaient de meilleures qualités. La recherche de nouveaux composés aux propriétés intéressantes est toujours d'actualité et semble obéir à une logique d'investigation pour l'obtention de résultats meilleurs. Une étude est toutefois disponible, concernant les propriétés vibratoires [1].

Les motivations, dans ce travail, sont la synthèse par réaction à l'état solide et le dopage par des ions terre rare dans des matrices double tungstate. Notre but est de contribuer aux études structurales et des changements de symétries supplémentaires quant aux taux de dopages utilisés dans ces matrices. Nous avons travaillé sur le double tungstate de lithium et d'indium $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ dopé par les ions ytterbium et thulium trivalents.

Pour le composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$, nous avons synthétisé nos matériaux par réaction à l'état solide à partir de produits de base de hautes puretés afin d'étudier l'évolution

de la structure cristalline ainsi que la phosphorescence de l'ion thulium (Tm^{3+}) et de (Yb^{3+}) pour différentes concentrations. L'étude structurale a été menée par le biais d'un programme de calcul permettant l'affinement de la structure cristalline. Ce programme dénommé WinPlotr2014 (FULLPROF), permet d'affiner les paramètres cristallographiques, les indexations des plans hkl, le volume de la maille ainsi que les groupes d'espaces.

Nous avons analysé la structure cristalline de nos composés par la diffraction des rayons X à température ambiante en utilisant deux types d'appareil, Philips et Bruker D2 Phaser.

Les matériaux ont été analysés par analyse vibrationnelle celle du RAMAN dans le but de relever leur mode de vibrations.

Ce travail est réparti selon trois chapitres, tel que :

- le premier chapitre comportera l'état de l'art.
- le 2^{ème} décrira les techniques expérimentales
- le 3^{ème} traitera les résultats et les discussions.

On terminera par une conclusion générale.

CHAPITRE I :

Etat de l'art

Les matériaux sont divisés en deux grandes catégories : organique et inorganique. La matière organique est fabriquée par les êtres vivants (végétaux, animaux, champignons, et autres décomposeurs dont les micro-organismes). Elle se distingue du reste de la matière par le rôle central joué par le carbone [2].

En effet, les matériaux inorganiques comprennent les métaux et leurs alliages d'une part et les alliages dits inorgano-métalliques (terme qui désigne en grande partie les matériaux d'une liaison iono-covalente et les autres métaux).

La chimie inorganique se diversifie pour inclure la chimie organométallique et la chimie de coordination et aussi beaucoup de matériaux inorganiques traditionnels sont retournés devant la scène et sont maintenant au cœur de la science des matériaux à l'état solide. Les exemples incluent: Al_2O_3 dopé Cr pour les lasers; semi-conducteurs dopés Si pour la microélectronique; ZrO_2 dopé comme électrolyte solide dans des piles à combustible à oxyde solide; BaTiO_3 en tant que base de l'industrie de condensateurs avec une production annuelle totale de plus de 1012 unités dans le monde entier; le cuivre à base d'oxyde un matériau pour des applications supraconductrices; et beaucoup plus. La portée de développer de nouvelles états solides pour des applications est infinie, à en juger par exemple «simple» le Al_2O_3 décrit ci-dessus. La plupart de ces matériaux ont tendance à ne pas souffrir de problèmes tels que la volatilisation, la dégradation et l'attaque atmosphérique, qui sont souvent un inconvénient de matériaux moléculaires, et peut être utilisé en toute sécurité dans l'environnement [3].

1-Matériaux luminescents : 100 ans de recherche

Les matériaux luminescents sont généralement caractérisés par l'émission de lumière avec une énergie dont elle est caractérisée par une longueur d'onde. La luminescence peut survenir à la suite de nombreux types différents d'excitation, comme photo-électro-chimique, thermo, sono et triboluminescence.

Le rôle du phosphore est de convertir les radiations solaires en lumière visible cela est lié à la durée de décroissance (ζ) : la fluorescence ($\zeta < 10\text{ms}$) et la phosphorescence ($\zeta > 0,1\text{ s}$).

La luminescence de solides inorganiques peuvent être retracées à deux mécanismes : la luminescence des centres localisés et la luminescence de semi-conducteurs.

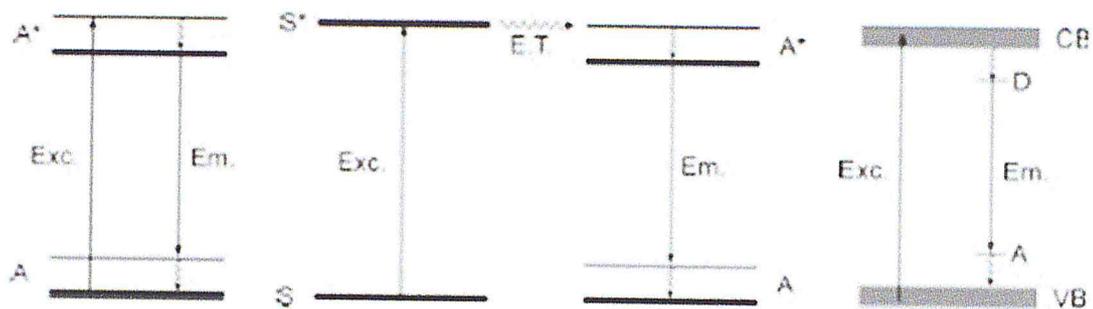


Figure I.1 : processus d'excitation et d'émission.

La figure est représenté par des transitions entre les niveaux d'ions simples de l'énergie (f-f transitions de Eu^{3+} en $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) ou des complexes ions (la transition de transfert de charge sur $[\text{WO}_4]^{2-}$ dans CaWO_4).

Les matériaux Luminescents inorganiques ont été découverts approximativement dans le Xe siècle en Chine et au Japon ainsi que depuis la fin du Moyen Age en Europe .Les premiers matériaux ont été trouvés dans la nature (la willémite, la scheelite, ou les cristaux de calcite).

A la fin de XIXe siècle, une première réalisation est le rejets de gaz et des faisceaux d'électrons dans des tubes en verre évacué par Geissler et Braun , ainsi que la découverte des rayons X par RONGTON .La visualisation de gaz rejet , les rayons cathodiques , ou X-rays représentent également la première des utilisations pratiques des matériaux luminescents. La première des dispositifs luminescents a été élaborée seulement quelques années plus tard, et inclus tubes à rayons cathodiques, Lampes fluorescentes, et X ray écrans renforceurs (Tableau I.1).

Année	nature de la découverte	source d'excitation	type du matériau luminescent	couleur d'émission
-1600	pière de bologna	lumière soleil	BaSO ₄ (BaS)	Jaune
1858	tube de Geißler	gaz de discharge (Hg)	Pas de référence	UV
1859	Becquetel	gaz de discharge (Hg)	ZnS	jaune-blanc
1895	rayon X(Röntgen)		Pas de référence	
1896	intensifieur rayon X	rayon X	CaWO ₄	Bleu
1896	lampe fluorescente (Pupin)	gaz de discharge (Hg)	CaWO ₄	Bleu
1897	tube de Braun	rayon-cathode	CaWO ₄	Bleu
1916	lampe Neon (Claude)	gaz de discharge (Ne)	Pas de référence	Rouge
1925	télévision noir et blanc	rayon-cathode	ZnS:Ag+;(Zn,Cd)S:Ag+	bleu, jaune
1937	lampe Neon (Claude)	gaz de discharge (Ne)	CaWO ₄ :ZnSiO ₄ :Mn ²⁺	bleu, vert
1938	lampe fluorescente	gaz de discharge (Hg)	MgWO ₄ :(Zn,Be) ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	bleu-vert, vert-rouge
1941	écran radar	rayon-cathode	(Zn,Cd)S:Cu+,Al ³⁺	Vert
1946	lampe insect	gaz de discharge (Hg)	CaWO ₄	Bleu
1960	télévision couleur	rayon-cathode	ZnS:Ag+;(Zn,Cd)S:Cu+,Al ³⁺ ;(Zn,Cd):Ag+	bleu,rouge,jaune
1960	laser(Maiman)	gaz de discharge (Hg)	Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺	Rouge
1972	computed tomography(Hondsfield)	rayon X	NaI:Tl+	Vert
1972	phosphors (terre rare)	gaz de discharge (Hg)	Sr ₃ (PO ₄)Cl:Eu ³⁺ ;LaPO ₄ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺ ; Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	bleu,rouge,jaune

Tableau I.1 : différentes découvertes dans l'histoire de la luminescence

Par la suite, la recherche sur les tubes à rayons cathodiques et les luminophores ont été étudié durant la deuxième guerre mondiale pour une utilisation dans les écrans radar .En outre, on trouve aussi l'application rapide et réussie des lampes fluorescentes à des fins d'éclairage, ainsi que l'utilisation de rayons X pour l'imagerie médicale, l'intensification de la recherche sur les nouveaux matériaux luminescents dans la première moitié du xxe siècle.

En général la plupart des processus menant à la luminescence sont bien compris de nos jours. Un phénomène observé est connu sous le nom de décalage Stokes. Selon ce phénomène, des photons sont généralement émis avec une énergie plus faible que le rayonnement utilisé pour exciter la luminescence. Même avant la fin de la deuxième guerre mondiale, il a également été reconnu que la luminescence est souvent due à de faibles concentrations (parfois, plutôt impuretés) de certains ions métalliques [4].

Emission colour	Application			
	Cathode Ray Tube	Plasma Display Panel	Fluorescent Lamp	X-ray-Intensifying / Scintillation
blue	ZnS:Ag ⁺ ,Cl ⁻	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ Sr ₃ (PO ₄) ₃ Cl:Eu ²⁺	NaI:Tl ⁺ Ba(F,Br):Eu ²⁺ (storage phosphor) LaBr ₃ :Ce ³⁺ Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ Gd ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ / Lu ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ LuAlO ₃ :Ce ³⁺ YTaO ₄ :Nb ⁵⁺
green	ZnS:Cu ⁺ ,Au ⁺ ,Al ³⁺ ZnS:Cu ⁺ ,Al ³⁺	BaAl ₁₂ O ₁₉ :Mn ²⁺ Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ ,Mn ²⁺	GdMgB ₅ O ₁₀ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺ LaPO ₄ :Ce ³⁺ ,Tb ³⁺ CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺	CsI:Tl ⁺ Gd ₂ O ₂ S:Tb ³⁺
yellow			Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺	
red	Y ₂ O ₃ S:Eu ³⁺	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (Y,Gd)(P,V)O ₄ :Eu ³⁺	
white			Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl):Sb ³⁺ ,Mn ²⁺	

Tableau I.2 : utilisation pratique des luminophores.

Aujourd'hui, les matériaux luminescents sont appliqués à un large éventail d'applications. Cela inclut les moniteurs tels une télévision, radar oscilloscope, et microscopes électroniques. Il y a également de nombreuses applications d'éclairage, les lampes fluorescentes et les lampes fluorescentes compactes (également appelé les lampes à économie d'énergie).

En outre, il y a des lampes fluorescentes pour des besoins spéciaux tels que la désinfection de l'eau, le marquage de sécurité, Comme un troisième domaine important, il existe une application à intensification de rayons X et la scintillation (Moniteurs pour la détection de rayons X médicaux). Pour toutes ces applications, quelques dizaines de milliers de luminophores ont été synthétisés et caractérisés. Cependant, seulement environ 50 matières présentent des propriétés qui sont suffisantes pour l'application technologique (Tableau I.2).

Des facteurs tels que l'efficacité, l'émission et l'intensité de la couleur, le temps de déclin, les effets de piégeage, la stabilité physique et chimique, reproductibilité, la disponibilité des matières premières, les activités environnementales visant à produire de nouvelles luminophores pour les applications classiques ont pratiquement été étudiés.

Néanmoins, la recherche sur les matériaux est toujours en cours de développement, bien qu'elle soit maintenant axée sur les effets secondaires. Cela comprend l'enquête et l'optimisation de topologie de phosphore, la morphologie de luminophore de

couches de particules, la production de lumière et les effets de la dégradation et de propagation, ainsi que de nombreuses autres rubriques [4].

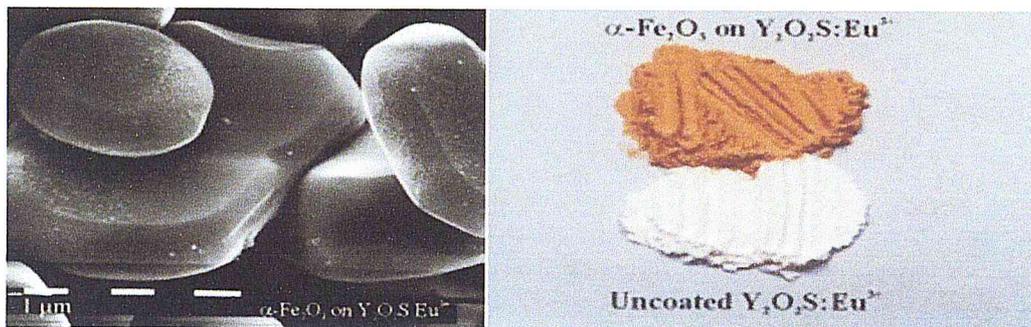


Figure I.2 : Un luminophore couché : $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particules sur $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$.

Dans l'application des lasers, la recherche de milieux lasers à l'état solide - on dit lasers à solide - connaît un regain d'intérêt certain. Le principal objectif est de trouver de nouveaux matériaux luminescents émettant dans le visible et le proche infrarouge soit sous la forme de raies fines pour les lasers à longueurs d'onde fixes, soit sous la forme de bandes larges pour les lasers à longueurs d'onde accordables. Ces matériaux peuvent en effet recouvrir les bandes spectrales visible et infrarouge utiles pour les applications industrielles, scientifiques, médicales et militaires. A titre d'exemple citons :

- les sources lasers dans les bandes 3-5 μm et 8-12 μm pour les contre-mesures militaires,
- de 1,3 à 3 μm pour les capteurs des systèmes Lidar et les applications médicales,
- l'émission 1,54 μm pour les sources lasers à sécurité oculaire nécessitant une radiation inoffensive sur l'œil,
- l'émission autour de 1,55 μm pour les communications par fibres optiques,
- toutes les sources accordables dans le visible pouvant être doublées par des cristaux non linéaires pour balayer l'ultra violet dont les applications sont nombreuses dans les domaines scientifiques photochimiques et spectroscopiques.

C'est le dopage de matrices cristallines ou vitreuses par des ions activateurs comme les ions de transition et les ions terres rares qui leur confèrent les propriétés optiques d'absorption et d'émission désirées. Les possibilités de substitution des sites cationiques des réseaux de base sont multiples et dépendent essentiellement des

charges et dimensions des cations comparées à celles des ions dopants (comme terre rare). Il existe cependant des limitations dans l'application aux cavités lasers associées par exemple à la stabilité thermique du matériau soumis au pompage optique intense des sources excitatrices, ce qui exclut pratiquement les matériaux organiques laissant le champ libre aux matériaux inorganiques [5].

Dans le champ des solides inorganique, on peut citer les alliages métallique et aussi bien les alliages inorgano-métallique.

II-Alliage métallique :

Les alliages métalliques sont obtenus par fusion de deux ou plusieurs éléments métalliques. Donc pour réaliser un alliage il faut chauffer les deux métaux afin d'atteindre leur point de fusion, la chaleur entraîne des défauts dans la matière dus à l'augmentation de l'excitation des atomes.

Ces défauts permettent les substitutions et les insertions des éléments alliés dans le métal de base. Les deux éléments sont en train de se mélanger.

Selon que l'on ait des insertions ou des substitutions on distingue deux types de solutions solides. On parlera de solutions solides d'insertion quand les atomes alliés sont suffisamment petits pour s'intégrer dans les sites vacants. On aura des solutions solides de substitution lorsque les atomes alliés se substituent aux atomes constituant la maille du cristal. Dans ce contexte on distingue 2 types de matériaux :

II-1-Matériaux ferreux :

Comme leur nom l'indique, les matériaux ferreux contiennent du fer. C'est le cas de la fonte et des aciers.

II-2-Matériaux non ferreux :

Il existe un grand nombre de matériaux dont l'élément principal n'est pas le fer, mais seulement quelques-uns sont employés dans des applications techniques. Les matériaux non ferreux ont les propriétés communes de ne pas être attirés par un aimant et de résister à la corrosion [6].

III-matériaux iono-covalent :

Une grande famille qui constitue des matériaux dont leur alliage est différent de celui des alliages métalliques ce sont les matériaux iono-covalents qui sont d'une part métalliques et d'une autre part éléments chimiques ioniques comme les fluorures, iodures, sulfures, chlorures, oxydes.

IV-Les composés oxydes :

Dans celui-ci s'intéresse aux oxydes qui ont des propriétés chimiques et physiques pour des applications comme la luminescence des matériaux dont leur large gap est favorable pour l'insertion des éléments comme les terres rares.

Dans la famille des oxydes on peut citer les composés suivants :

- Les Spinelles
- La Pérovskite
- Les Grenats
- Les sesquioxides
- Les tungstates.

V- Les doubles tungstates : $AB(WO_4)_2$

Dans ce travail, nous avons étudié essentiellement des composés doubles tungstates qui ont pour formule générale $AB(XO_4)_2$, où A est un élément monovalent (alcalin), B est un élément trivalent (tous les lanthanides et Y, Al, In, Bi, Tl, Sc). Ces composés cristallisent dans quatre types de structures: tungstates tricliniques (par terre rare de La à Nd), composés iso structuraux avec scheelite (avec arrangement statistique des cations), LITR tungstates iso structuraux avec γ -LiEr(WO₄)₂ composés avec la structure de β -LiYb(WO₄)₂ les deux derniers composés du groupe O sont construits sur la base de la structure de la wolframite avec un agencement ordonné des cations raison de une constante de la sous-cellule de wolframite est doublée dans les composés.

Il a été établi que toutes les structures des tungstates du type $LiLn(WO_4)_2$, avec Ln = La-Gd sont iso structurales avec la scheelite (groupe d'espace I41 / a) et que pour Ln = Tb-Lu ont la structure de la wolframite (groupe d'espace P / n).

les tungstates binaires ou doubles tungstates de type $AB(WO_4)_2$, où A est un alcalin et B un cation trivalent, ont été très largement étudié par Klevtsov et Klevtsova depuis les années 1960, notamment du point de vue de leur structure. Dans une synthèse des travaux sur tous les matériaux étudiés, les auteurs ont montré que les tungstates binaires comprenant un alcalin se répartissent dans une vingtaine de structures (Figure 1-2) dérivant toutes des familles types suivantes :

- Scheelite $CaWO_4$
- Wolframite $(Fe, Mn) WO_4$.

La variété de formes cristallines observées correspond à des modifications structurales initiées soit par la température soit par le rayon des cations alcalin et trivalents. Il est possible de passer de façon régulière d'une structure à l'autre et, au cours de ce changement de structure, la coordinance de W^{6+} soit se conserve, soit évolue entre 4 et 6. Pour un composé donné et dans le cas de l'existence d'un polymorphisme, l'effet de l'augmentation de température peut uniquement induire une diminution de la coordinance du tungstène ($6 \rightarrow 5 \rightarrow 4$). Les structures de ces composés, bien que différentes, sont donc en fait relativement proches les unes des autres. Les auteurs ont, en quelque sorte établie, une partie de l'arbre généalogique des tungstates, représenté sur le schéma suivant :

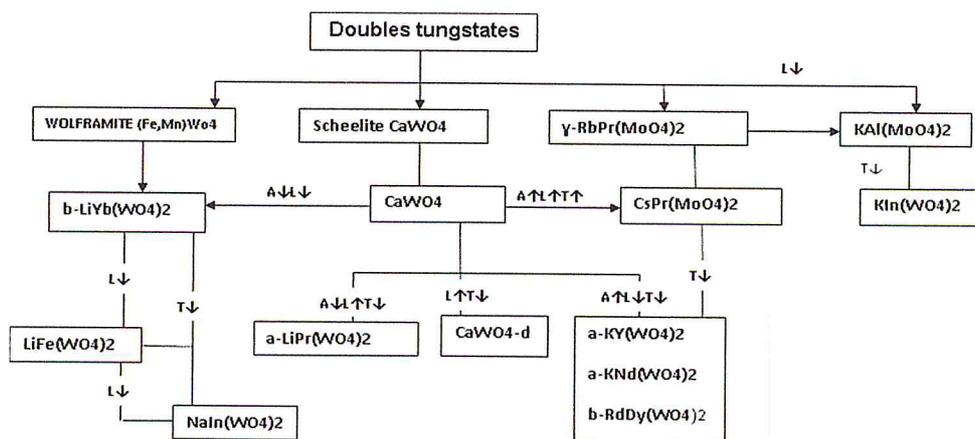


Figure I.3 : Relations entre les différentes familles structurales rencontrés parmi les double tungstates. (A : rayon ionique alcalin, L : rayon ionique trivalent, T : température, ↑ augmentation ↓ diminution).

De ces grandes familles types, la plus représentée est la scheelite $CaWO_4$ qui regroupe :

- les composés à structure scheelite pure, c'est-à-dire ceux pour lesquels une substitution aléatoire de deux cations Ca^{2+} par un alcalin et un cation trivalent a lieu et où le tungstène est tétracoordonné. Elle est observée dans tout le domaine de température avec le sodium (sauf si le rayon de L^{3+} est faible), et à haute température dans les tungstates de lithium et de potassium associés à des cations L^{3+} de taille importante.

```

-I 4ad [I 41/a:2] #88
a=5.243Å
b=5.243Å
c=11.374Å
α=90.000°
β=90.000°
γ=90.000°

```

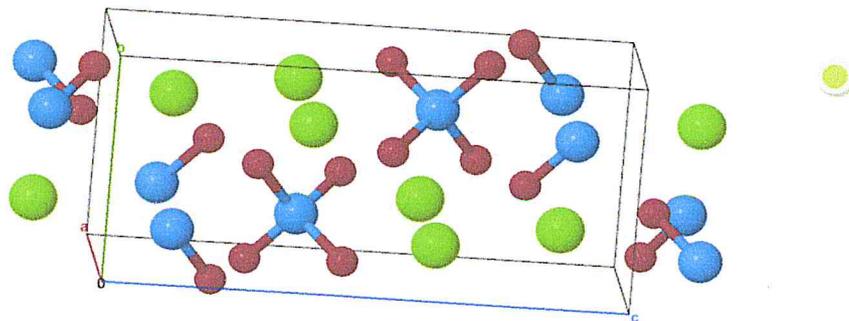


Figure I.4: Structure scheelite CaWO_4 .

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

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

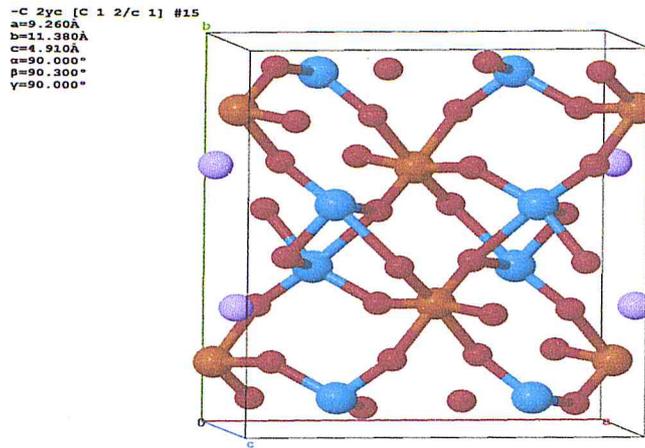


Figure I.5: Structure wolframite $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$.

La modification structurale menant à la structure wolframite n'est pas évidente. la transformation $\text{CaWO}_4 \rightarrow (\text{FeMn})\text{WO}_4$ a été montrée mais ne peut pas s'appliquer dans le cas des structure monoclinique $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$, $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$ et $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ puisque le paramètre « a » est doublé.

La synthèse proposée par KLEVSTOV et al constitue une base de donnée quasi complète sur la structure des doubles tungstates. Elle met en évidence la logique et l'ordre auxquels aucun composé ne déroge, malgré la diversité des éléments inclus et le grand nombre de variété structurales générales. L'évolution structurale de ce groupe apparait étroitement liée aux rayons ioniques des cations monovalents et trivalents et à l'effet de température [7].

Les oxydes mixtes contenant le tungstène +6 appartiennent à deux grands groupes structuraux, à savoir :

- Les structures dans lesquelles les octaèdres $[\text{WO}_6]$ ont tous des sommets communs ou bien forment des paires à arêtes communes.
- Les structures de types wolframites.

La structure wolframite FeWO_4 qui caractérise tous les tungstates de formule générale MWO_4 , tant que le rayon ionique de l'ion M^{2+} est inférieur à 1\AA , dérive de la structure plombite $\text{PbO}_2\alpha$ selon la substitution suivante :



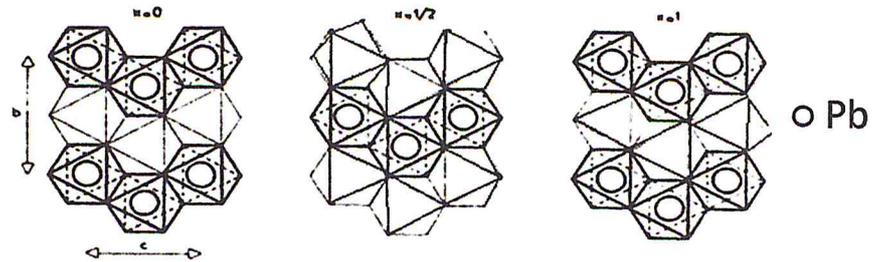


Figure I.6 : Structure de la plombite $PbO_{2\alpha}$.

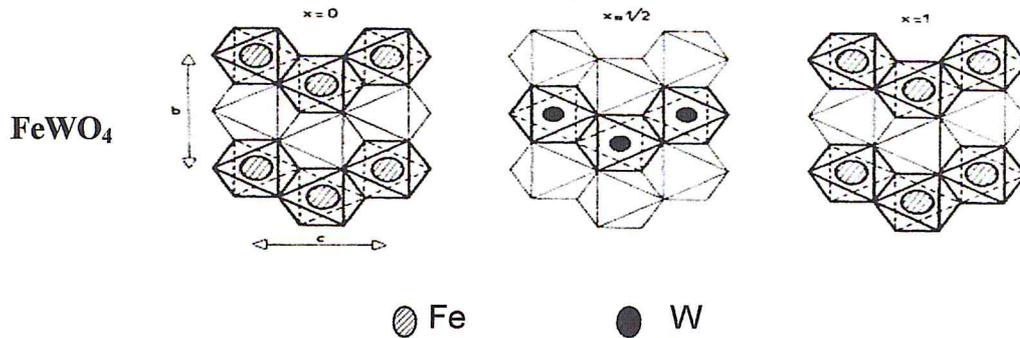


Figure I.7: Substitution de Pb^{4+} par W^{6+} et Fe^{2+} .

Il se forme alors des chaînes homogènes $[FeO_4]_n$ et $[WO_6]_n$ qui s'ordonnent parallèlement à la direction $[OX]$ pour former des plans cationiques homogènes contenant successivement soit des ions Fe^{2+} soit des ions W^{6+} (voir figure I.8).

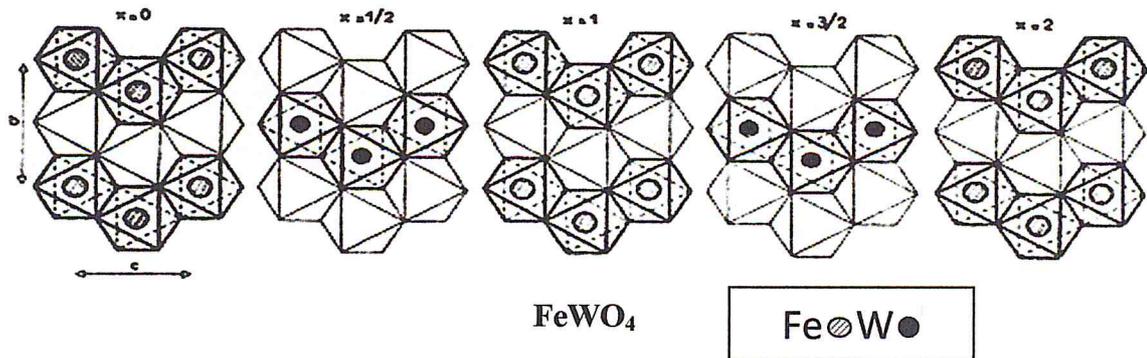
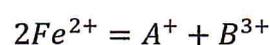
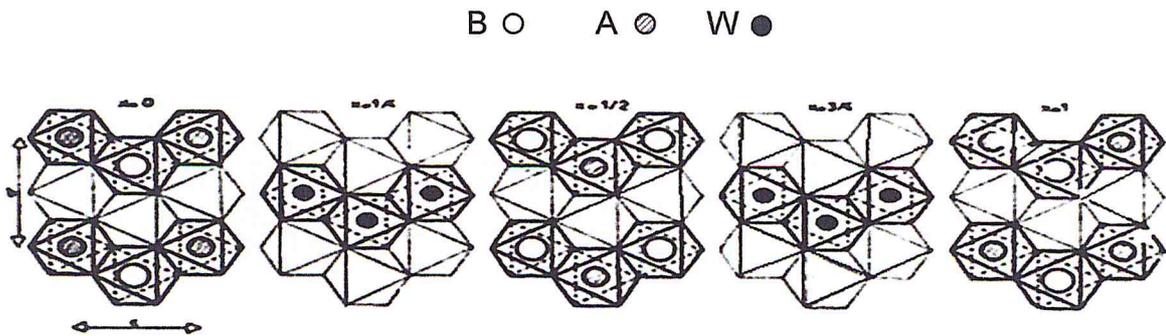


Figure I.8 : Distribution des cations Fe^{2+} et W^{6+} à partir de la structure plombite $PbO_{2\alpha}$.

La substitution des ions Fe^{2+} par un ion monovalent A^+ et un autre ion trivalent B^{3+} mènent à une coordination octaédrique des ions :



La substitution totale des ions Fe^{2+} conduit à la formation de composés définis ABW_2O_8 que nous avons préparé pour les couples d'ions suivants : $A = \text{Li}$ et $B = \text{Lu}$, Yb et In .



ABW_2O_8 Type I structure β

Figure I.9: Substitution des ions Fe^{2+} par des cations A^+ et B^{3+} .

Une autre structure dérivée de la structure wolframite étudiée dans ce travail a pour formule générale ABMo_2O_8 , où le molybdène possède un degré d'oxydation 6+.

Nombre de travaux antérieurs montrent que les phases ABW_2O_8 cristallisent dans une structure de type wolframite. Cependant le doublement de certains paramètres cristallins par rapport à ceux de la maille de la structure wolframite FeWO_4 , permettent de classer les phases ABW_2O_8 en deux types [8] :

- a- **Le premier, de type I**, correspond au doublement du seul paramètre a et comprend deux groupes :
- Le premier groupe comprend les phases LiGaW_2O_8 , les variétés α de basse température de LiLnW_2O_8 , ainsi que les phases NaBW_2O_8 ($B = \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$).
 - Le second groupe comprend uniquement la variété β des phases LiLnW_2O_8 ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$)
- b- **Le second, le type II**, est caractérisé par le doublement simultané des paramètres a et b (tableau XVII). Il se compose des phases telles que LiScW_2O_8 , LiVW_2O_8 , LiCrW_2O_8 , LiFeW_2O_8 et LiInW_2O_8 .

V-1-Classification des phases ABW_2O_8 :

		Variété α					Variété β					Variété γ		
A	B	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	Z	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	Z	a(Å)	c(Å)	Z
Fe	WO ₄	4.730	5.703	4.952	90.00	2								
Li	Ga	9.293	5.653	4.891	90°22	2								
Li	Y	9.788	5.605	5.096	93°54	2	10.004	5.795	5.002	94°24	2	5.157	11.180	2
Li	Tb	9.788	5.611	5.116	94°00	2	10.084	5.796	5.027	94°80	2	5.189	11.223	2
Li	Dy	9.802	5.597	5.102	93°66	2	10.042	5.793	5.016	94°56	2	5.172	11.185	2
Li	Ho	9.772	5.576	5.090	93°46	2	10.013	5.792	5.006	94°31	2	5.158	11.150	2
Li	Er	9.751	5.558	5.068	93°10	2	9.969	5.791	4.997	94°10	2	5.146	11.118	2
Li	Tm	9.730	5.535	5.045	92°85	2	9.936	5.790	5.001	93°75	2	5.134	11.094	2
Li	Yb						9.892	5.789	4.992	93°44	2			
Li	Lu						9.852	5.789	4.986	93°16	2			
Na	Sc	10.082	5.746	5.018	91°31	2								
Na	V	9.880	5.698	4.987	90°25	2								
Na	Cr	9.827	5.707	4.919	90°00	2								
Na	Fe	9.913	5.730	4.949	90°56	2								
Na	Ga	9.853	5.702	4.944	90°65	2								
Na	In	10.084	5.803	5.037	91°21	2								

Tableau I.3 : Doubles tungstates de type I.

Formula	Groupe d'espace Fedorov/Herman		a(Å)	b(Å)	c(Å)	B(°)	Z
	Mauguin						
LiYb(WO ₄) ₂	$C_{2h}^4=P2/n$		9.91	5.77	5.01	93.5	2
LiFe(WO ₄) ₂	$C_{2h}^6=C2/c$		9.26	11.38	4.91	90.5	4
NaIn(WO ₄) ₂	$C_{2h}^4=P2/c$		9.88	5.72	4.98	90.5	2

Tableau I.4 : Variétés monocliniques.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	Z
FeWO ₄	4,730	5,703	4,952	90°00	2
LiScW ₂ O ₈	9,534	11,534	4,935	91°11	4
LiVW ₂ O ₈	9,289	11,396	4,907	90°15	4
LiCrW ₂ O ₈	9,232	11,390	4,894	90°46	4
LiFeW ₂ O ₈	9,288	11,414	4,901	90°66	4
LiInW ₂ O ₈	9,586	11,590	4,959	91°13	4

Tableau I.5 : Double tungstate de type 2.

Le premier groupe de type I possède une symétrie monoclinique et les groupes d'espace possibles sont Pc , C_s^2 et $P2/c$, C_{2h}^4 .

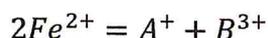
Le deuxième groupe du type I, constitué des doubles tungstates LiYbW₂O₈ et LiLuW₂O₈ de, symétrie monoclinique de type β , possède le groupe spatial $P 2/n$.

Les composés de type II sont quant à eux de symétrie monoclinique mais de groupe d'espace compatible avec les groupes Cc (C_s^4) et $C2/c$ (C_{2h}^6) [9.10].

a) Distribution des ions A⁺ et B³⁺ dans les structures wolframites ordonnées :

La comparaison entre les paramètres de la structure wolframite FeWO₄ et les phases ABW₂O₈ mènent aux conclusions suivantes :

- Arrangement de octaèdres [WO₆] en chaînes [WO₄]_n se développant en zigzag dans la direction oz, donc structure wolframite non modifiée.
- Les ions A⁺ et B³⁺ n'occupent que les positions de Fe²⁺, justifiant ainsi le schéma de substitution couplé :



- L'ordre qui implique le doublement des paramètres cristallins ne concerne que le seul paramètre a pour les composés de type I (ordre 1-1 direction ox) et les composés de type II pour le doublement simultané des paramètres a et b (ordre 1-1 dans les directions ox et oy)

(voir figure I.10). Il existe des chaînes homogènes $[AO_4]_n$ et $[BO_4]_n$ dans la direction oz .

On constate l'existence d'un ordre 1-1 des cations A^+ et B^{3+} parallèlement à oz , d'où la constitution de chaînes à cations alternés $[(A, B) O_4]_n$ dans cette direction.

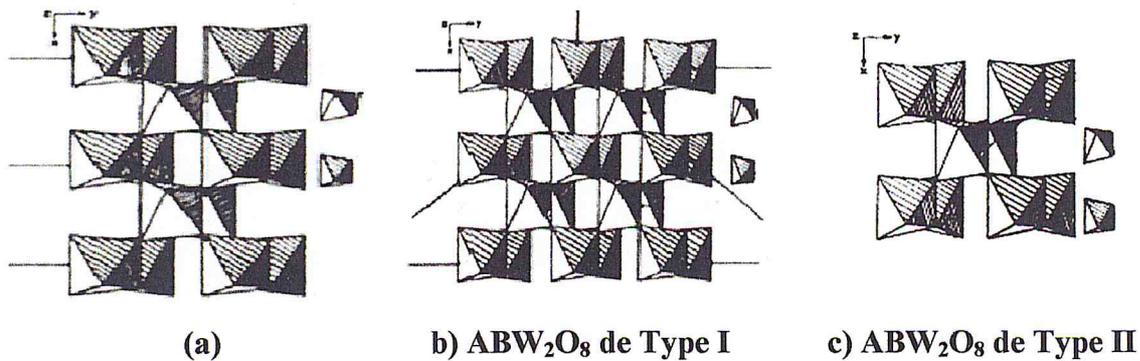


Figure I.10 : Ordre dans les wolframites ABW_2O_8 : (a) Wolframite $FeWO_4$ (b) Wolframite type I (c) Wolframite type II.

Dans les deux cas ces chaînes s'ordonnent entre elles selon le type structural auquel appartient le composé dans les deux autres directions.

Dans les composés de type I, les ions A^+ et B^{3+} s'ordonnent dans la direction ox . Le premier groupe du type I possède les groupes spatiaux possibles Pc ou bien $P 2/c$.

P.V Klevtsov, A.V Demenev, R.F Klevtsova [10] ainsi que R. Salmon [8] ont montré que quel que soit la nature des ions A^+ et B^{3+} , les octaèdres $[WO_6]$ sont peu modifiés ; tandis que les octaèdres $[AO_6]$ et $[BO_6]$ subissent une sensible déformation dans la direction ox en fonction du rayon ionique du cation B^{3+} .

Le second groupe de type I a le groupe spatial $P 2/n$ et présente un ordre 1-1 des cations A^+ et B^{3+} dans la direction oz , comme le montre l'exemple du composé β - $LiYW_2O_8$.

Cette distribution se retrouve dans les composés $LiYbW_2O_8$ et $LiLuW_2O_8$ et pour la variété β du composé $LiTmW_2O_8$. La variété β des composés $LiLnW_2O_8$ avec $Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er$ et Tm est thermodynamiquement plus stable que la variété α plus ordonnée. On peut aussi le voir sur la figure I.11 où le domaine d'existence de la phase β est plus large.

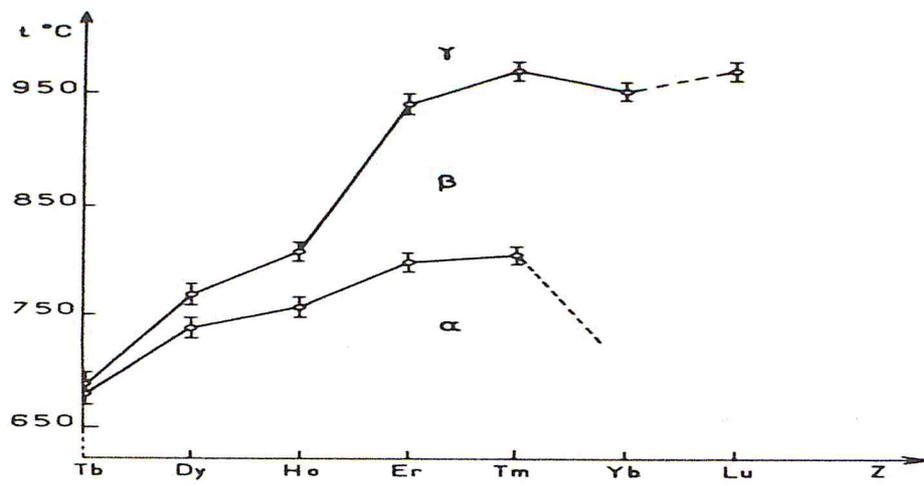


Figure I.11 : Domaine de stabilité thermique des phases ABW_2O_8 .

CHAPITRE II :

***Méthodes de synthèse et
techniques d'analyse et de
caractérisation***

I-Introduction :

Dans ce chapitre, nous commencerons par la présentation des principales méthodes d'élaboration, analyse et caractérisation de nos composés et parmi elles, celle que nous avons utilisée dans ce travail.

La méthode d'élaboration adoptée pour nos échantillons est la synthèse par réaction à l'état solide.

I-1-Généralités sur la méthode de synthèse :

I-1-1- Synthèse par réaction à l'état solide :

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients :

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie
- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée [11].

II-Synthèse à l'état solide de nos composés :

Des mélanges de poudres de 1,2 et 1,5 g sont préparés pour l'élaboration de nos composés. Ils sont d'abord pesés puis longuement et intimement broyés dans un mortier en agate.

II-1-Produits de base:

Pour élaborer nos composés, nous avons utilisé des produits de base de très hautes puretés 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: Lu_2O_3 , MoO_3 et Er_2O_3 (Voir la figure 1).



Figure II.1: Produits de base

Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques des produits de départ.

Oxydes	Pureté (%)	Origine
MoO ₃	99,5	Sigma
Lu ₂ O ₃	99,999	Aldrich
Er ₂ O ₃	99,9	Aldrich
Li ₂ CO ₃	99.998	Alpha Aesar
WO ₃	99.7	Ventron
Yb ₂ O ₃	99.9	Alpha Aesar
In ₂ O ₃	99.999	Cerac
Tm ₂ O ₃	99.99	Aldrich Chemical

Tableau II.1 : Puretés et origines des produits de base.

II-2-Préparation des échantillons :

Les différentes étapes de synthèse sont représentées sur le schéma suivant :



Pesée



Broyage



Calcination

II-2-1-Pesée et broyage :

Pour préparer les échantillons, on prend pour chaque synthèse des quantités de produits de base qui sont pesés au moyen d'une balance de précision au moyen

d'un support en papier d'aluminium. En premier étape pour chaque produit de base on tare la balance, ensuite on met le produit dans le papier d'aluminium (changé pour chaque opération pour éviter la contamination de produits), puis on pèse notre produit au moyen d'une balance numérique Sartorius. Le mélange de produits est broyé soigneusement à l'aide d'un mortier et un pilon en agate afin d'obtenir un mélange fin et homogène. La poudre broyée obtenue est mise dans une nacelle en alumine afin de la disposer dans un four tubulaire à résistance associé à un régulateur automatique et un tube en alumine qui sert de support pour la nacelle. Une fois la réaction réalisée, on éteint le four et on le laisse refroidir une certaine période pour pouvoir récupérer la nacelle. Afin de procéder à l'analyse de nos échantillons, on procède systématiquement à la pesée et au broyage après synthèse.

II-2-2-La calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis, dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique. Le traitement thermique se fait dans des fours à régulations programmables permettant d'ajuster les principaux paramètres du traitement qui sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du (ou des) palier(s) thermique(s), la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.

II-3-Matériels utilisés :

Pour réaliser les synthèses de nos matériaux au sein du laboratoire, nous avons utilisé différents matériels pour le broyage, la pesée et le traitement thermique.

Les matériels utilisés sont :

- Un four de synthèse tubulaire FRH-40/250/1500 à une zone horizontale, construit par Linn High Therm GmbH, appartient au laboratoire LASICOM de l'USDB Saad Dahleb, L'ensemble FRH-40/250/1500 est constitué de deux parties séparées : un système d'alimentation et de commande, et un système de chambre du four. La température maximale du four peut atteindre 1500°C et travaille sous une tension triphasée, 400V/50Hz/16A. Un affichage et une commande nous permettent de choisir une rampe de chauffage de 0°C à 9999°C/mn.



Figure II.2 : Le four de synthèse.

- Une nacelle en alumine qui sert de support aux produits de synthèse durant la calcination.



Figure II.3: La nacelle utilisée dans le laboratoire.

- Une balance électronique de précision de marque Sartorius à 3 décimales pour les pesées des matériaux.



Figure II.4 : La balance numérique utilisée dans le laboratoire.

- Un mortier en agate associé à un pilon qui sert de réaliser le broyage des mélanges de nos produits.



Figure II.5 : Le mortier et le pilon utilisés dans le laboratoire.

- Un papier en aluminium qui sert de porter les poudres pendant la manipulation de différentes opérations de pesées. Un pinceau et une spatule sont aussi nécessaires pour la pesée ainsi que pour le nettoyage du mortier.



Figure II.6 : Le papier en aluminium utilisé dans le laboratoire.



Figure II.7 : Le pinceau utilisé dans le laboratoire.

II-4- Synthèses des composés tungstates :

Nous avons procédé à une série de synthèses sur un matériau de la famille des tungstates, de formule générale $A_2(MO_4)_3$ avec $A = Lu$, élément lutétium trivalent. Ce type de matériau est communément appelé Tri tungstate de lutétium. Les propriétés de ce composé sont nombreuses, et plus particulièrement l'une d'elles est la propriété optique dans le domaine de la phosphorescence.

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

II-4-1- Elaboration du composé $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$

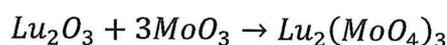
Pesées :

Produits de base	Pesée (g) pour un composé de 1,5g
MoO_3	0,781
Lu_2O_3	0,719

Tableau II.2 : les pesées des oxydes utilisés pour la préparation du composé $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$

Le but de la synthèse est d'obtenir le composé le tri tungstate de lutétium $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3$ avec une charge de 1,5g.

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



Nous avons utilisé des produits de base sous forme de poudre de haute pureté : Lu_2O_3 et MoO_3 . Les quantités stœchiométriques de ces produits ont été soigneusement pesées au moyen d'une balance électronique de précision de type Sartorius Basic à 3 décimales pour les pesées, en prenant bien soin de ne pas contaminer les produits au cours du pesage.

Les poudres sont ensuite broyées dans un mortier en agate puis placées dans une nacelle en alumine. La couleur de la poudre obtenue est verdâtre, couleur caractéristique de l'oxyde de molybdate. Pour chaque opération nous pesons systématiquement la nacelle avec son contenant afin de le comparer avec le poids après réaction. Les nacelles sont ensuite placées à l'intérieur d'un four à résistance électrique en prenant le soin de vérifier qu'il est placé au centre de la zone de chauffe. Les fours utilisés sont munis de régulateurs de température.

Nous avons utilisée une nacelle à une masse de 18,284 g. Après le tar de la balance on a trouvé $m_{\text{charge}} = 1,484$ g, les pertes sont dues à la manipulation.

Pour commencer la calcination de notre composé, nous avons réglé le four à une température de 800°C avec une rampe de 120°C/h pendant 15 heures de traitement thermique.

Avec une rampe de 120 °C/min, le four atteint la température de 800°C au bout de 6h et 28min. 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.

Le matériau en poudre récupéré après refroidissement du four se présente sous forme de poudre de couleur blanche, premier indice d'une réaction totale du produit.

La masse de la nacelle chargée est de 19,751g et la masse de la charge $m_{\text{charge}} = 1,467\text{g}$.

Dans une deuxième étape nous avons fait le recuit du matériau obtenue à la température de 750°C avec un rampe de 120°C/h. Au bout de 6h et 15min le four est maintenu à la température de 750°C.

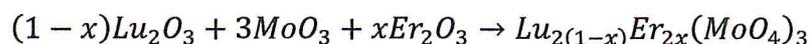
II-4-2- Elaboration du composé $\text{Lu}_2(\text{MoO}_4)_3 : \text{Er}^{3+}$

Les poudres poly cristallines de formule $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Er}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$, où x est la concentration molaire des ions Er^{3+} , ont été préparées par réaction à l'état solide avec $x=0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 8$ et 10.

Préparation du composé avec une charge de :

- 1,5g pour les concentrations $x=0,5, 1, 2, 3$ et 5.
- 1,2g pour les concentrations $x=4, 8$ et 10.

Les synthèses donneront des composés obtenus suivant la réaction chimique suivante:



Dans ce cas nous avons utilisé des produits de base sous forme de poudre de haute pureté : Lu_2O_3 , MoO_3 et Er_2O_3 .

II-2-4-1-Traitement thermique du composé $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Er}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$:

Nous avons procédé à des traitements thermiques suite à la DRX de nos échantillons. En effet, les spectres X montrent des phases secondaires en présence de la phase mère, ce qui nous a obligés à réaliser des recuits pour compléter la réaction à l'état solide et éliminer ces phases secondaires. Nous présentons la procédure de recuit adopté pour ces échantillons :

a- Pour $x=0,5$ et 2% :

Pesées :

Produits de base	Pesées (g) pour un composé de 1,5g	
	$x=0,5$	$x=2$
MoO_3	0,781	0,781
Lu_2O_3	0,716	0,705
Er_2O_3	1,913	0,014

Tableau II.3 : les pesées du composé $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Er}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x=0,5$ et 2).

Nous avons recuit les composés à la température de 850°C avec une rampe de 120°C/h pour un traitement thermique de 15 heures de durée. Le four atteint la température de 850°C au bout de 7h : 6min à 17h : 41min.

Récupération de matériau pour $x=0,5$ %, la pesée de matériau avec la nacelle est de 15,416g et la pesée de matériau après le broyage $m_{\text{charge}}= 1,516\text{g}$.

Récupération de matériau pour $x=2$ %, la pesée de matériau avec la nacelle est de 14,815g et la pesée de matériau après le broyage $m_{\text{charge}}= 1,477\text{g}$.

On a remis les échantillons dans les deux fours pour refaire en deuxième fois le traitement thermique des nos composés.

b- pour $x=5\%$:

Pesées :

Produits de base	Pesées (g) pour un composé de 1,5g	
	$x=5$	
MoO ₃	0,781	
Lu ₂ O ₃	0,684	
Er ₂ O ₃	0,035	

Tableau II.4 : les pesées du composé Lu_{2(1-x)}Er_{2x}(MoO₄)₃ ($x=5$).

Nous avons recuit les composés à la température de 850°C avec une rampe de 120°C/h pour un traitement thermique de 15 heures de durée. Le four atteint la température de 850°C au bout de 7h et 6min. La pesée du matériau après le broyage est $m_{\text{charge}} = 1,473\text{g}$.

c- Pour $x=1$ et 3% :

Pesées :

Produits de base	Pesées (g) pour un composé de 1,5g	
	$x=1$	$x=3$
MoO ₃	0,781	0,781
Lu ₂ O ₃	0,712	0,698
Er ₂ O ₃	0,007	0,021

Tableau II.5 : les pesées du composé Lu_{2(1-x)}Er_{2x}(MoO₄)₃ ($x=1$ et 3).

Nous avons recuit les composés à la température de 850°C avec une rampe de 120°C/h pour un traitement thermique de 15 heures de durée. Le four atteint la température de 850°C au bout de 7h et 6min.

Pour $x=1$:

On a trouvé comme pesées :

- La nacelle $m = 15,401\text{g}$
- $m = 11,320\text{g}$
- La boîte vide La charge $m_{\text{charge}} = 1,514\text{g}$

Pour x=3 :

On a trouvé comme pesées :

- La nacelle m= 14,827g
- Vide m= 11,273g
- La charge $m_{\text{charge}}=1,50\text{g}$

d- Pour x=4, 8 et 10% :

Pesées :

Produits de base	Pesées (g) pour un composé de 1,2g		
	x=4	x=8	x=10
MoO ₃	0,625	0,625	0,626
Lu ₂ O ₃	0,553	0,530	0,519
Er ₂ O ₃	0,022	0,044	0,055

Tableau II.6 : les pesées du composé $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Er}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$ (x=4, 8 et 10).

Nous avons recuit les composés à la température de 850°C avec une rampe de 120°C/h pour un traitement thermique de 15 heures de durée. Le four atteint la température de 850°C au bout de 7h et 6 min. Après la récupération d'échantillons on a trouvé comme pesées :

Pour x=4% :

La plus la charge m= 19,547g

La charge $m_{\text{charge}}=1,190\text{g}$

Pour x=8% :

La nacelle plus la charge m= 24,849g

La charge $m_{\text{charge}}=1,213\text{g}$

Pour x=10% :

La nacelle plus la charge m= 35,918g

La charge $m_{\text{charge}}=1,208\text{g}$

II-5- Synthèses des composés double tungstates $AB(XO_4)_2$ ($A=Li$; $B=Lu, In$; $X=W$) :

II-5-1-Procédé de synthèse :

Nous avons aussi élaboré des matériaux double tungstates de formule générale $AB(WO_4)_2$ avec $A^+ = Li^+$ et $B^{3+} = Lu, In$, qui sont des composés dérivant de la structure MWO_4 , où le cation $M^{2+} = Fe^{2+}$, est substitué par deux ions, l'un alcalin et l'autre trivalent [12]. Le composé $FeWO_4$ est connu sous l'appellation wolframite, et de structure cristalline monoclinique. La substitution des cations Fe^{2+} par des cations A^+ et B^{3+} , mène à la formation de cristaux de formule générale $AB(WO_4)_2$.

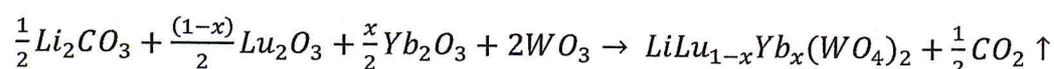
Les synthèses ont toutes été réalisées dans des fours à résistance tubulaires ou bien à moufle en atmosphères confinées et contrôlées. Les pesées sont effectuées sur une balance Mettler-Toledo de précision 0.1 mg ; les capsules de pesées sont en aluminium et sont systématiquement changées pour de nouvelles pesées et de nouveaux produits. Les poudres ainsi pesées sont mélangées dans un mortier en agate et sont finement broyées. Les mortiers et pilons en agate sont parfaitement adaptés aux procédés de broyage, concassage et mélanges dans les laboratoires. La structure très fine de l'agate (99,9 % SiO_2) permet une action sans contamination.

Des creusets en platine sont utilisés afin d'éviter toute réaction avec les produits au cours des élaborations de nos composés. Les creusets sont tarés à vide puis pesés avec les poudres. Cette opération est faite systématiquement avant chaque réaction ce qui nous permet, après obtention des composés de vérifier la conservation des masses conformément à la réaction établie. Nous pesons les creusets contenant les produits obtenus après réaction à l'état solide, ensuite, nous les comparons au poids d'avant réaction. Le calcul de la différence de poids nous confirme le bon déroulement de la synthèse des composés comme première étape dans le processus d'obtention de la bonne phase désirée. Les écarts en poids correspondent principalement au dégagement de CO_2 et parfois à la volatilisation de certains autres produits comme le Li_2CO_3 , par exemple.

Les creusets sont placés dans un four tubulaire à résistance dont les extrémités sont munies d'obturateurs réfractaires. Sur ces obturateurs, on dispose d'entrées et sorties de gaz pour, soit travailler en atmosphère confinée, soit en balayage. Le programmeur Eurotherm 818 permet de choisir les séquences de chauffe selon le programme désiré.

II-5-2-Synthèse du composé $LiLu(WO_4)_2$ dopé Yb^{3+} :

La procédure de la synthèse ainsi confirmée, les composés ont été dopés par l'élément terre rare Yb^{3+} , en prenant les pourcentages massiques de 1, 5, 10, 15, 20 et 30 %, en respectant le processus de synthèse et le choix du type de creusets [12]. La réaction à haute température menant à la synthèse de ce type de composé s'écrit



Ainsi, pour la série des poudres synthétisées avec les dopages 1, 5, 10, 15, 20 et 30%, les écarts de masse Δm de CO_2 sont les suivants [12]:

% Yb^{3+}	1	5	10	15	20	30
Δm (g) de CO_2	0.083	0.075	0.072	0.076	0.070	0.068

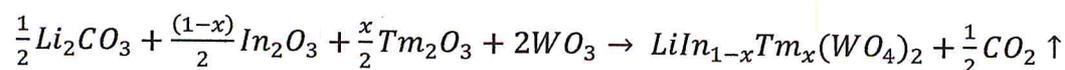
Tableau II.7 : Pertes en masse de CO_2 .

Le calcul théorique des écarts de masse Δm du CO_2 est compris dans l'intervalle de masse 0.066-0.080 g. Nous avons estimé que le mode préparatoire choisi est en adéquation avec la réaction (1). Ceci nous conforte dans le choix des températures de maintien, des rampes de chauffage, des temps de maintien dans l'atmosphère confinée du four et aussi de la nature des creusets utilisés.

II-5-3-Synthèse du composé $LiIn(WO_4)_2$ dopé Tm^{3+} :

Les poudres poly cristallines de formule $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$, où x est la concentration des ions terres rares Tm^{3+} , ont été préparés par réaction à l'état solide avec $x=0, 0.005, 0.01, 0.05$ et 0.10 [12].

La réaction à haute température menant à la synthèse de ce type de composé s'écrit :



Les poudres sont ensuite broyées dans un mortier en agate puis placées dans un creuset en platine. Pour chaque opération nous pesons systématiquement le creuset avec son contenant afin de le comparer avec le poids après réaction. Les creusets sont ensuite placés à l'intérieur d'un four à résistance électrique en prenant le soin de vérifier qu'il est placé au centre de la zone de chauffe.

La procédure de synthèse a été réalisée en deux étapes [12]. La première étape se déroule comme suit :

Rampe : 100°C par heure.

Palier : T = 700°C, durée : 15 heures.

Refroidissement : lent

Les produits sont ensuite broyés une deuxième fois, pesés (avec le creuset) puis remis dans le four en suivant la procédure suivante :

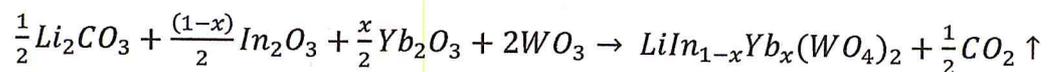
Rampe : 100°C par heure.

Palier : T = 950°C, durée : 15 heures.

Refroidissement : lent

II-5-4-Synthèse du composé $LiIn(WO_4)_2$ dopé Yb^{3+} :

Les poudres $LiInW : Yb^{3+}$ ont été synthétisées en suivant le même procédé que celui utilisé pour le dopage au thulium, en réalisant la réaction à l'état solide suivante :



Les produits de base utilisés sont de haute pureté d'oxyde d'ytterbium Yb_2O_3 (Alpha Aesar, 99.9 %). Les quantités x d'ytterbium ajoutées sont : x = 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15 et 0.20. En prenant un éventail de concentrations aussi large, nous nous sommes penchés sur l'influence de la substitution de l'indium par les quantités croissantes d'ytterbium, et surtout de point de vue évolution de la structure cristalline d'abord, des propriétés optiques après [12].

III-Techniques d'analyse et de caractérisation :

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des oxydes mixtes.

Lorsque les céramiques ou les cristaux sont synthétisés, il est nécessaire de les caractériser pour s'assurer de leurs structures (caractérisations structurales) et pour déterminer leurs propriétés physiques (caractérisations physiques). Dans cette partie, nous présenterons les principales techniques de caractérisations des composés que nous avons cités dans ce travail.

III-1- La diffraction des rayons X :

Au cours de ce travail, la diffraction de rayons X a été utilisée afin d'identifier la ou les phases cristallines étudiées. L'échantillon est placé sur un support plan en rotation autour d'un axe vertical ou horizontal selon les appareils. Un compteur proportionnel

est mobile autour du même axe de rotation. S est l'image de la source donnée par le monochromateur (montage en monochromateur avant). Si le support de l'échantillon tourne d'un angle θ , le bras support du détecteur tourne grâce à un système d'engrenages d'un angle double. Quand la condition de Bragg est satisfaite pour une position donnée du porte-échantillon, le détecteur est placé correctement pour recevoir les photons diffractés [13].

Le dépouillement des spectres de diffraction se fait par assignation des indices de Miller (hkl) aux différents pics enregistrés en utilisant la condition de Bragg (Figure II.8):

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

d_{hkl} : est la distance inter réticulaire des plans (hkl)

θ_{hkl} : l'angle que fait cette famille de plans avec la direction du faisceau incident.

n : l'ordre de diffraction pour une famille de plans parallèles.

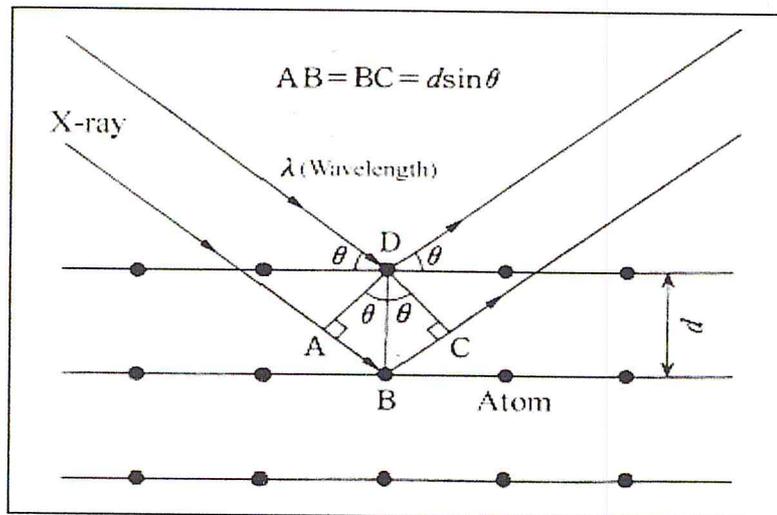


Figure II.8 : Schéma de diffraction de Bragg.

III-1-1-Diffractomètres utilisés :

Dans notre travail nous avons utilisé deux diffractomètre de rayons X pour l'analyse, un diffractomètre Philips X'pert (Figure II.9) et un diffractomètre Bruker D2 phaser (Figure II.10). Ces deux instruments utilisent une configuration θ/θ de Bragg-Brentano. Dans la configuration dite « θ - θ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que

l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage. Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (h k l) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction [14].

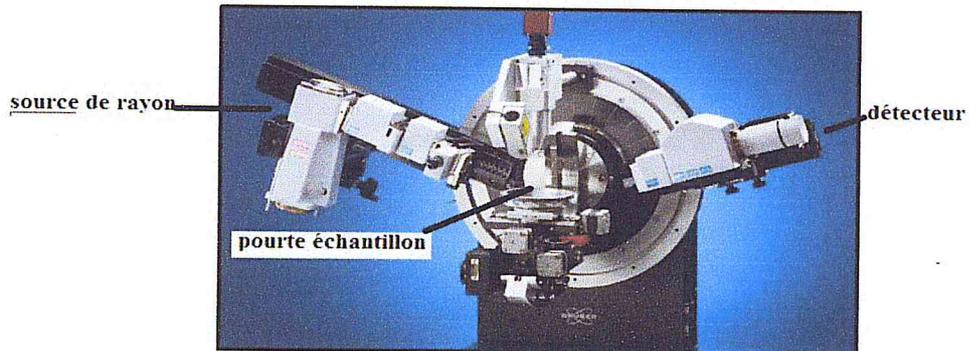


Figure II.9 : Photographie de diffractomètre de Rayons X type Philips X'Pert en configuration θ/θ de Bragg-Brentano.

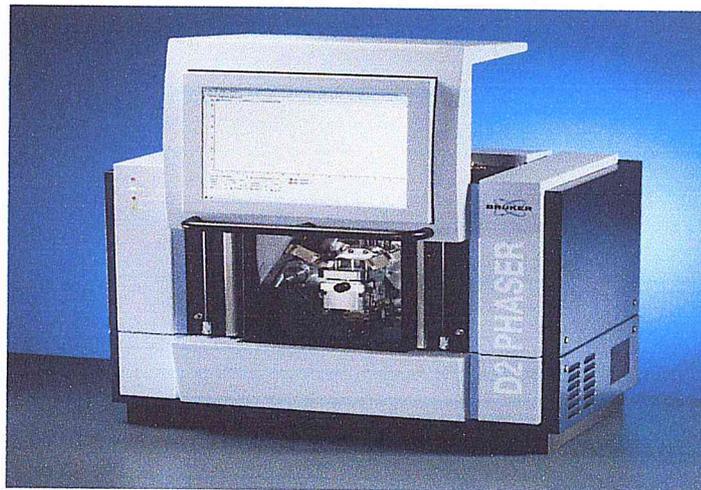


Figure II.10 : Photographie de diffractomètre de Rayons X type Bruker D2 phaser en configuration θ/θ de Bragg-Brentano.

Dans tableau ci-dessous on donne des informations sur la configuration de cet instrument.

Goniometer	D2 PHASER Theta/Theta
Measurement circle	300 mm
Tube	300W Cu ceramic sealed tube
Tube power	30 KV / 10 mA
Primary optics	0.6° Fixed divergence slit
	2.5° Soller Slits
	Air scatter screen
Secondary optics	Ni filter
	2.5° Soller Slits
Detector	LynxEye detector (5° opening)

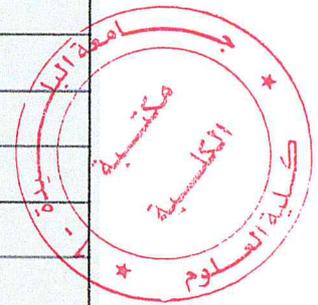


Tableau II.8 : Informations sur la configuration de diffractomètre de Rayons X type Bruker D2 phaser.

III-1-2-Analyse des spectres X :

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques cristallographiques d'un matériau cristallisé. Parmi ces caractéristiques on peut citer :

- **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur la taille moyenne des cristallites composant l'échantillon.
- **L'intensité relative:** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

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) –I.C.D.D (International Centre of Diffraction Data) [11].

III-1-2-1- Détermination des paramètres des mailles :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{\frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + 2 \frac{hk(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{ab} + 2 \frac{kl(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{bc} + 2 \frac{lh(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)}{ca}}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

La complexité de cette formule est due au fait qu'elle s'applique au système triclinique. Elle peut être simplifiée pour les systèmes monoclinique, orthorhombique, tétragonal, hexagonal et cubique [11].

Distance réticulaire pour le système cristallographique monoclinique :

Monoclinique : $a \neq b \neq c, \alpha = \beta, \gamma \neq 90^\circ$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - 2 \frac{hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}}}$$

Le volume V de la maille est donné par le produit mixte $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$. On peut démontrer l'expression générale du volume V d'une maille monoclinique en fonction de ses paramètres de maille a, b, c et β :

$$V = abc \cdot \sin \beta$$

III-1-3-Détermination de la taille moyenne des cristallites:

L'étude des diagrammes des diffractions des rayons x des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies ;
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies;
- La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse de profil des raies, trois grandeurs définissent une raie de diffraction (Figure II.11) l'intensité, la position et le profil de la raie.

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons uniquement au profil des raies pour déterminer la taille des cristallites.

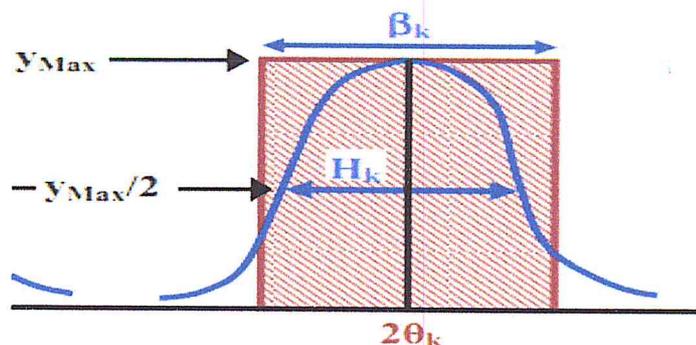


Figure II.11 : représentation schématique d'une raie de diffraction
Le profil.

Le profil d'une raie de diffraction est caractérisé par différentes grandeurs:

- Largeur angulaire à mi-hauteur H_K :

$$h_k = \Delta(\theta) = \Delta(\theta)_{exp} - \Delta(\theta)_s$$

- La largeur intégrale β_k définie comme la largeur du rectangle de même hauteur y_{max} et de même surface S que le pic : $\beta_k = S/y_{max}$ avec $S = \int_{2\theta} d(2\theta)$
- Le paramètre de forme ϕ de la raie est défini par : $\phi = H_K / \beta_k$

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées [11].

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{H_k \cos \theta}$$

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å

H_K : Largeur angulaire à mi-hauteur H_k ou FWHM (Full Width at Half Maximum)

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å

III-1-4-Méthodes d'affinements des spectres X :

Le programme WIN PLOTTER-2006 (Ref) *FULLPROF*, qui utilise la méthode Rietveld, permet en considérant à la fois les intensités diffractées et le profil du diagramme de poudre, de déterminer les paramètres de réseaux atomiques, à condition, toutefois, de disposer d'une hypothèse structurale correcte.

III-1-4-1-Méthode de Rietveld :

Après détermination du décalage de zéro et affinement des paramètres de maille en mode « pattern matching », les diagrammes de diffraction sur poudre sont affinés par la méthode de Rietveld à l'aide du programme Fullprof.

La méthode de Rietveld consiste à ajuster les profils calculés et observés, à partir d'une hypothèse structurale, en tenant compte des intensités diffractées et du profil de raies.

La méthode de Rietveld est basée sur la minimisation, par la méthode des moindres carrés, de la fonction suivante :

$$M = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2$$

Où :

- w_i : poids assigné à l'intensité de chaque point de mesure avec $w_i = 1/s_i^2$ (si étant la variance assignée à l'observation y_i)

- y_i : intensité observée pour l'angle $2\theta_i$

- y_{ci} : intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$

Le calcul de l'intensité en chaque point i de position 2θ sur le diffractogramme fait intervenir le fond continu ainsi que la somme des contributions des réflexions de Bragg pour toutes les phases présentes [15].

	Paramètres de maille
Paramètres structuraux	Positions atomiques
	Taux d'occupation des sites
	Facteurs d'agitation thermiques
Paramètres de profil de raies	Facteur d'échelle
	Forme des raies
	Paramètres de largeur de raie (U,V,W)
	Asymétrie des raies η
Paramètres d'enregistrement	Décalage de zéro
	Bruit de fond

Tableau II.9 : Paramètres ajustés au cours d'un affinement par la méthode de Rietveld.

III-1-4-1-1-Facteurs de confiance de l'affinement Rietveld :

Plusieurs facteurs de confiance sont calculés à l'issue de chaque cycle d'affinement de manière à estimer l'accord entre les points expérimentaux et le modèle [15]. Les facteurs les plus couramment utilisés sont :

- Le résidu de profil :

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

- Le résidu pondéré du profil :

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{M}{\sum_i w_i y_i^2}} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

- Le résidu de Bragg :

$$R_{Bragg} = 100 \times \frac{\sum_i |I_k - I_{kc}|}{\sum_k I_k}$$

I_k est l'intensité intégrée calculée pour chaque réflexion k au moyen de la fonction normalisée Ω_{ik} selon la relation :

$$I_k = \sum_i I_{kc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}}$$

Ce résidu permet de comparer les résultats obtenus à ceux issus de la méthode traditionnelle d'intensité intégrée. C'est probablement le meilleur critère pour estimer l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural.

- Le résidu attendu :

$$R_{exp} = 100 \times \sqrt{\frac{N + P + C}{\sum_i w_i y_i^2}}$$

N est le nombre de points expérimentaux, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes. La valeur $N+P+C$ représente ainsi le nombre de degrés de liberté et ce résidu dépend donc essentiellement de la statistique de comptage.

- La qualité de l'affinement :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P + C}$$

III-2-Spectroscopie Raman :

III-2-1- Introduction:

La spectroscopie Raman (du nom de Sir C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930) est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR) qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau.

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

III-2-2-Principe de la diffusion Raman :

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_0 loin de toute résonance, une partie du faisceau est transmise, une réfléchi, et une infime partie est diffusée dans toutes les directions (Figure II.12) [16].

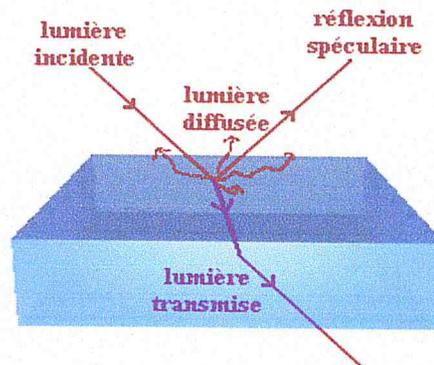


Figure II.12 : Représentation de la répartition d'un rayonnement incident sur un matériau.

La majeure partie de ce rayonnement diffusé possède la même fréquence que l'onde incidente, mais une très faible partie est diffusée inélastiquement (diffusion Rayleigh) à des fréquences différentes : c'est l'effet Raman.

Il n'y aura effet Raman que lorsque les mouvements de liaison donneront une variation de la polarisabilité α de la molécule sous l'effet du champ électrique de l'onde incidente.

Deux processus de diffusion interviennent dans l'effet Raman (Figure II.13). Le premier est caractérisé par une diffusion d'un niveau vibrationnel inférieur vers un niveau supérieur (effet Stokes) alors que le second correspond à une diffusion d'un niveau vibrationnel supérieur vers un niveau inférieur (effet Anti-Stokes).

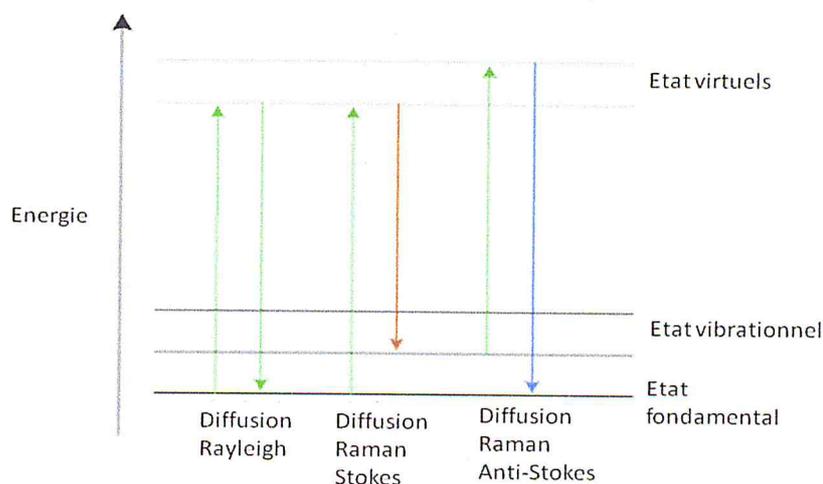


Figure II.13 : Schéma de principe des effets Raman Stokes et anti-Stokes.

Les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies Anti-Stokes ; et c'est pour cette raison que la diffusion Raman Stokes est plus couramment utilisée.

III-2-3-Analyse de stretching symétrique des tungstates :

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

Cette approximation est d'autant plus réaliste que les liaisons intramoléculaires sont fortes et les liaisons intermoléculaires faibles. Toutefois, elle ne décrit jamais exactement la réalité à cause de perturbations des modes internes sous l'influence de trois paramètres primordiaux :

- Le champ cristallin, qui traduit l'influence de l'environnement immédiat de cluster moléculaire. Sa contribution dite symétrique décale faiblement les niveaux d'énergie vibrationnelle de leur position non perturbée. Sa contribution distordue, observée si le site où se situe la molécule est de symétrie inférieure à la molécule elle-même, induit un décalage des niveaux d'énergie, une levée de la dégénérescence est peu éventuellement les règles de sélection de la molécule.
- Le champ de corrélation qui couple les molécules équivalentes et induit la multiplicité des modes internes (dédouplements du groupe facteur ou de Davydov).
- Le champ de polarisation à longue distance (effet dynamique), généré par la séparation de charges durant la vibration et isolant les modes de vibration transversaux et longitudinaux.

Au cours des 30 années, de nombreux articles ont été publiés sur les propriétés vibratoires des tungstates. Dans ce type de matériaux, les blocs constitutifs sont les anions WO_4^{2-} . Isolés, ces anions sont tétraédriques et montrent quatre modes vibrationnels fondamentaux répertoriés dans le tableau. D'après ces données, on observe bien des liaisons fortes entre le tungstate et les oxygènes formant le polyèdre de coordination. Il s'agit donc maintenant d'évaluer l'évolution des

propriétés vibratoires de ces liaisons en fonction de la nature des cations entrant avec les groupements WO_4^{2-} dans la composition des doubles et des tritungstates [7].

	Stretching	Bending	Non liés	Ref
Fréquence (cm^{-1})	$\nu_1(\text{A}_1) : 931$ $\nu_3(\text{F}_2) : 833$	$\nu_2(\text{E}) : 324$ $\nu_4(\text{F}_2) : 324$		LEV69
Const. force ($\text{mdyne}/\text{Å}^\circ$)	K : 5.01	H : 0.10	F, F' : 0.79	BAS73

Tableau II.10 : Fréquences et constantes des forces des liaisons (UBFF) de l'ion WO_4^{2-} isolé.

III-2-4-Appareillage :

III-2-4-1-Micro spectromètre Horiba Jobin Yvon Aramis :

Dans notre cas et pour une caractérisation spectrale par la spectroscopie de diffusion Raman nous avons utilisé comme un équipement un Micro spectromètre Horiba Jobin Yvon Aramis (Figure II.14).

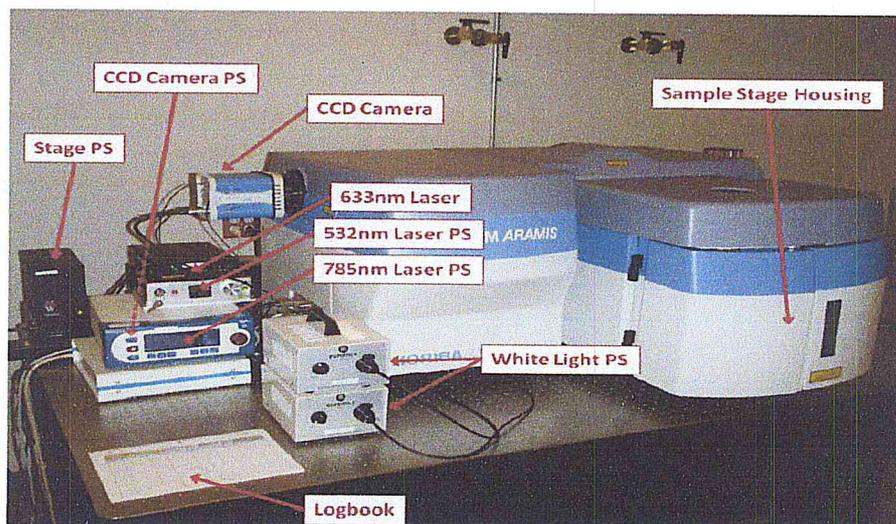


Figure II.14 : Micro spectromètre Horiba Jobin Yvon Aramis.

Ce micro spectromètre a les caractéristiques suivantes :

- Excitation 633 nm, 17 mW sortie laser
325 nm, 30 mW sortie laser
- Réseaux 600 traits/mm, 1800 traits/mm et 2400 traits/mm
- Résolution spectrale 0.5 cm^{-1} à 670 nm réseau 1800 traits/mm
 $1.5 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$ à 360 nm –réseau 2400 traits/mm

III-2-5-Applications :

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman, quel que soit l'état sous lequel ils se présentent (solide, liquide ou gazeux) et sans préparation préalable particulière [16].

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (Figure II.15) :

- la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

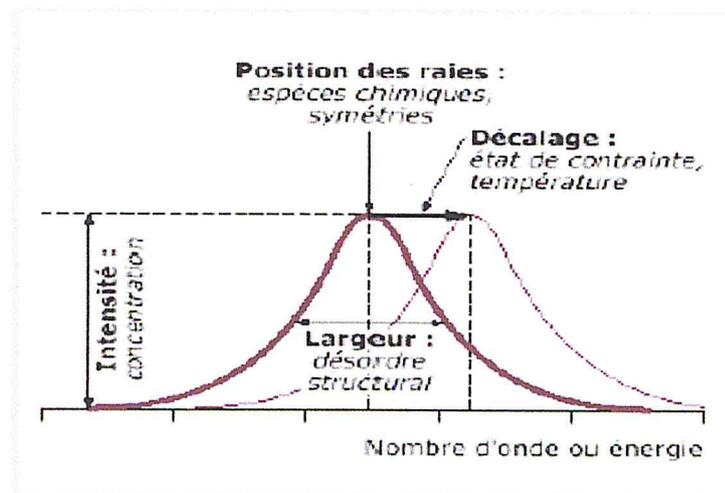
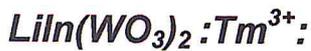


Figure II.15 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman. Dans notre cas l'analyse par spectroscopie Raman est sur des matériaux polycristalins de type tungstate.

CHAPITRE III :

Résultats et discussions

III-Etude structurale du composé double tungstate



III-1-Analyse des spectres des rayons X :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressé au double tungstate de lithium et d'indium appartenant au groupe II des wolframites, et que nous avons dopé avec l'élément terre rare Tm^{3+} . L'ion thulium trivalent forme avec le lithium un double tungstate appartenant au groupe I des wolframites, et présente trois variétés de structures α , β et γ , alors que $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ présente une structure stable de groupe d'espace $C 2/c$. L'étude structurale de notre composé a été réalisée au moyen d'un diffractomètre à rayons X de type Philips 1820 X'pert, muni d'un monochromateur et d'une anticathode en cuivre de longueur d'onde 1.5406 \AA .

Les diagrammes de diffraction expérimentaux des rayons X sur poudre pour la série $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0, 0.005, 0.01, 0.05$ et 0.10 sont représentés sur la figure ci-dessous. Ces diagrammes ont été tracés à l'aide du programme Origin-Pre 2007 dans le but de faire une comparaison entre les spectres représentés sur ce dernier.

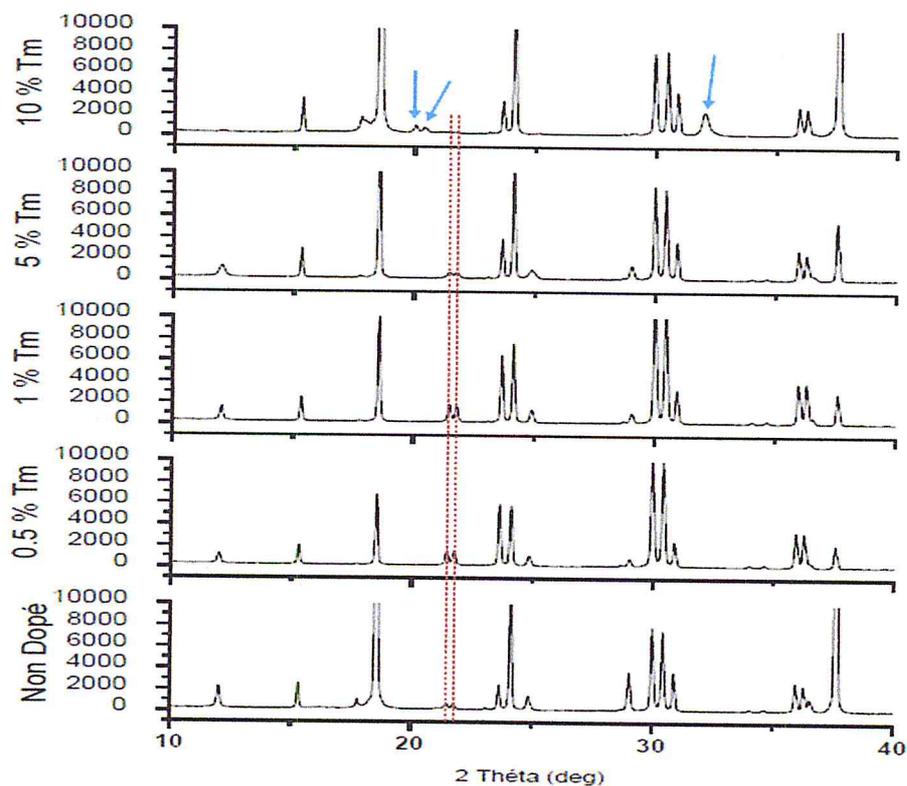


Figure III.1 : Diffractogrammes X des composés $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$.

Ce diagramme représente les pics de diffraction X des poudres $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x = 0, 0.005, 0.01, 0.05$ et 0.10 . Nous avons constaté que pour $x = 0.10$ de nouveaux pics sont apparus, alors que des pics de la phase mère sont disparus. Nous avons repéré les pics qui apparaissent par des flèches en couleur bleu, et les pics qui disparaissent par des traits discontinus en couleurs rouge. Cette apparition de nouveaux pics n'agit pas sur le type de structure de nos composés c'est à dire n'indique pas un changement de structure mais peut être un changement de groupe d'espace de même structure.

Pour expliquer ce phénomène d'apparition de nouveaux pics, nous avons fait un affinement des spectres expérimentaux de nos composés par la méthode de Rietveld au moyen du programme FullProf et WinPlotr2006. Ces programmes d'affinement structuraux permettent, moyennant l'optimisation de certains paramètres, de déterminer la structure dans laquelle cristallisent nos composés.

. Les paramètres à optimiser sont appelés Facteurs d'accord de structure, ou bien les facteurs de profiles, et qui sont :

- R_p
- R_{wp}
- R_{exp}
- « Goodness Of Feet » ou communément facteur χ^2 (Chi^2).

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

Pour chaque composé, nous avons représenté un tableau qui donne des informations sur les facteurs d'affinement et les paramètres de maille affinés et aussi une figure qui représente le diagramme de spectre expérimental affiné. L'étude a porté sur les dopages $x = 0, 0.005, 0.01$ et 0.05 pour le même groupe d'espace C 2/c de la structure monoclinique de la phase $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$. Pour ces trois dopages

tous les spectres indiquent la bonne phase de nos composés en comparaisant avec les fiches ICDD.

Nous avons procédé aux calculs d'affinement des structures en calculant les paramètres de profils sus cités, à savoir R_p , R_{wp} , R_{exp} et χ^2 , qui sont communément appelés « paramètres de confiances ». En fonction des valeurs de ces paramètres nous pouvons dire si un spectre X est celui de la phase étudiée si bien sur le calcul converge et donne des valeurs faibles, le χ^2 doit tendre théoriquement vers l'unité, mais les valeurs expérimentales sont loin de l'unité mais prises en compte en fonction de leur rapprochement de 1. Nous avons exécuté le calcul FullProf pour 30 cycles, en choisissant $wdt = 4$ pur toutes les compositions. Les résultats sont représentés sous forme de tableaux de valeurs ainsi que sous forme de spectres prf sur les quels sont indiqués le spectre mesuré (noir), le spectre calculé (rouge) ainsi que la différence entre les deux spectres en couleur bleue. Les tirets en bleu sous les courbes représentent les positions de Bragg des pics selon le groupe d'espace choisi.

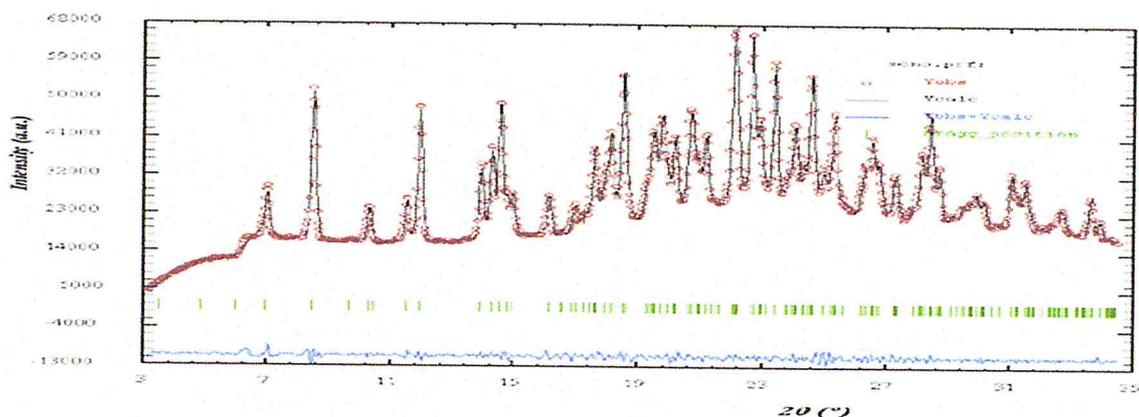


Figure III.2 : Exemple d'un spectre affiné où les points expérimentaux sont en rouge, le profil calculé en noir et la courbe différence entre les deux est représentée en bleu.

a- Pour $x = 0\%$:

Les résultats de l'affinement structural du composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ dopé Tm^{3+} et le spectre obtenu après l'affinement sont représenté sur un tableau et une figure au dessous.

Composé	Groupe d'espace	Paramètres de la maille (Å)	Volume (Å ³)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	Chi2	Cycle
$\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0$	C 2/c	$a=9.580 \text{ \AA}$ $b=11.590 \text{ \AA}$ $c=4.956 \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$ $\beta=90.078^\circ$ $\gamma=90^\circ$	550.324	19.6	25.6	4.88	27.5	30

Tableau III.1 : Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x = 0\%$.

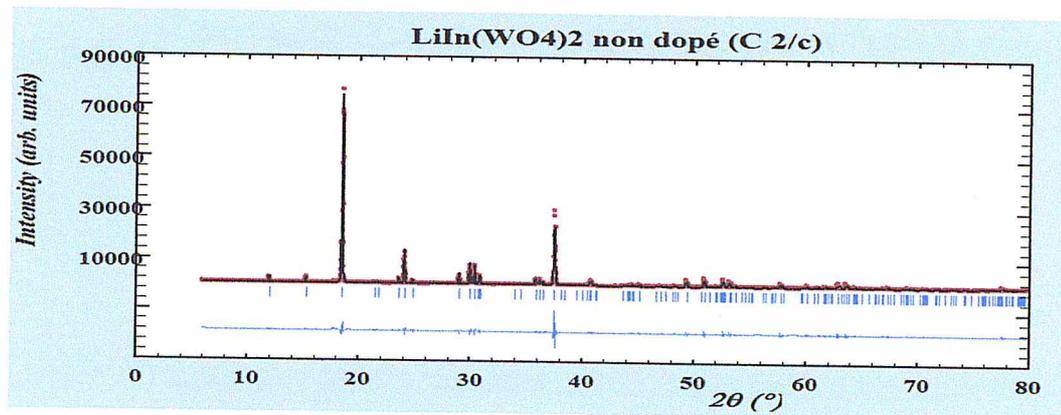


Figure III.3 : Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x = 0\%$.

b- Pour $x=0,5\%$:

Composé	Groupe d'espace	Paramètres de la maille (Å)	Volume (Å)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	Chi2	Cycle
$LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ avec $x=0.5\%$	C 2/c	a=9.579 b=11.581 c=4.955 $\alpha=90$ $\beta=91.121$ $\gamma=90$	549.690	16	18.2	6.90	6.93	8

Tableau III.2 : Les résultats de l'affinement de spectre du composé $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ pour $x=0,5\%$.

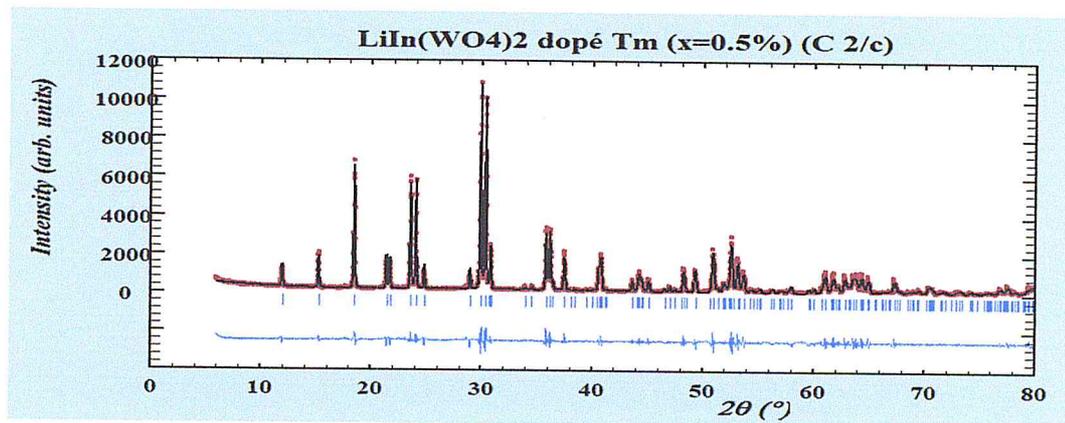


Figure III.4 : Spectre affiné du composé $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ pour $x=0,5\%$.

D'après le tableau précédent on remarque que pour l'affinement structurale de spectre expérimental du composé $LiIn(WO_4)_2$ dopé Tm^{3+} par un taux de dopage de 0,5%, les valeurs de R_p , R_{wp} et Chi2 obtenues après un cycle de calcul de valeur 8 sont très petites par rapport aux valeurs obtenus pour les autres composés.

c- Pour $x=1\%$:

Composé	Groupe d'espace	Paramètres de la maille (Å)	Volume (Å)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	Chi2	Cycle
$LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ avec $x=1\%$	C 2/c	a=9.585 b=11.584 c=4.957 $\alpha=90$ $\beta=91.129$ $\gamma=90$	550.307	16	18.7	6.27	8.91	30

Tableau III.3 : Les résultats de l'affinement de spectre du composé $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ pour $x=1\%$.

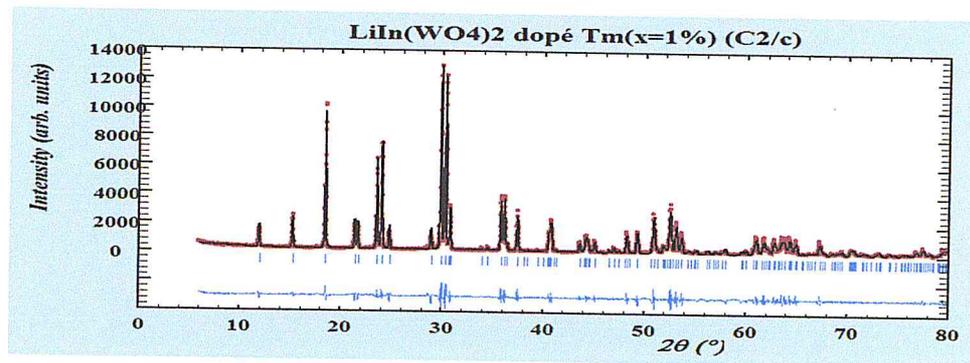


Figure III.5 : Spectre affiné du composé $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ pour $x=1\%$.

d- Pour $x=5\%$:

Composé	Groupe d'espace	Paramètres de la maille (Å)	Volume (Å)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	Chi2	Cycle
$LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ avec $x=5\%$	C 2/c	a=9.583 b=11.579 c=4.954 $\alpha=90$ $\beta=91.129$ $\gamma=90$	549.677	22.4	27.9	5.71	23.8	30

Tableau III.4 : Les résultats de l'affinement de spectre du composé $LiIn_{1-x}Tm_x(WO_4)_2$ pour $x=5\%$.

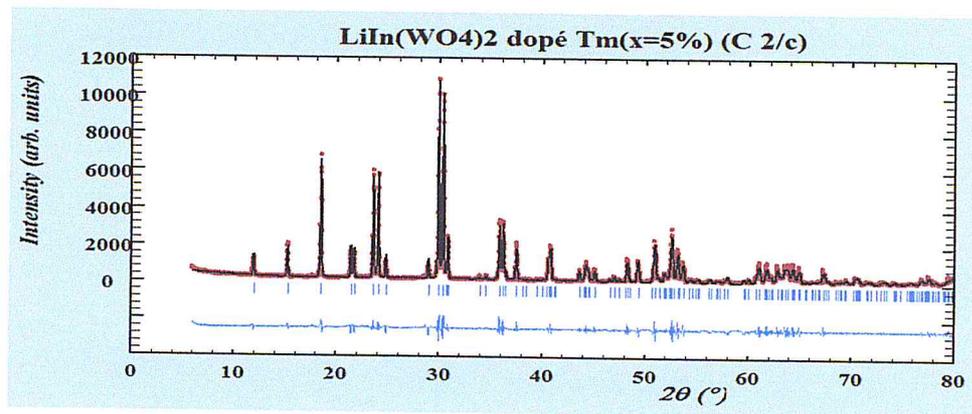


Figure III.6 : Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=5\%$.

D'après les résultats des affinements obtenus de nos composés avec des taux de dopage de Tm^{3+} on remarque qu'il n'y a pas de grandes différences dans les valeurs des facteurs de profil et les paramètres de la maille.

e- Pour $x=10\%$ et $wdt=4$:

Les valeurs des paramètres de la maille et des facteurs de profil obtenus après un affinement structural du composé LiW dopés Tm^{3+} avec un taux de dopage de 10 % et en fonction des différents groupes d'espace monoclinique sont représentées sur le tableau ci-dessous.

Composé	Groupe d'espace	Paramètre de la maille (A)	Volume (A)	Rp	Rwp	Rexp	Chi2	Cycle
Liw10%Tm wdt=4	C 2/c	a=9.580 b=11.580 c=4.952 $\alpha=90$ $\beta=91.290$ Y=90	549.291	26.8	34.6	5.12	45.7	30
	P 2/c	a=9.595 b=11.594 c=4.959 $\alpha=90$ $\beta=91.313$ Y=90	551.585	26.5	34.5	5.11	45.6	30
	P 2 ₁ /c	a=9.595 b=11.594 c=4.959 $\alpha=90$ $\beta=91.313$ Y=90	551.677	26.5	34.5	5.11	45.6	7
	P 2/m	a=9.595 b=11.594 c=4.959 $\alpha=90$ $\beta=91.313$ Y=90	551.684	26.5	34.5	5.11	45.6	5
	P 2 ₁ /m	a=9.595 b=11.594 c=4.959 $\alpha=90$ $\beta=91.313$ Y=90	551.686	26.5	34.5	5.11	45.6	6
	C 2/m	a=9.595 b=11.594 c=4.959 $\alpha=90$ $\beta=91.313$ Y=90	551.688	26.5	34.5	5.11	45.6	30

Tableau III.5 : Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=4$.

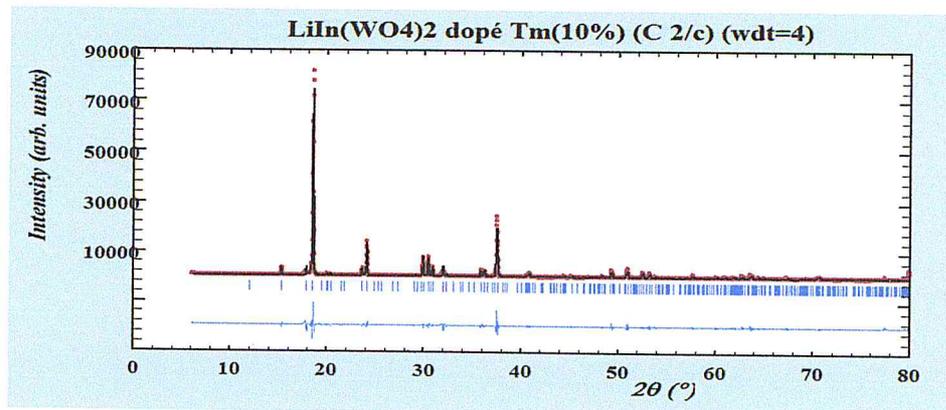


Figure III.7 : Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=4$.

A partir du taux de dopage $x = 0.10$, les spectres X font apparaitre de nouveaux pics aux positions angulaire $2\theta = 20.0226, 20.3887, 31.9762^\circ$. Tous les pics appartiennent à la structure wolframite de $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ sauf trois pics. Ceci nous a poussés à chercher si par le calcul d'affinement le programme FullProf allait donner des résultats probants s'il converge pour des conditions liées à la structure et au groupe d'espace du composé. Nous avons donc exécuté ce programme pour différents groupes d'espaces de la structure monoclinique, en cherchant les valeurs les plus optimales des paramètres de confiance et donc le cas le plus proche du groupe d'espace de cette structure cristalline. Dans les tableaux suivants nous avons représenté les résultats des calculs FullProf en fonction du groupe d'espace mais avec la même valeur de wdt prise égale à 4. Les graphes représentent les fichiers .prf donnant les courbes expérimentales, calculées et leurs différences graphiques.

f- Pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=8$:

Dans le but d'étudier l'évolution des paramètres de profile, nous avons fait varier les valeurs de wdt , et voir si la valeur choisie rapproche le calcul des valeurs optimales et de prendre une décision sur le groupe d'espace le plus probable.

composé	Groupe d'espace	Paramètre de la maille (Å)	Volume (Å)	Rp	Rwp	Rexp	Chi2	Cycle
Liw10%Tm wdt=8	C 2/c	a=9.579 b=11.580 c=4.953 $\alpha=90$ $\beta=91.295$ $\gamma=90$	549.357	22.9	28.8	4.97	33.6	30
	P 2/c	a=9.577 b=11.579 c=4.950 $\alpha=90$ $\beta=91.306$ $\gamma=90$	548.882	21	27.5	4.82	32.7	30
	P 2 ₁ /c	a=9.577 b=11.578 c=4.951 $\alpha=90$ $\beta=91.312$ $\gamma=90$	548.907	22	28.5	4.84	34.7	30
	P 2/m	a=9.577 b=11.578 c=4.951 $\alpha=90$ $\beta=91.311$ $\gamma=90$	548.937	20.9	27.4	4.72	33.7	30
	P 2 ₁ /m	a=9.577 b=11.578 c=4.951 $\alpha=90$ $\beta=91.311$ $\gamma=90$	548.937	20.9	27.5	4.83	32.4	30
	C 2/m	a=9.577 b=11.578 c=4.951 $\alpha=90$ $\beta=91.311$ $\gamma=90$	548.937	20	26.7	4.70	32.2	30

Tableau III.6 : Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=8$.

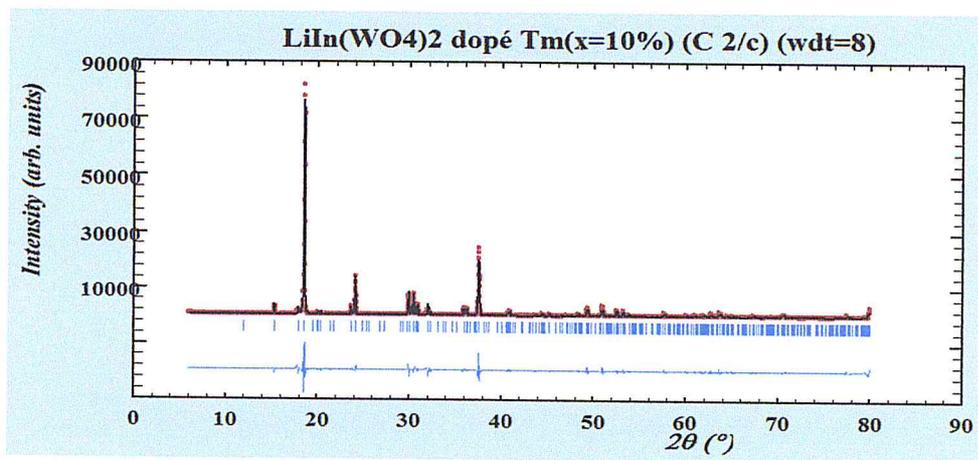


Figure III.8 : Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=8$.

Dans ce cas et d'après les résultats de l'affinement représentés sur le tableau III.6, on remarque que pour le groupe d'espace $C 2/m$, les valeurs des facteurs R_p , R_{wp} et χ^2 sont plus petites par rapport aux valeurs obtenues avec les autres groupes d'espace monoclinique.

g- Pour $x=10\%$ et $wdt=12$:

composé	Groupe d'espace	Paramètre de la maille	Volume	Rp	Rwp	Rexp	Chi2	Cycle
Liw10%Tm wdt=12	C 2/c	a=9.579 b=11.581 c=4.953 $\alpha=90$ $\beta=91.301$ Y=90	549.411	20.4	27	4.88	30.7	30
	P 2/c	a=9.578 b=11.577 c=4.953 $\alpha=90$ $\beta=91.306$ Y=90	549.104	20.4	26.9	4.89	30.2	30
	P 2 ₁ /c	a=9.578 b=11.577 c=4.953 $\alpha=90$ $\beta=91.306$ Y=90	549.104	21	27	4.90	30.4	25
	P 2/m	a=9.578 b=11.577 c=4.953 $\alpha=90$ $\beta=91.306$ Y=90	549.104	20.5	27	4.84	31.1	30
	P 2 ₁ /m	a=9.579 b=11.581 c=4.953 $\alpha=90$ $\beta=91.301$ Y=90	549.411	22.2	30.4	4.81	40.1	30
	C 2/m	a=9.579 b=11.579 c=4.952 $\alpha=90$ $\beta=91.308$ Y=90	549.210	20.3	26.8	4.86	30.4	30

Tableau III.7 : Les résultats de l'affinement de spectre du composé

$\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $wdt= 12$.

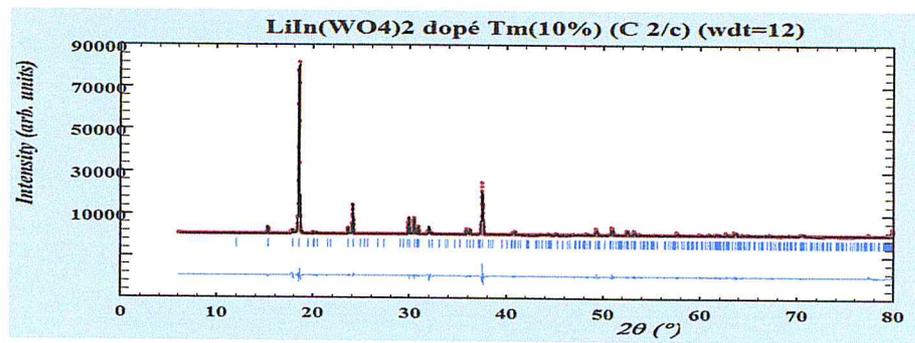


Figure III.9 : Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=12$.

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que les petites valeurs des facteurs R_p et R_{wp} sont obtenues pour le groupe d'espace C 2/m et que la petite valeur de χ^2 est obtenue pour le groupe d'espace P 2/c.

h- Pour $x=10\%$ et $wdt=16$:

composé	Groupe d'espace	Paramètre de la maille	Volume	Rp	Rwp	Rexp	Chi2	Cycle
Liw10%Tm wdt=16	C 2/c	a=9.565 $\alpha=90$ b=11.561 $\beta=91.321$ c=4.947 Y=90	547.017	26	31.3	4.85	41.7	30
	P 2/c	a=9.581 $\alpha=90$ b=11.581 $\beta=91.293$ c=4.953 Y=90	549.602	19.6	26.4	4.81	30.1	30
	P 2 ₁ /c	a=9.581 $\alpha=90$ b=11.581 $\beta=91.293$ c=4.953 Y=90	549.601	21.3	27	4.9	30.3	30
	P 2/m	a=9.581 $\alpha=90$ b=11.581 $\beta=91.293$ c=4.953 Y=90	549.601	23.5	30.1	4.68	41.5	30
	P 2 ₁ /m	a=9.581 $\alpha=90$ b=11.581 $\beta=91.293$ c=4.953 Y=90	549.601	22.6	28.6	4.88	34.3	30
	C 2/m	a=9.581 $\alpha=90$ b=11.581 $\beta=91.293$ c=4.953 Y=90	549.601	21.4	27.7	4.88	32.3	30

Tableau III.8 : Les résultats de l'affinement de spectre du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $wdt=16$.

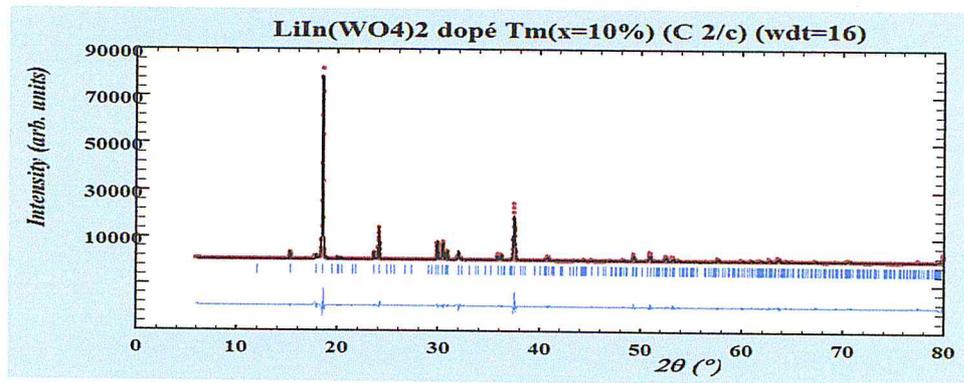


Figure III.10 : Spectre affiné du composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ pour $x=10\%$ et $\text{wdt}=16$.

D'après le tableau III.8, on remarque que :

- La valeur minimale de χ^2 est obtenue avec le groupe d'espace P 2/c.
- La valeur minimale du facteur R_p est obtenue pour le groupe d'espace P 2/c.
- La valeur minimale du facteur R_{wp} est obtenue pour le groupe d'espace P 2/c.

I-1-1-Discussion des résultats :

Les calculs que nous avons effectués nous ont permis de représenter l'évolution des paramètres de profil en fonction de plusieurs paramètres, tels que les groupes d'espace et le wdt .

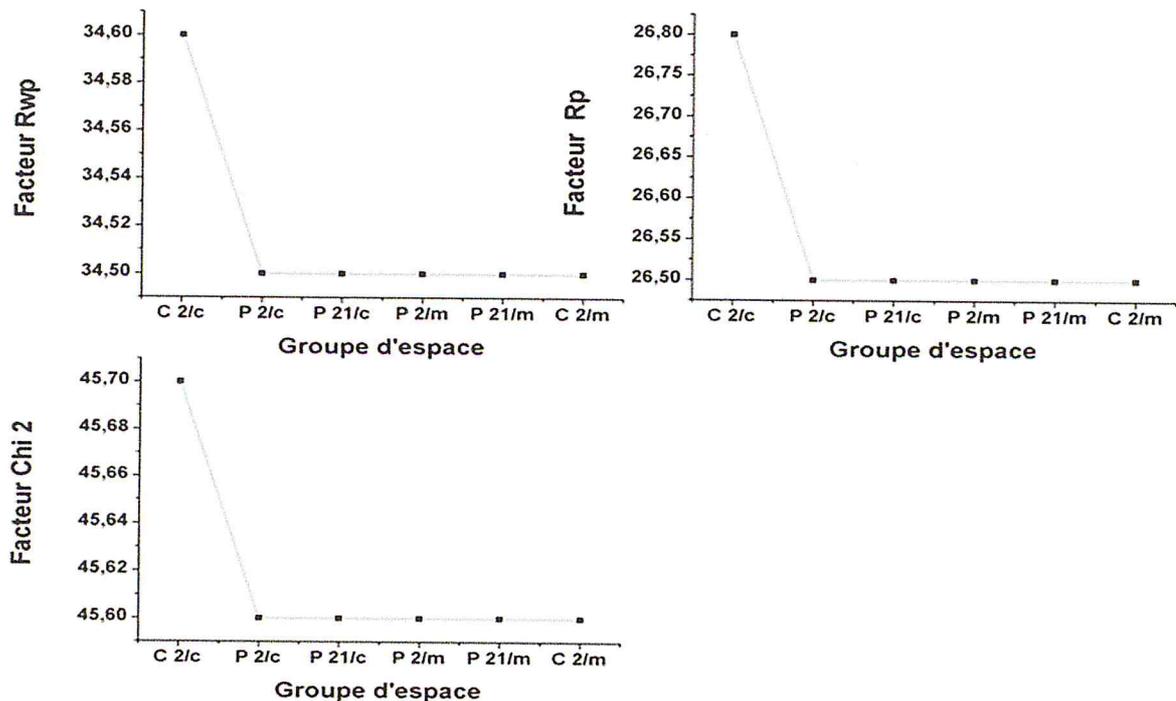


Figure III.11 : Evolution des facteurs R_{wp} , R_p et χ^2 en fonction des groupes d'espace pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=10\%$ et $\text{wdt}=4$.

D'après cette figure on remarque que l'évolution des facteurs de profile en fonction du groupe d'espace est identique.

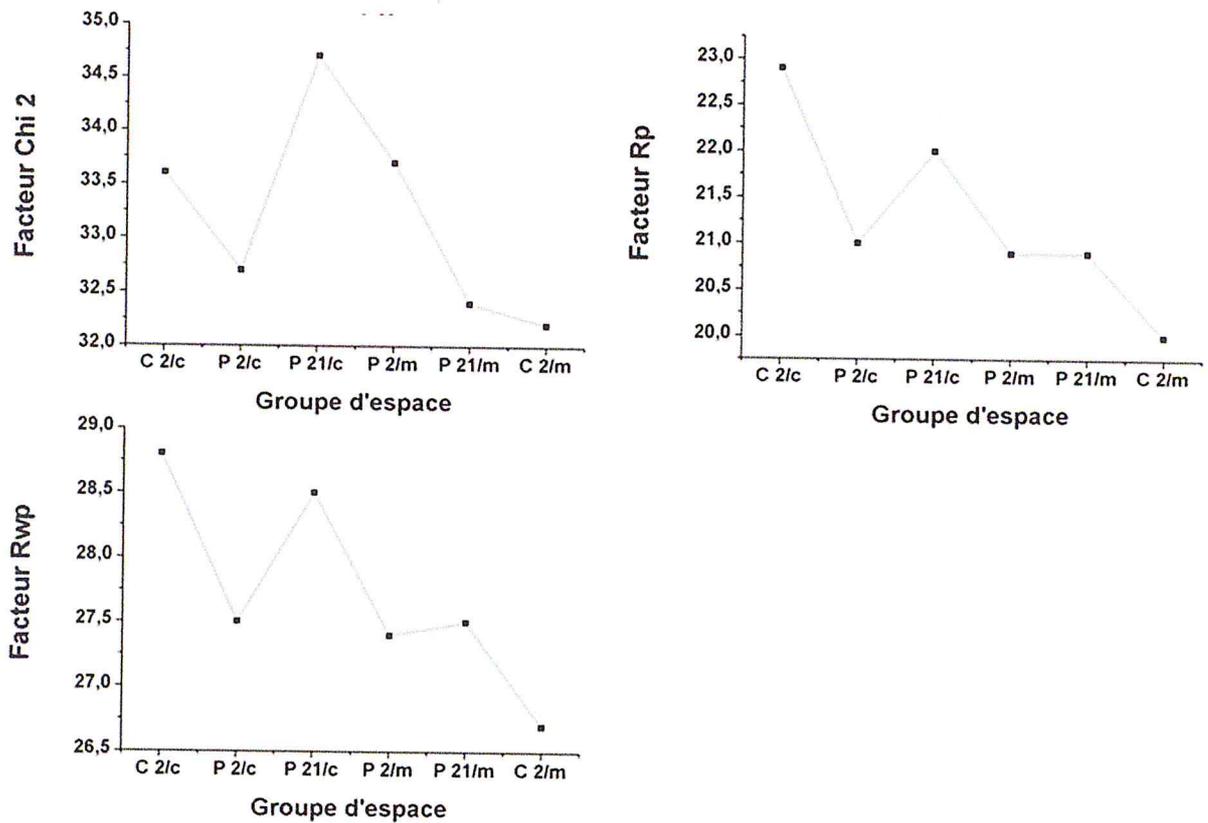


Figure III.12 : Evolution des facteurs R_{wp} , R_p et χ^2 en fonction des groupes d'espace pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=10\%$ et $\text{wdt}=8$.

D'après cette figure on remarque que les facteurs de profil évoluent de la même façon en fonction de groupe d'espace et que les valeurs les plus faibles de ces paramètres sont obtenues pour le groupe d'espace C 2/m.

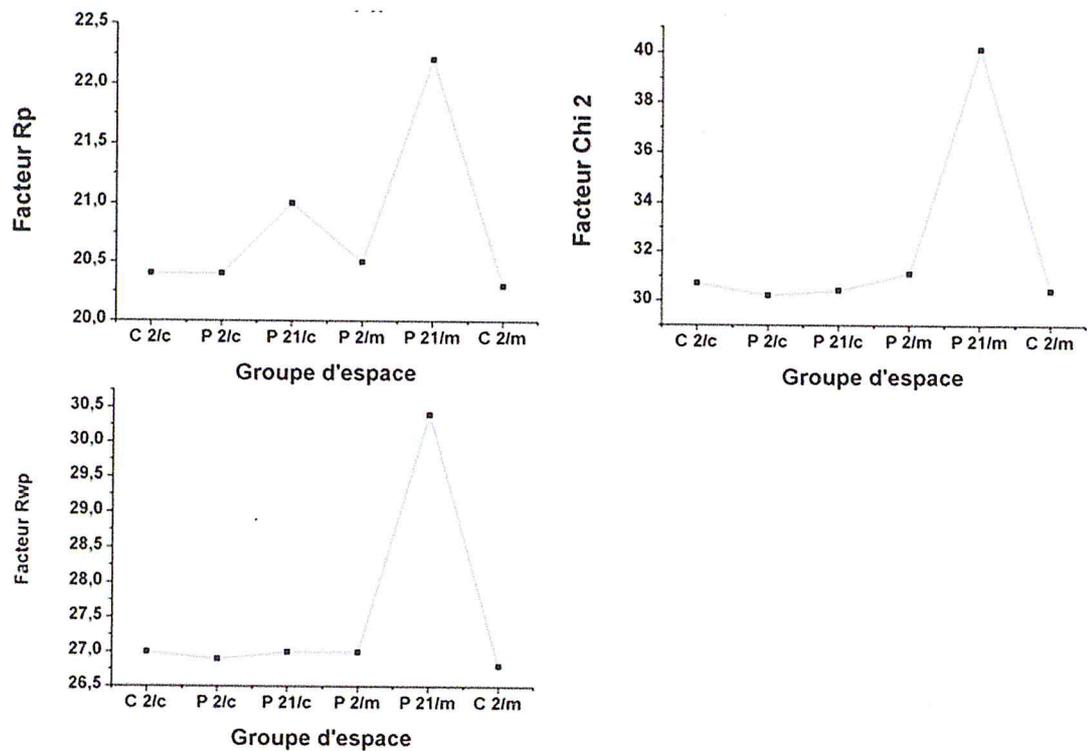


Figure III.13 : Evolution des facteurs R_{wp} , R_p et χ^2 en fonction des groupes d'espace pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=10\%$ et $\text{wdt}=12$.

D'après cette figure on remarque que l'évolution des facteurs de profile en fonction du groupe d'espace est identique et que les valeurs minimales de ces paramètres sont obtenues pour le groupe d'espace C 2/m.

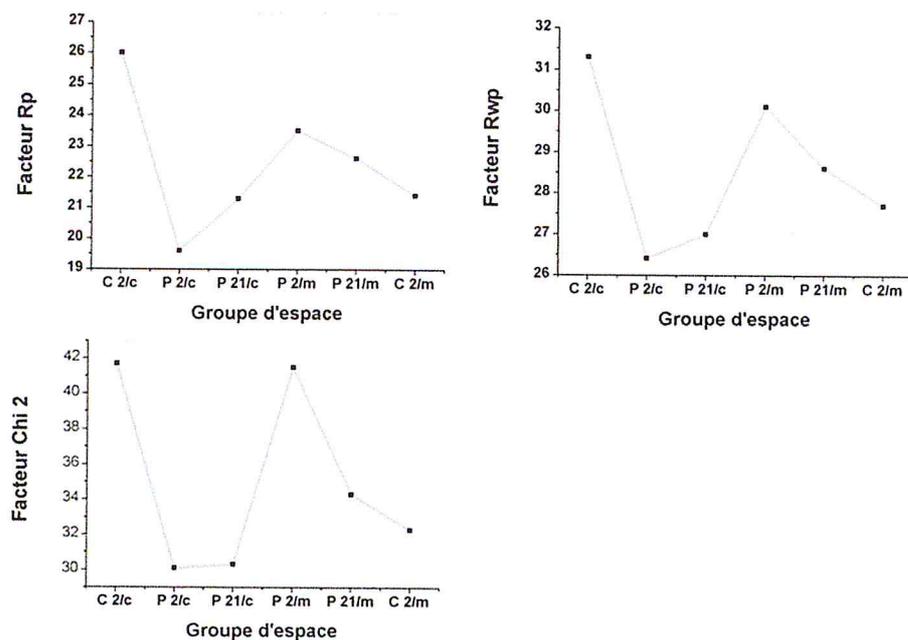


Figure III.14 : Evolution des facteurs R_{wp} , R_p et χ^2 en fonction des groupes d'espace pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=10\%$ et $\text{wdt}=16$.

D'après cette figure on remarque que dans ce cas, les valeurs minimales des facteurs de profile sont obtenues pour le groupe d'espace P 2/c.

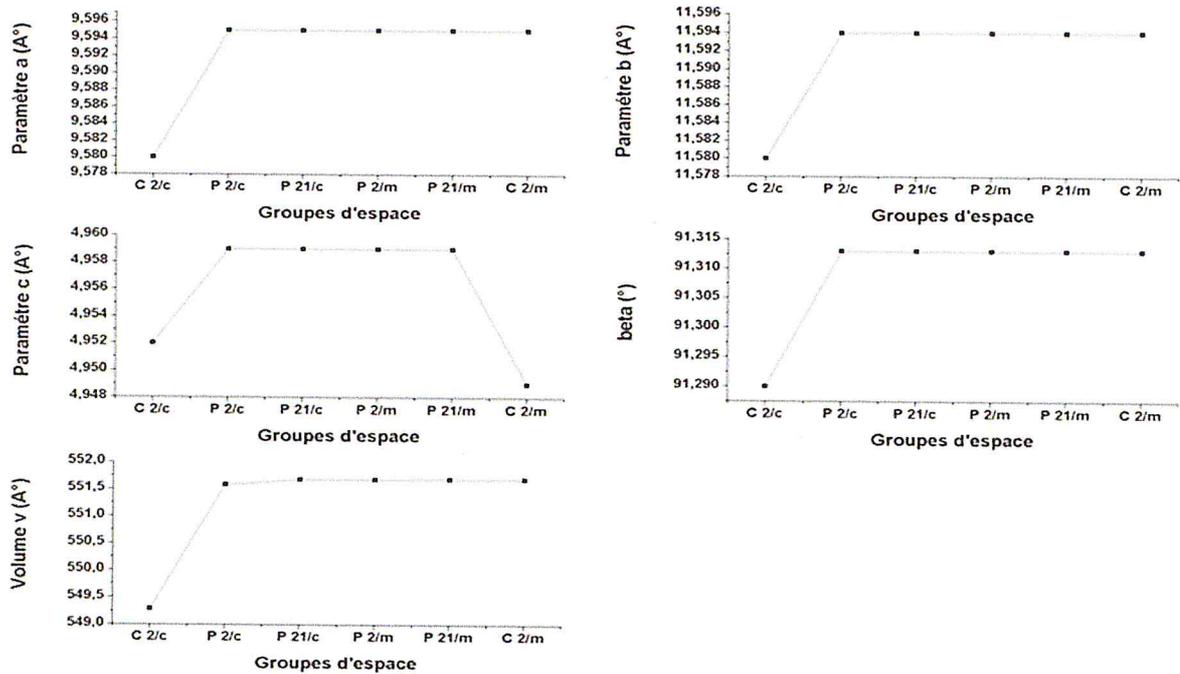


Figure III.15 : Evolution des paramètres a, b, c, v et beta en fonction de taux de dopage pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec le groupe d'espace C 2/c et $\text{wdt}=4$.

D'après cette figure on remarque que l'évolution des paramètres de structure en fonction du groupe d'espace est identique.

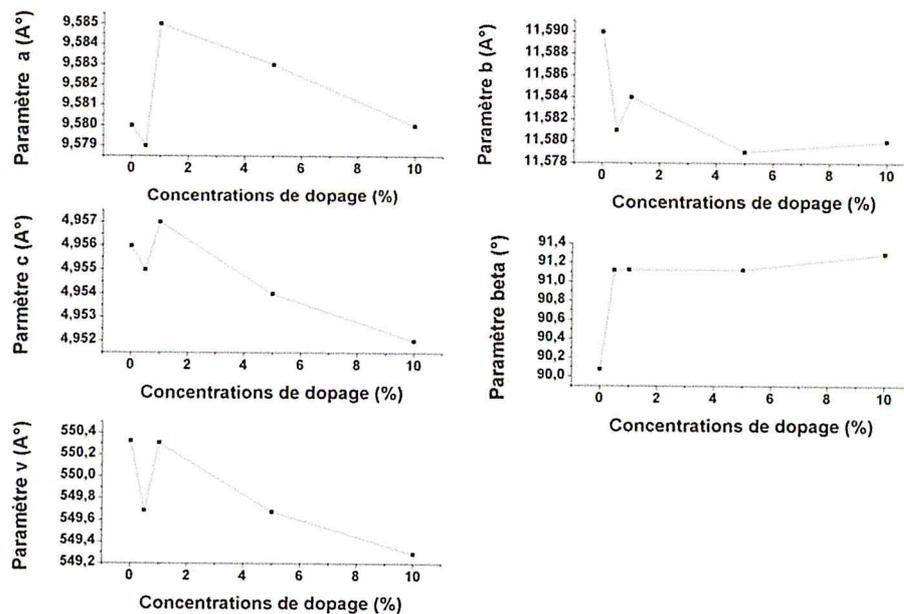


Figure III.16 : Evolution des paramètres a, b, c, v et beta en fonction de taux de dopage pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec le groupe d'espace C 2/c et $\text{wdt}=4$.

D'après cette figure on remarque que l'évolution des paramètres de structure en fonction des concentrations est presque identique.

I-2-Etude Raman du composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ dopé Tm^{3+} :

Nous avons enregistré les spectres Raman de nos échantillons à température ambiante, en utilisant une longueur d'onde laser rouge 633 nm à l'aide d'un Micro spectromètre Horiba Jobin Yvon Aramis.

Le but de cette étude Raman est d'étudier la structure cristalline de nos composés au moyen de comparaison des valeurs de fréquences obtenus expérimentalement avec des valeurs publiées par d'autres auteurs [17].

Dans la figure ci-dessous nous avons représenté les diagrammes de vibration Raman pour nos matériaux en fonction des différents taux de dopage par l'élément activateur Tm^{3+} . Les résultats sont représentés sur la figure suivante :

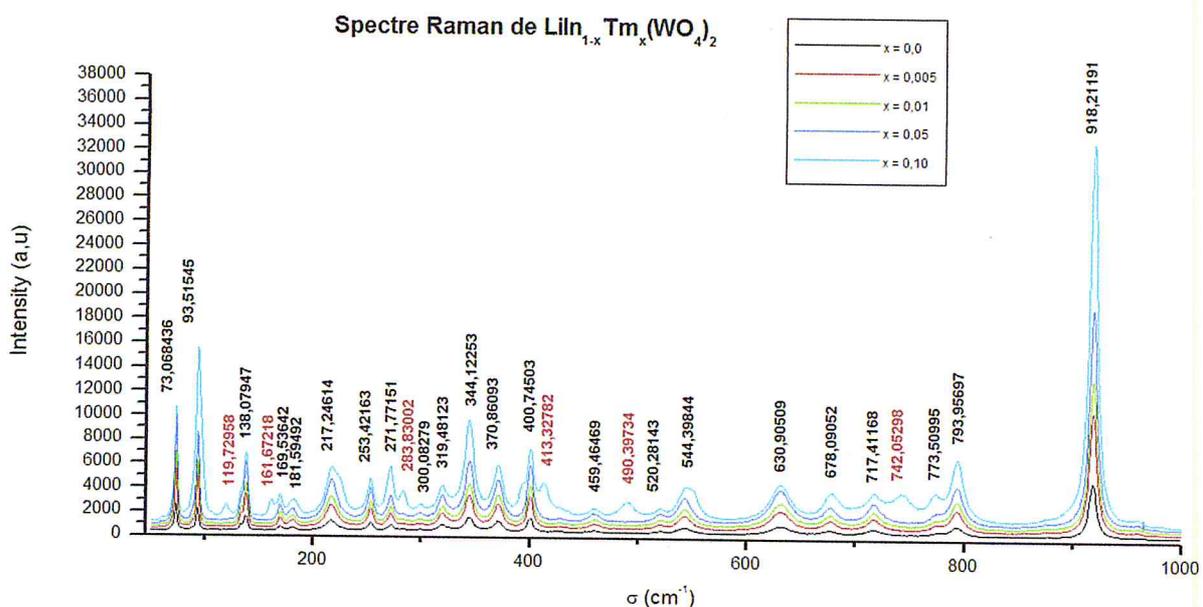


Figure III.17 : Diagrammes de spectre de vibration Raman du composé $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ dopé Tm^{3+} avec les différents pourcentages de dopage.

Les valeurs des fréquences représentées sur la figure en couleur noir correspondent aux pics principaux des spectres de la structure mère de notre composé pour les différentes concentrations de dopage x et les valeurs des fréquences en couleur rouge correspondent aux pics supplémentaires qui n'appartiennent pas à cette phase et qu'on a cherché à attribuer à une phase due au fort taux de dopage de Tm^{3+} .

Nous avons regroupé les fréquences de vibrations Raman sur le tableau suivant, sur lequel nous les avons comparées avec des valeurs de références [17].

Valeurs de fréquences expérimentales (Cm ⁻¹)	Valeurs de fréquences de référence (Cm ⁻¹)	Modes de vibration
918.21	916 s	Symmetric stretching
793.95	793 m	Asymmetric stretching
773.50	775	
717.41	716 m	Stretching
678.09	675 w	
630.9	626 m	
544.39	541 m	
520.28	528 sh	
459.46	457 w	
400.74	396 m	Bending
370.86	368 m	
344.12	340 m	
319.48	315 m	
300.08	295 vw	
271.77	268 vw	
253.42	248 m	
217.24	213 m	
181.59	178 w	Translational
169.53	166 vw	
138.07	135 m	
93.51	89 m	
73.06	68 m	

Tableau III.9 : Comparaison de valeurs de fréquence pour le spectre de vibration Raman.

D'après ce tableau de comparaison, les valeurs des fréquences expérimentales sont très proches aux valeurs de référence [17]. Donc nous avons confirmé la structure mère $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ de notre composé.

Pour le cas du taux de 10% Tm^{3+} , le Tm^{3+} peut former LiTmW qui est de groupe d'espace différent de notre composé LiInW . Après une recherche bibliographique sur les spectres Raman sur les doubles tungstates, nous avons identifié ces fréquences apparus sur le spectre après un dopage de tau de 10% du composé par l'élément dopant et on constate que les pics supplémentaires correspondent à ces fréquences sont probablement dus à la formation d'une nouvelle phase $\text{LiTm}(\text{WO}_4)_2$ isotype à la phase $\beta\text{-LiYb}(\text{WO}_4)_2$.

II-Etude structurale du composé double tungstate $\text{LiIn}(\text{WO}_3)_2 : \text{Yb}^{3+}$

II-1-Analyse des spectres des rayons X :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressé au double tungstate de lithium et d'indium, et que nous avons dopé avec l'élément terre rare Yb^{3+} . L'étude structurale de notre composé a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X de type Philips 1820 X'pert.

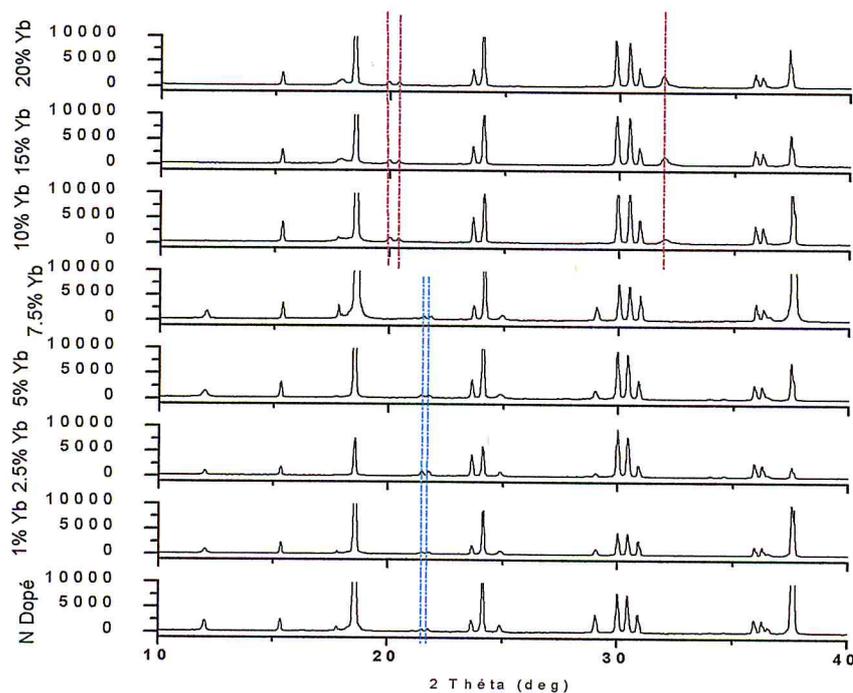


Figure III.18 : Diffractogramme X des composés $\text{LiInW} : \text{Yb}^{3+}$.

Les diagrammes de diffraction expérimentaux des rayons X sur poudre pour la série $\text{LiIn}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0, 0.025, 0.075, 0.10, 0.15$ et 0.20 sont représentés sur la figure ci-dessous. Ces diagrammes ont été tracés au moyen du programme Origin-Pre 2007.

Ces diagrammes représentent les pics de diffraction X des poudres $\text{LiIn}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ pour les différents taux de dopage x . Nous avons constaté que pour $x \geq 0.10$ de nouveaux pics sont apparus alors que des pics de la phase mère sont disparus. Nous avons repéré les pics qui apparaissent par des traits discontinus en couleur rouge, et les pics qui disparaissent par des traits discontinus en couleurs bleu. C'est comme le cas précédent du composé LiInW dopé Tm^{3+} , cette apparition de nouveaux pics n'agit pas sur le type de structure de nos composés mais elle provoque peut être un changement de groupe d'espace de la même structure.

Pour expliquer ce phénomène et comme le cas du composé précédent, nous avons fait un affinement des spectres expérimentaux de nos composés par la méthode de Rietveld au moyen du programme FullProf et WinPlotr2006 [Ref].

Pour chaque composé, nous avons représenté un tableau qui donne des informations sur les facteurs d'affinement et les paramètres de maille affinées et aussi une figure qui représente le diagramme de spectre expérimental affiné.

II-1-1- Discussion des résultats :

II-1-1-1-Evolution des facteurs de profile en fonction des groupes d'espace :

a- Pour $x=10\%$ et $wdt=4$:

Groupe d'espace	wdt	chi2	R_p	R_{wp}
C 2/c	4	51,5	35,3	41,8
P 2/n	4	45,6	31,3	38,5
P 2 ₁ /c	4	59	35,9	43,7
P 2/m	4	35,9	29,7	34,9
P 2 ₁ /m	4	36,5	30,5	35,5

Tableau III.10: Les valeurs des facteurs de profile obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=10\%$ et $wdt=4$.

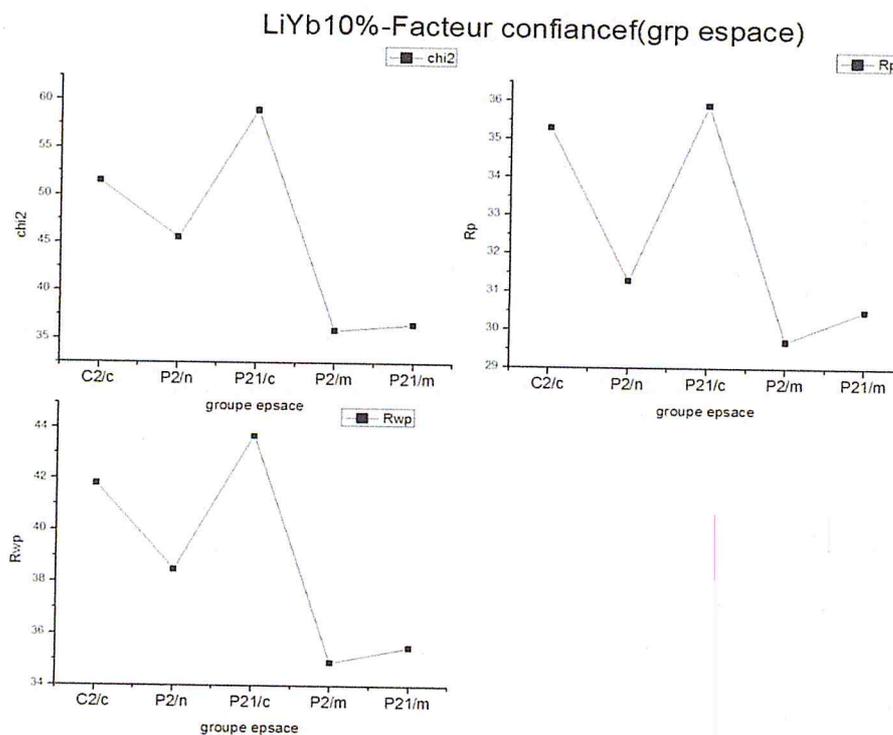


Figure III.19: Tracé d'évolution des facteurs de confiance en fonction des groupes du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=10\%$ et $wdt=4$.

On remarque d'après ces graphes que l'affinement de fullprof(winplotr) est bien meilleur pour le groupe d'espace P 2/m , en peut expliquer sa que probablement la structure [LiIn(WO₄)₂] au dopage de 10 % de Yb est de groupe d'espace P 2/m .

b- Pour x=15% et wdt=4 :

Groupe d'espace	wdt	chi2	R _p	R _{wp}
C 2/c	4	29,1	29,9	35,1
P 2/n	4	28,4	31,7	35,1
P 2 ₁ /c	4	30	31,9	35,9
P 2/m	4	29,7	31,4	35,7
P 2 ₁ /m	4	29,3	31,6	35,6

Tableau III.11: Les valeurs des facteurs de profile obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb³⁺ pour x=15% et wdt= 4.

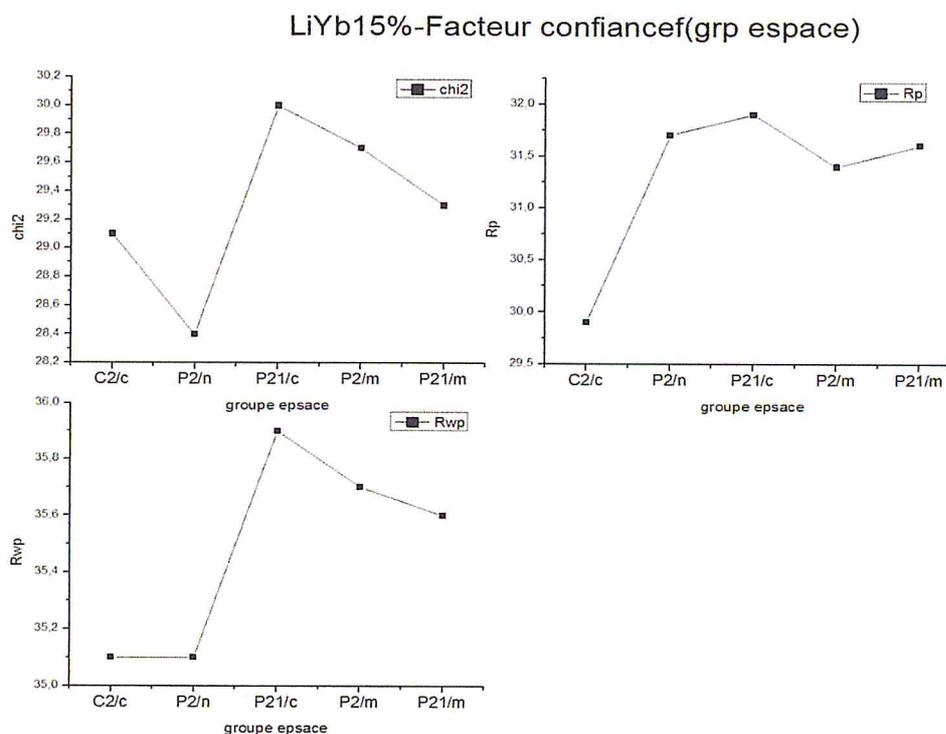


Figure III.20: Tracé d'évolution des facteurs de confiance en fonction des groupes du composé LiW dopé Yb³⁺ pour x=15% et wdt= 4.

On remarque que dans ce cas de dopage à 15% de Yb, la structure prend le groupe d'espace P 2/n.

c- Pour $x=20\%$ et $w_d=4$:

Groupe d'espace	w_d	chi2	R_p	R_{wp}
C 2/c	4	80,5	45,2	54
P 2/n	4	24,2	27,9	31,9
P 2 ₁ /c	4	56,2	39,9	48
P 2/m	4	53,4	38,2	45,8
P 2 ₁ /m	4	40,2	37,3	41,5

Tableau III.12: Les valeurs des facteurs de profile obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=15\%$ et $w_d=4$.

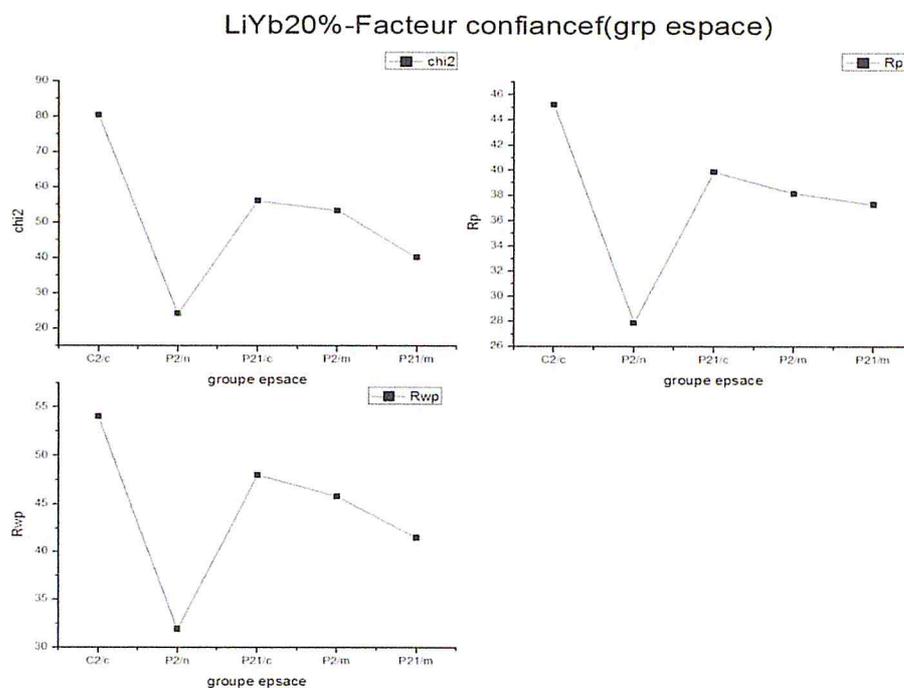


Figure III.21: Tracé d'évolution des facteurs de confiance en fonction des groupes du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=15\%$ et $w_d=4$.

On remarque que la structure de $LiIn(WO_4)_2$ dopé Yb à 20% prend le groupe d'espace P2/n dont on peut justifier la transformation de la structure vers celle de $LiYb(WO_4)_2$ d'après la référence du tableau 4.

II-1-1-2-Evolution des paramètres de la maille en fonction des taux de dopage de l'Yb³⁺ :

a- Groupe d'espace C 2/c-Wdt=4 :

LiW dopé Yb	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)
2,50%	9.580238	11.580882	4.953952	91.113777
7,50%	9.581780	11.579317	4.955599	91.125214
10%	9.612173	11.606963	4.969186	91.306099
15%	9.595239	11.581071	4.953874	91.386421
20%	9.608945	11.576366	4.956374	91.483421

Tableau III.13 : Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb³⁺ avec le groupe d'espace C 2/c et wdt= 4.

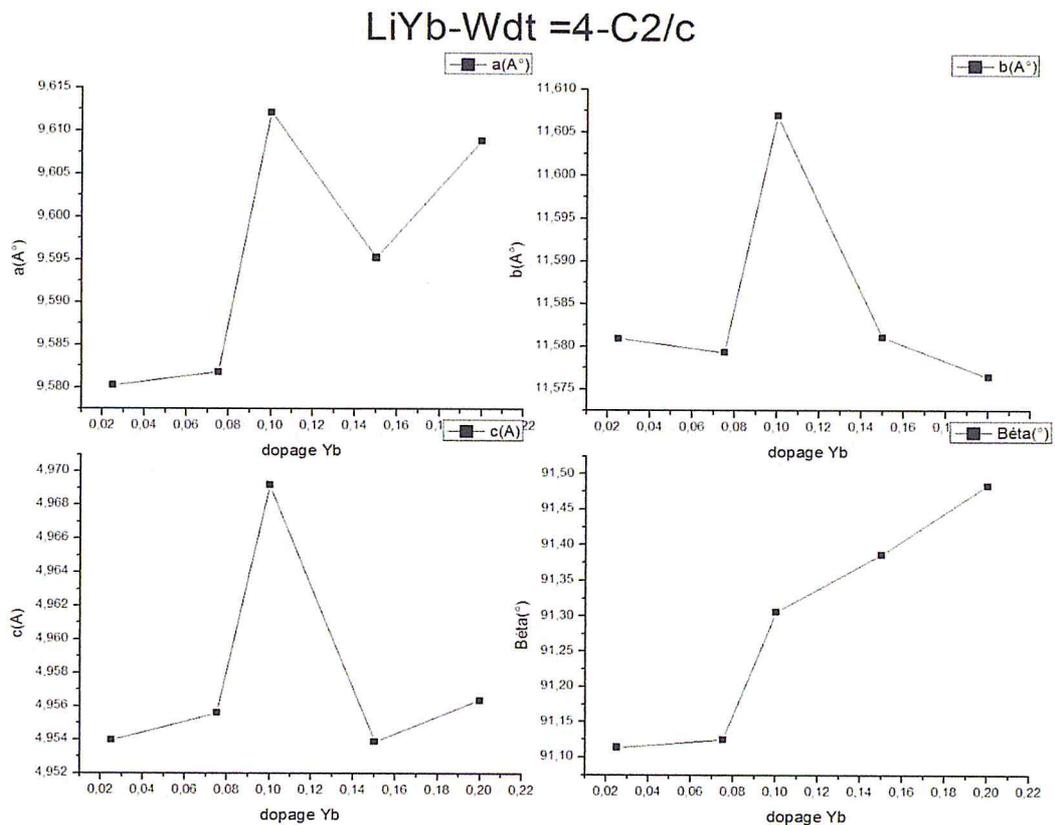


Figure III.22 : Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des taux de dopage pour composé LiW dopé Yb³⁺ avec le groupe d'espace C 2/c et wdt= 4.

b- Groupe d'espace $P 2/m-Wdt=4$:

LiW dopé Yb	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$
2,50%	9.580238	11.580882	4.953952	91.113777
7,50%	9.581780	11.579317	4.955599	91.125214
10%	9.575575	11.572562	4.954442	91.300285
15%	9.622147	11.606949	4.966220	91.381996
20%	9.613872	11.595299	4.947517	91.400681

Tableau III.14 : Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} avec le groupe d'espace $P 2/m$ et $wdt= 4$.

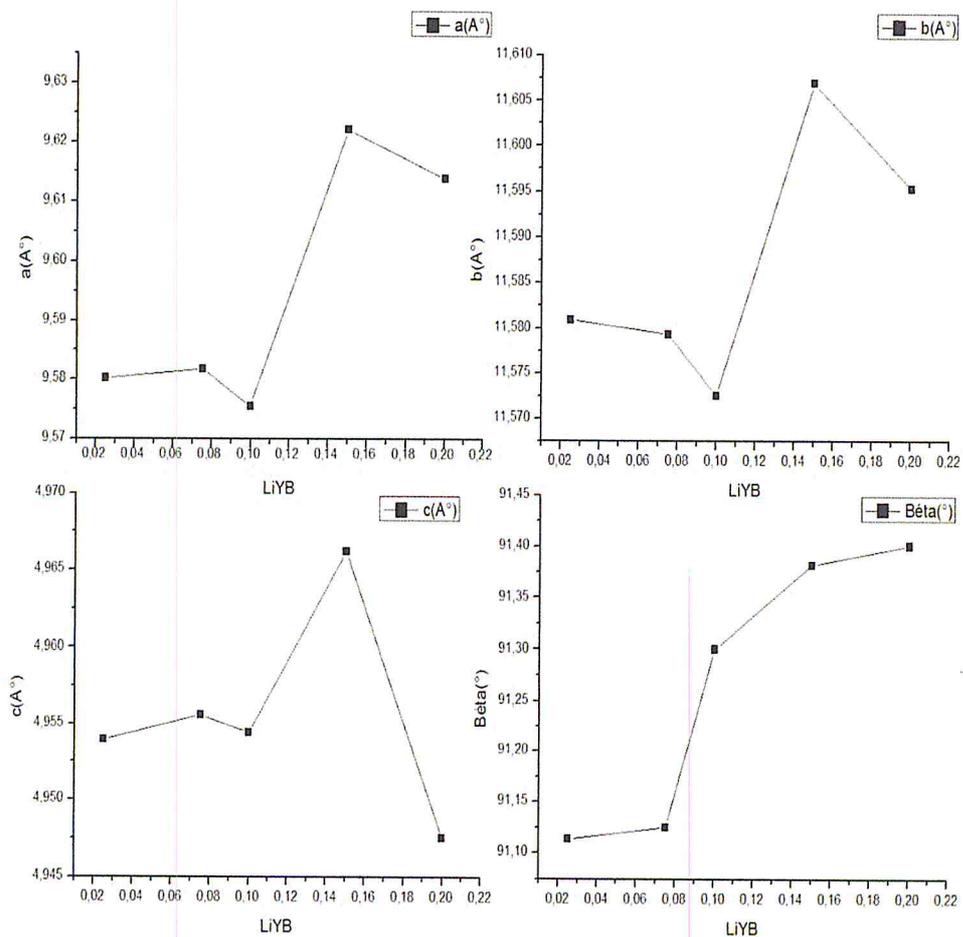


Figure III.23 : Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des taux de dopage pour composé LiW dopé Yb^{3+} avec le groupe d'espace P 2/m et wdt= 4.

c- Groupe d'espace P2/n-Wdt=4 :

LiW dopé Yb	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$
2,50%	9.580238	11.580882	4.953952	91.113777
7,50%	9.581780	11.579317	4.955599	91.125214
10%	9.575511	11.576443	4.950623	91.302071
15%	9.618839	11.603585	4.965804	91.383583
20%	9.599795	11.574161	4.949406	91.462990

Tableau III.15 : Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} avec le groupe d'espace P 2/n et wdt= 4.

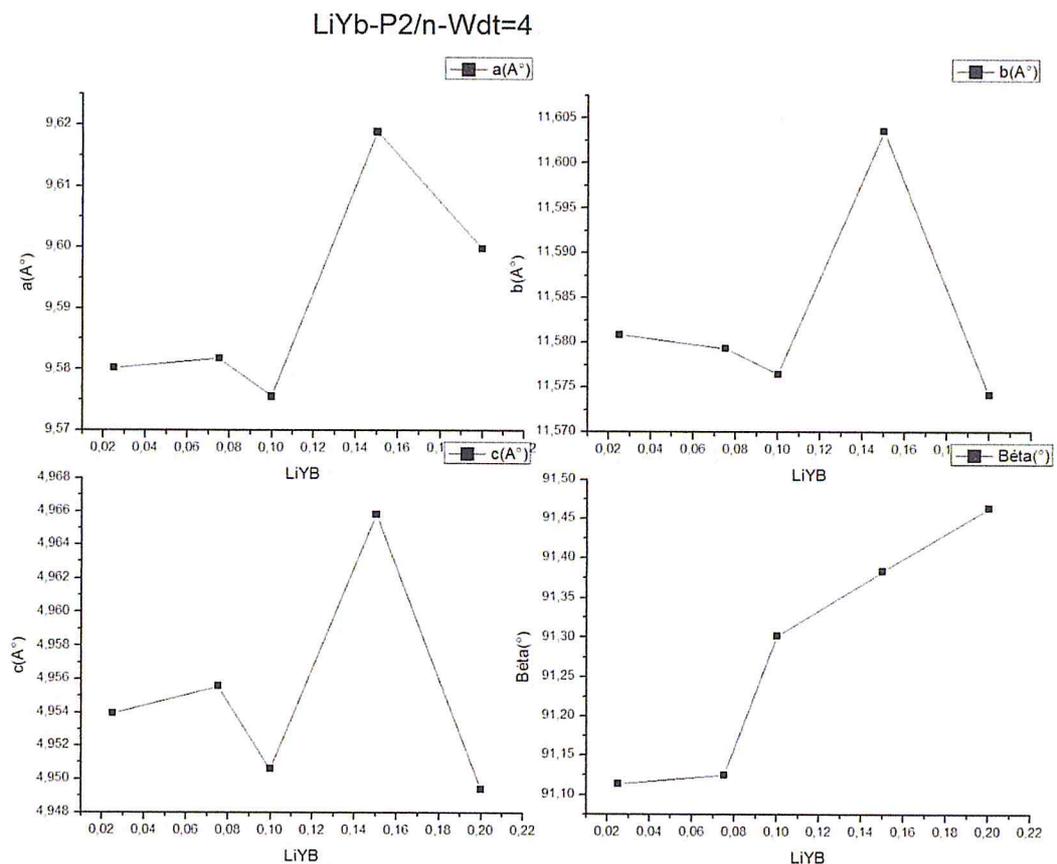


Figure III.24 : Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des taux de dopage pour composé LiW dopé Yb^{3+} avec le groupe d'espace P 2/n et wdt= 4.

II-1-1-3-Evolution des paramètres de la maille en fonction des groupes d'espace :

a- Pour $x=10\%$ et $wdt=4$:

Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$
C 2/c	9.612173	11.606963	4.969186	91.306099
P 2/n	9.575511	11.576443	4.950623	91.302071
P 2 ₁ /c	9.572578	11.571908	4.949084	91.298271
P 2/m	9.575575	11.572562	4.954442	91.300285
P 2 ₁ /m	9.575534	11.573642	4.953699	91.294220

Tableau III.16 : Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=10\%$ et $wdt=4$.

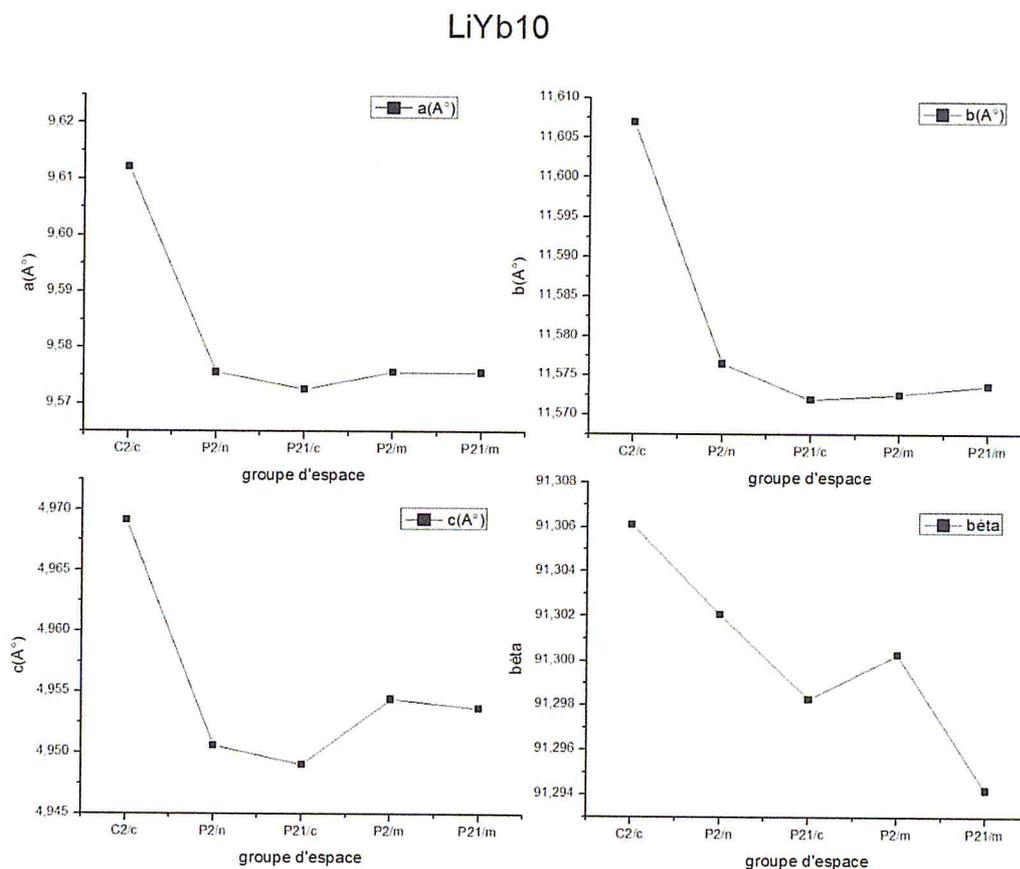


Figure III.25 : Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des groupes d'espace pour le composé LiW dopé Yb^{3+} avec $x=10\%$ et $wdt=4$.

b- Pour $x=15\%$ et $wdt=4$:

Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$
C 2/c	9.595239	11.581071	4.953874	91.386421
P 2/n	9.618839	11.603585	4.965804	91.383583
P 2 ₁ /c	9.621164	11.606152	4.965487	91.382225
P 2/m	9.622147	11.606949	4.966220	91.381996
P 2 ₁ /m	9.621527	11.606421	4.965994	91.382156

Tableau III.17 : Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=15\%$ et $wdt=4$.

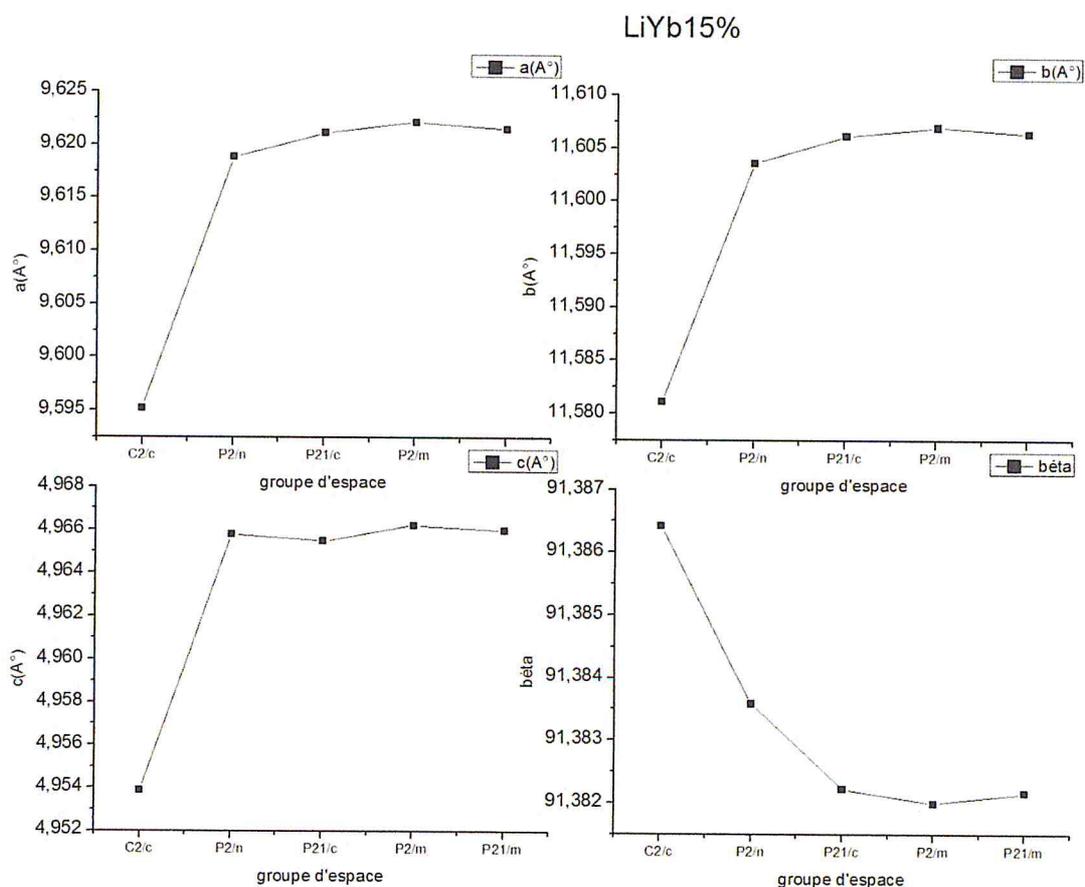


Figure III.26 : Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des groupes d'espace pour le composé LiW dopé Yb^{3+} avec $x=15\%$ et $wdt=4$.

c- Pour $x=20\%$ et $wdt=4$:

Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$
C 2/c	9.608945	11.576366	4.956374	91.483421
P 2/n	9.599795	11.574161	4.949406	91.462990
P 2 ₁ /c	9.616765	11.601888	4.948602	91.367943
P 2/m	9.613872	11.595299	4.947517	91.400681
P 2 ₁ /m	9.618269	11.602725	4.947936	91.403343

Tableau III.18 : Les valeurs des paramètres de la maille obtenues après l'affinement de spectre du composé LiW dopé Yb^{3+} pour $x=20\%$ et $wdt=4$.

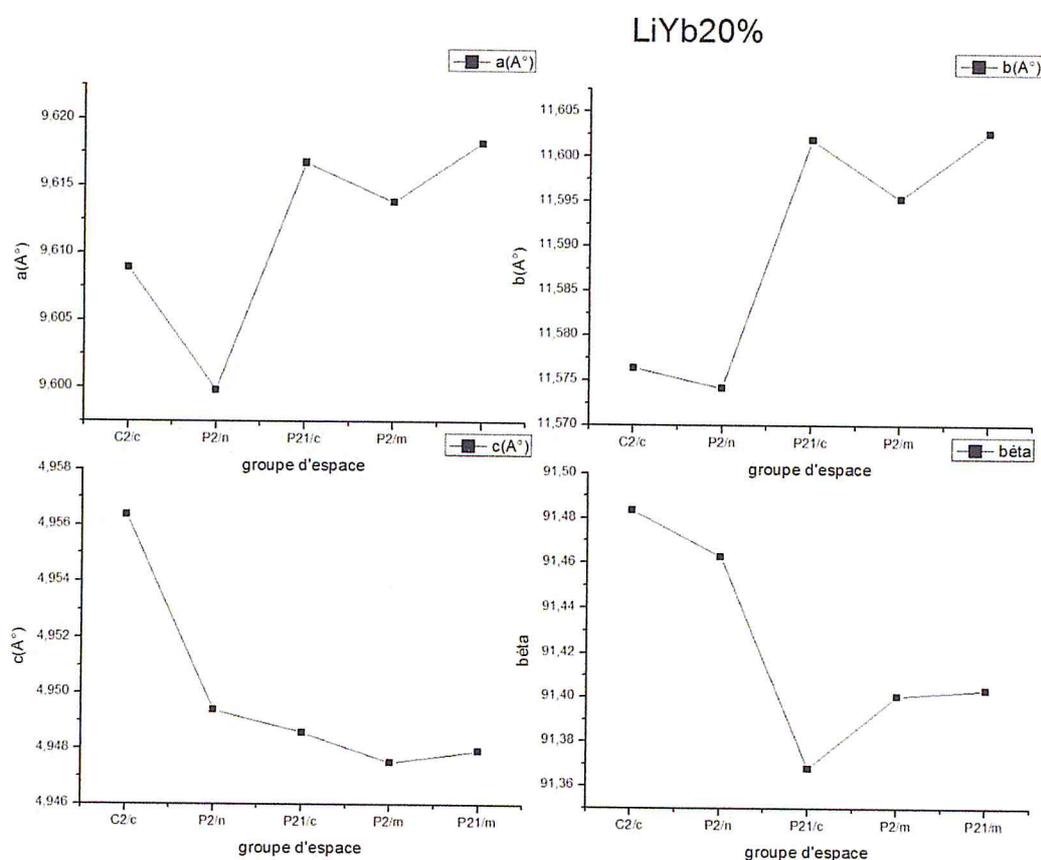


Figure III.27 : Tracé d'évolution des paramètres de la maille en fonction des groupes d'espace pour le composé LiW dopé Yb^{3+} avec $x=20\%$ et $wdt=4$.

Dans cette étude, nous avons fait varier les groupes d'espaces en gardant la même valeur pour wdt (forme pseudo voigt de l'affinement). Nous avons constaté une évolution des paramètres à la hausse pour les groupes de C 2/c vers P 2₁/m, alors

que les valeurs de l'angle bêta diminuent pour ces mêmes groupes d'espace. Les taux de dopages ont été choisis de façon que les pics supplémentaires soient présents, donc pour les concentrations 15 et 20% pour Yb^{3+} et 10% pour Tm^{3+} .

III-Calcul de la taille des cristallites :

Le calcul de la taille des cristallites de nos échantillons est fait à partir de la loi de Debye – Scherrer.

La formule de cette loi a été citée dans le chapitre II.

III-1-Pour le composé $\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$

Composés	Position de la raie la plus intense 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur H_k (rad)	Taille des cristallites D (nm)
$\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0$	29.89	0.002	71.72
$\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0.005$	29.97	0.002	71.74
$\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0.01$	30	0.002	71.74
$\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0.05$	29.89	0.002	71.72
$\text{LiIn}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0.1$	29.89	0.002	71.72

Tableau III.19 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de taux du dopage de l'élément Tm^{3+} .

D'après ce tableau on remarque que l'incorporation d'ion terre rare Tm^{3+} par dopage n'influence pas sur la taille des cristallites de nos composés.

III-2-Pour le composé $\text{Li}_{1-x}\text{Tm}_x(\text{WO}_4)_2 : \text{Yb}^{3+}$

Composés	Position de la raie la plus intense 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur H_k (rad)	Taille des cristallites D (nm)
$\text{Li}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0$	29.89	0.001	71.72
$\text{Li}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0.01$	29.89	0.001	71.72
$\text{Li}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0.025$	29.89	0.002	71.72
$\text{Li}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0.05$	29.89	0.001	71.72
$\text{Li}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0.1$	29.89	0.002	71.72
$\text{Li}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0.15$	29.89	0.001	71.72
$\text{Li}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{WO}_4)_2$ avec $x=0.20$	29.81	0.002	71.72

Tableau III.20 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de taux du dopage de l'élément Yb^{3+} .

D'après ce tableau on remarque la même chose que dans le cas précédent et que l'incorporation d'ion terre rare Yb^{3+} par dopage n'influence pas sur la taille des cristallites de nos composés.

CONCLUSION

GENERALE:

Conclusion générale :

Dans ce mémoire, nous avons travaillé sur des matériaux poly cristallins doubles tungstate de la famille des wolframites LiLnW_2O_8 dopés par des éléments terres rare trivalents thulium (Tm^{3+}) et ytterbium (Yb^{3+}) et qui sont dopés par des taux de dopages $x=0, 1, 5$ et 10% de Tm^{3+} et aussi $x=0, 2.5, 7.5, 10, 15$ et 20% de Yb^{3+} . Les composés ont été synthétisés par réaction à l'état solide à une température ambiante et pour un but d'étude structural de ces matériaux, les spectres de diffraction des rayons X de ces derniers ont été enregistrés au moyen d'un diffractomètre à rayons X de type Philips 1820 X'pert. D'après les diagrammes des spectres X obtenus, trois nouveaux pics qui n'appartiennent pas à la structure apparus et deux pics de la structure mère disparus. L'apparition des nouveaux pics est induit par les dopants pour des pourcentages de dopage supérieur ou égal à 10% et il n'agit pas sur le type de la structure de nos échantillons mais il provoque un changement de groupe d'espace de la même structure qu'est de type monoclinique avec un groupe d'espace $C 2/c$. Pour expliquer ce phénomène d'apparition des pics, nous avons utilisé le programme FulProf 2006 pour l'affinement des paramètres cristallins a, b, c et β et les valeurs des facteurs de profile R_p, R_{wp} et χ^2 obtenus après chaque affinement de la structure par l'utilisation des spectres expérimentaux de nos composés. Les résultats obtenus nous a permis par optimisation de déterminer probablement la structure dans laquelle cristallisent nos composés.

Nous avons tourné le code de calcul FulProf au moyen d'un fichier d'extension (.pcr) contient plusieurs paramètres de calcul changeables tel que : wdt, groupe d'espace, paramètres de maille,...etc. Finalement nous avons arrivé à trouver beaucoup des résultats qu'on a représentés sous forme des tableaux, figures des spectres calculés d'après des fichiers d'extension (.prf) et des tracés représentent les évolutions des paramètres de la maille et des facteurs de profile en fonction des groupes d'espace et des taux de dopage, pour voir l'évolution des paramètres de la maille et les facteurs de profile en fonction de groupe d'espace et de wdt. Pour élargir un peu cette étude, dans les calculs, on a joué sur la valeur de wdt et sur le type de groupe d'espace.

Bibliographie :

- [1] D.N. Karimov, M. Kirm, U.N. Makhov, T.U. Ouvarova, S. Vielhauer, G. Ziemmerer, *Rev.B:condens.mater.phys*;61(8) (2000) 5280.
- [2] Les Bissonnais, Y., & Arrouays, D. (1997). « Aggregate stability and assessment of soil crustability: II.Application to humic loamy soils with various organic carbon contents ». *European Journal of Soil Science*, 48(1), 39-48.
- [3] Anthony R. West, *solid state chemistry and its applications*, department of materials science and engineering, university of shefflied, Wiley, 2014.
- [4] Thomas Justel (fachhochschule Munster)-Cees R. Ronda (Philips)-Claus Feldmann-peter J. Schmidt, *inorganic luminescent materials 100 years of research and application*, inorganic luminescent materials, advanced functional materials, année 2015
- [5] G. Boulon, *Fifty years of advances in solid-state laser materials*, optical materials, Elsevier, 2011.
- [6] Amel Bourbia, thèse doctorat « Etude du durcissement mécanique des matériaux métalliques: Al-Al₂O₃ », université Annaba, 2010.
- [7] Emmanuel Gallucci, Thèse doctorat « Tungstates pour la conversion de fréquences laser par décalage Raman, relation propriétés structurales/propriétés vibratoires, croissance cristalline et caractérisation », Université Claude Bernard Lyon 1, année 2000.
- [8] R. Salmon, Thèse de doctorat « Titre », Univ. Bordeaux 1, France (1972).
- [9] P. V Klevtsov and R.F Klevtsova, *Kristallografiya* 15, 297, 1970.
- [10] P. V Klevtsov, A.V Demenev, and R.F Klevtsova, *Kristallografiya*, Vol. 16, N0 3, pp. 520-526, May-June, 1971.
- [11] Malika Diafi, Thèse doctorat « synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium », Université Mohamed Khider – Biskra, année 2013.
- [12] Derbal Mourad, Thèse doctorat d'état « Cristallogenèse, caractérisation structurale et optique des doubles tungstates LiA_{1-x}B_x(WO₄)₂ A = Lu, In et B = Yb, Tm », Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B.) Alger, année 2010.
- [13] Gacem Lakhdar, thèse Doctorat en Physique « Cristallogenèse et caractérisations des matériaux à propriétés spécifiques », Université Mohamed Khider de Biskra, faculté des sciences exactes et sciences de la vie, année 2010.

[14] Fartas Reda, thèse Doctorat « synthèse et étude spectroscopique des matériaux solides (CdF_2 et SrF_2) dopés aux ions de terres rares (Ho^{3+} , Yb^{3+} et Tm^{3+}) », Université Badji- Mokhtar- Annaba, année 2014.

[15] Marie-Hélène Chambrier, thèse Doctorat « analyse structurale au sein du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ et exploration des propriétés de conduction ionique », université du Main, année 2009.

[16] Hélène Vigouroux, Thèse Doctorat « étude de vitrocéramiques optiques pour le doublement de fréquence », Université Bordeaux 1, année 2012.

[17] M. Maczka, J. Solid. State Chem.129 (2), 287 (1997).