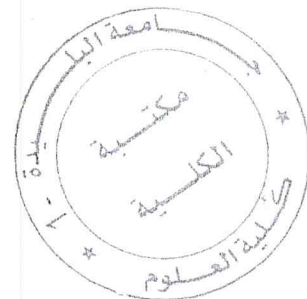


UNIVERSITE SAAD DAHLAD BLIDA1



Faculté des Sciences
Département de Physique



MEMOIRE DE MASTER

En physique

Spécialité : Matériaux et composants

SYNTHESE ET PROPRIETES OPTIQUES

DE Lu_2WO_6 DOPE Europium

Par

BOUZIANE Laïd
RAHMOUNI Amine

Devant le jury composé de :

B. Rekik	Maître de conférence A, U. de Blida	Président
M. DERBAL	Maître de conférence A, U. de Blida	Examineur
A. DEMIAI	Maître assistant A, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Octobre 2015

MA-530-55-1

ملخص:

يحتل موضوع هذه المذكرة أهمية معتبرة حيث يعتمد على دراسة أكسجين التنغستات Lu_2WO_6 . اعتمادا على المراجع من خلال السنوات السابقة فإن هذا النوع من المواد، لم يتعرض لدراستها إلا القليل، يدور محورنا في هذه الدراسة حول المركب Lu_2WO_6 و الذي قمنا بتشكيله وتطعيمه بمادة الأوربيوم Eu^{3+} .

ركزنا على دراسة الخصائص البنيوية للمركب لمختلف تراكيز الأوربيوم Eu^{3+} . استعمال برنامج التحديد X'Pert High Score وبرنامج التنصيف FULPROF يسمح لنا بإيجاد نوعية البنية الأكثر احتمالا للمركب المنتج، وأيضا بإيجاد منحنى تغيرات ثوابت الشبكة بدلالة مختلف التراكيز.

المرحلة الثانية اعتمدنا فيها على الدراسة التحليلية لطيف RAMAN للمادة المسحوقة، حيث سمحت لنا بتحديد نوع الاهتزازات للمجموعة WO_6 وتصنيف المركب من حيث كونه مؤهلا لأن يكون باثا للأشعة أو ممتصا لها.

Résumé

Le thème de ce mémoire est d'une grande importance, il est consacré à l'étude des oxotungstates. Bien que connus depuis de nombreuses années, les oxotungstates ont été très peu étudiés, notre attention s'est tournée vers le composé Lu_2WO_6 que nous avons dopé à l'euporium (III).

Nous nous sommes penchés sur l'étude des propriétés structurales du composé à différentes concentrations en Eu^{3+} . L'utilisation des logiciels d'identification X'Pert High Score Plus et d'affinement FULLPROF nous ont permis de trouver la structure, la plus probable, du composé synthétisé ainsi que l'évolution des paramètres de mailles en fonction de la concentration.

La seconde étape, a été l'étude par spectroscopie Raman du matériau en poudre. Ceci nous a permis d'étudier les modes de vibration de la molécule Lu_2WO_6 et la propriété optique qui consiste à placer ce matériau comme matériau laser ou scintillateur.

Abstract:

The theme of this thesis is of great importance, it is devoted to the study of oxotungstates. Although known for many years, oxotungstates have been very little studied, our attention turned to the Lu_2WO_6 compound we doped with europium (III).

We focused on the study of structural properties of the compound at various concentrations of Eu^{3+} . The use of identification X'Pert High Score More software and FULLPROF refinements have allowed us to find the structure, the more likely the compound synthesized and changes depending on the concentration of lattice parameters.

The second step has been the Raman spectroscopy study of the powder material. This allowed us to study the vibrational modes of the molecule and Lu_2WO_6 the optical property of placing this material as a laser material or scintillator.

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 A. DEMIAI 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 épaulé 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 M. DERBAL, 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 » : 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.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	14
1. ETAT DE L'ART DES OXOTUNGSTATES :.....	16
1.1. Généralité sur les matériaux luminescents :.....	16
1.2. Introduction à la famille des oxotungstates :.....	19
1.2.1. Cas tétragonale :.....	23
1.2.2. Cas monoclinique :.....	24
1.2.3. Cas orthorhombique :.....	27
1.3. Propriété optique des ions lanthanides :.....	27
1.3.1. Généralités :.....	27
1.3.2. Niveaux d'énergie de l'ion lanthanide Ln^{3+} libre :.....	29
1.3.3. Niveaux d'énergie des ions Ln^{3+} dans une matrice cristalline	31
1.3.4. Choix d' Eu^{3+} :.....	32
2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION ET ELABORATION DE MATERIAUX :.....	34
2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :.....	34
2.1.1. Principe :.....	34
2.1.2. Interprétation conventionnelle de la loi de Bragg :.....	34
2.2. Consultation de la base de données PDF-2 (ICDD) :.....	35
2.3. Résolution structurale :.....	35
2.3.1. Méthode de Rietveld :.....	36
2.3.1.1 Principe :.....	36
2.3.2. Logiciel FULLROF :.....	39
2.3.2.1 Présentation du fichier principal d'entrée fichier.PCR :	41
2.3.2.2 Présentation du fichier *.DAT :.....	42
2.3.2.3 Fichier créés par Fullprof :.....	42
2.3.3. Détermination de la maille et de la symétrie :.....	43

2.3.3.1. Principe de calcul :.....	43
2.3.3.2. Aspect pratique :	44
2.4. Spectroscopie Raman :.....	45
2.4.1. Principe général :.....	45
2.4.2. Composition d'un spectromètre Raman :.....	47
2.4.3. Les sources laser :.....	48
2.4.4. Séparation des rayonnements et détection :.....	49
2.5. Elaboration de matériaux :.....	50
2.5.1. Synthèse des composés double tungstates :.....	50
2.5.2. Procédé de la synthèse :.....	51
2.5.3. Matériel utilisé :.....	52
2.5.3.1. Four tubulaire :.....	52
2.5.3.2. Nacelles, mortier :.....	52
2.5.3.3. Balance :.....	53
2.5.4. Produits chimiques utilisés :.....	53
2.5.5. Réalisation de la synthèse :.....	54
2.5.6. Calcul des masses des produits :.....	54
2.5.7. Réglage du four :.....	55
3. PROPRIETE STRUCTURALES ET OPTIQUE DES COMPOSES.....	56
3.1. Introduction :.....	56
3.2. Diffraction par les rayons X :.....	56
3.2.1. Enregistrement les spectres DRX :.....	56
3.2.2. Analyse les spectres DRX :.....	58
3.3. Indexation du diagramme de poudre :.....	68
3.4. Affinement de la structure par la méthode de Rietveld :.....	79
3.4.1. Mode opérationnel :.....	79
3.4.2. Affinement par les paramètres fournis par le programme DICVOL06 :.....	80
3.4.3. Affinement par les paramètres fournis par la fiche ICDD :...	91
3.5. Etude par spectroscopie RAMAN :.....	98
3.5.1. Spectres Raman :.....	98
4. CONCLUSION :.....	101

ANNEXE	102
Les fichiers d'entrée et de sorties de Lu ₂ WO ₆	102
Fichier d'entée *.DIC:.....	102
Données du fichier de *.OUT:.....	103
Fichier *.PCR brut :.....	111
Fichier PCR adapté pour l'affinement :	113
Fichier de sortie .SUM:.....	115
Fiche ICDD du Lu ₂ WO ₆	118
Fiche ICDD du Y ₂ WO ₆	120
Fiche ICDD du Lu ₂ (WO ₄) ₃	122
BIBLIOGRAPHIE	126

LISTE DES FIGURES

Figure1.1 :	Structure cristalline de la scheelite MXO_4 . Les polyèdres d'ions de transition X^{6+} sont en bleu et ceux des alcalino-terreux M^{2+} en rouge	17
Figure1.2 :	structure cristalline de $FeWO_4$. Les polyèdres de Fe^{2+} sont en bleu et ceux de W^{6+} en marron	17
Figure1.3 :	Projection de la structure La_2WO_6 dans le plan de $[100]$	19
Figure1.4 :	structure cristalline de Pr_2WO_6	20
Figure1.5 :	structure cristalline de Lu_2WO_6	21
Figure1.6 :	Représente la structure cristalline de Y_2WO_6	23
Figure1.7 :	La projection de la structure de Lu_2WO_6 le long de l'axe b (a), la couche A, consisté en les chaînes du dodécaèdre $Lu_{(2)}O_8$ et $Lu_{(3)}O_7$ des décaèdres (b), la couche B, les chaînes droites infinies sont construites de les quatre-anneau des polyèdres dans lesquels les groupes WO_6 et $Lu_{(1)}O_8$ alternent (c)	26
Figure1.8 :	montre un schéma représentatif d'un diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Ln^{3+}	30
Figure1.9 :	Diagramme d'énergie partiel de l'ion Eu^{3+} résultant de la répulsion inter-électronique, du couplage spin-orbite et du champ du ligand	32
Figure2.1 :	Illustration de la loi de Bragg, S_0 et S_1 sont respectivement le vecteur d'onde incident et réfléchi	35
Figure2.2 :	La fenêtre principale de FULLPROF	39
Figure2.3 :	Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée	46
Figure2.4 :	Différentes déformations données par le spectre Raman.....	47
Figure2.5 :	Principe du micro-spectromètre Raman	48

Figure3.1 :	Diagramme de DRX de composé Lu_2WO_6	57
Figure3.2 :	Diagramme de DRX des composés $\text{Lu}_{2-x}\text{Eu}_x\text{WO}_6$ ($x = 0,001 ; 0,005 ; 0,01 ; 0,03 ; 0,05$)	57
Figure3.3 :	Identification de composé Lu_2WO_6 à l'aide de la base de données PDF-2	58
Figure3.4 :	Identification de composé $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 0.1\% \text{Eu}^{3+}$ à l'aide de la base de données PDF-2	59
Figure3.5 :	Identification de composé $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 0.5\% \text{Eu}^{3+}$ à l'aide de la base de données PDF-2	59
Figure3.6 :	Identification de composé $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ à l'aide de la base de données PDF-2	60
Figure3.7 :	Identification de composé $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 3\% \text{Eu}^{3+}$ à l'aide de la base de données PDF-2	60
Figure3.8 :	Diffractionogramme des rayons X simplifié fourni par la fiche 00-023-1211 du composé Lu_2WO_6	61
Figure3.9 :	Diffractionogramme des rayons X simplifié fourni par la fiche 00-023-1489 du composé Y_2WO_6	62
Figure3.10	Identification du diffractionogramme expérimental de Lu_2WO_6 avec les fiches PDF-2 du Lu_2WO_6 (pics en rouge) et $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ (pics en bleu)	63
Figure3.11	Identification du diffractionogramme expérimental de $\text{Lu}_2\text{WO}_6 :$ $0.1\% \text{Eu}^{3+}$ avec les fiches PDF-2 du Lu_2WO_6 (pics en rouge) et $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ (pics en bleu)	63
Figure3.12	Identification de diffractionogramme expérimental de $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 0.5\% \text{Eu}^{3+}$ avec les fiches PDF-2 du Lu_2WO_6 (pics en rouge) et $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ (pics en bleu)	64
Figure3.13	L'identification de diffractionogramme expérimental de $\text{Lu}_2\text{WO}_6 :$ $1\% \text{Eu}^{3+}$ avec les fiches PDF-2 du Lu_2WO_6 (pics en rouge) et $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ (pics en bleu)	64
Figure3.14	L'identification de diffractionogramme expérimental de $\text{Lu}_2\text{WO}_6 :$ $3\% \text{Eu}^{3+}$ avec les fiches PDF-2 du Lu_2WO_6 (pics en rouge) et	65

	Lu ₂ (WO ₄) ₃ (pics en bleu)	
Figure3.15	Indexation des 20 premières raies pour le compos Lu ₂ WO ₆ non dopé	76
Figure3.16	Indexation des 20 premières raies pour le composé Lu ₂ WO ₆ : 0.1% Eu ³⁺	76
Figure3.17	Indexation des 20 premières raies pour le composé Lu ₂ WO ₆ : 0.5% Eu ³⁺	77
Figure3.18	Indexation des 20 premières raies pour le composé Lu ₂ WO ₆ : 1% Eu ³⁺	77
Figure3.19	Indexation des 20 premières raies pour le composé Lu ₂ WO ₆ : 3%Eu ³⁺	78
Figure3.20	Indexation des 20 premières raies pour le composé Lu ₂ WO ₆ : 5% Eu ³⁺	78
Figure3.21	Diffractionnogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu ₂ WO ₆ non dopé	87
Figure3.22	Diffractionnogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu ₂ WO ₆ :0.1% Eu ³⁺	87
Figure3.23	Diffractionnogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu ₂ WO ₆ :0.5% Eu ³⁺	88
Figure3.24	Diffractionnogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu ₂ WO ₆ :1% Eu ³⁺	88
Figure3.25	Diffractionnogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu ₂ WO ₆ :3% Eu ³⁺	89
Figure3.26	Diffractionnogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu ₂ WO ₆ :5% Eu ³⁺	89
Figure3.27	Diffractionnogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu ₂ WO ₆ non dopé	92
Figure3.28	Diffractionnogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu ₂ WO ₆ :0.1% Eu ³⁺	92
Figure3.29	Diffractionnogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu ₂ WO ₆ :0.5% Eu ³⁺	93
Figure3.30	Diffractionnogramme expérimental et simulé après affinement par la	

	méthode de Reitveld de Lu_2WO_6 :1% Eu^{3+}	93
Figure3.31	Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu_2WO_6 :3% Eu^{3+}	94
Figure3.32	Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Reitveld de Lu_2WO_6 :5% Eu^{3+}	94
Figure3.33	Evolution du paramètre de maille a en fonction du dopage	96
Figure3.34	Evolution du paramètre de maille b en fonction de dopage	96
Figure3.35	Evolution du paramètre de maille c en fonction de dopage	97
Figure3.36	Evolution du volume de maille c en fonction de dopage	97
Figure3.37	Spectres Raman de Lu_2WO_6 dopé Eu^{3+} et Lu_2WO_6 pur, excité à 633nm	99

LISTE DES TABLEAUX

Tableau1.1 :	Applications des polycristaux luminescents	18
Tableau1.2 :	Groupe d'espace des composés Ln_2WO_6	22
Tableau1.3 :	distances interatomique	23
Tableau1.4 :	Les nombres de coordination atomiques (CN), bande de valence (BV)	24
Tableau1.5 :	Data et les améliorations structurales de Lu_2WO_6	24
Tableau1.6 :	Les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques pour Lu_2WO_6	25
Tableau 1.7 :	les distances des bandes (Å°) dans Lu_2WO_6	25
Tableau 1.8 :	Propriétés électroniques des ions Ln^{3+}	28
Tableau 2.1 :	Les facteurs d'accord de profil	38
Tableau 2.2 :	facteurs d'accord de structure	38
Tableau 2.3 :	Produits utilisés au laboratoire	53
Tableau 2.4 :	Quantité de poudre de base pour 1.5g de composé dopé Eu^{3+} , 2g pour Lu_2WO_6	54
Tableau 3.1 :	Données cristallographiques de la fiche PDF-2 N° 00-023-1211	61
Tableau 3.2 :	Données cristallographiques de la fiche PDF-2 N° 00-023-1489	62
Tableau 3.3 :	Valeurs observées de 2θ et d_{hkl} comparées avec la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ pour le composé Lu_2WO_6 non dopé	66
Tableau3.4 :	Valeurs observées de 2θ et d_{hkl} comparées avec la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ pour le composé Lu_2WO_6 : 0.1% Eu^{3+}	66
Tableau 3.5 :	Valeurs observées de 2θ et d_{hkl} comparées avec la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ pour le composé Lu_2WO_6 : 0.5% Eu^{3+}	67
Tableau 3.6 :	Valeurs observées de 2θ et d_{hkl} comparées avec la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ pour le composé Lu_2WO_6 : 1% Eu^{3+}	67
Tableau 3.7 :	Valeurs observées de 2θ et d_{hkl} comparées avec la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ pour le composé Lu_2WO_6 : 3% Eu^{3+}	68

Tableau 3.8 :	les paramètres calculés par le programme DICVOL06 pour Lu ₂ WO ₆ pur et Lu ₂ WO ₆ dopé Eu ³⁺	69
Tableau 3.9 :	Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu ₂ WO ₆ non dopé	70
Tableau3.10 :	Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu ₂ WO ₆ dopé 0.1% Eu ³⁺	71
Tableau3.11 :	Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu ₂ WO ₆ dopé 0.5% Eu ³⁺	72
Tableau3.12 :	Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu ₂ WO ₆ dopé 1% Eu ³⁺	73
Tableau3.13 :	Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu ₂ WO ₆ dopé 3% Eu ³⁺	74
Tableau3.14 :	Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu ₂ WO ₆ dopé 5% Eu ³⁺	75
Tableau3.15 :	Paramètres structuraux affinés par la méthode de Rietveld des échantillons Lu ₂ WO ₆ dopé Eu ³⁺ et Lu ₂ WO ₆ non dopé...	90
Tableau3.16 :	Paramètres structuraux affinés par la méthode de Rietveld des échantillons Lu ₂ WO ₆ dopé Eu ³⁺ et Lu ₂ WO ₆ pur.....	95

INTRODUCTION

La famille des oxotungstates à été étudiée depuis le début du siècle dernier [1]. Au milieu de ce siècle des auteurs [2] ont proposés de les classer en trois familles : La_2WO_6 , de Pr_2WO_6 à Dy_2WO_6 et de Ho_2WO_6 à Lu_2WO_6 .

G. Blasse [3], a pu déterminer la structure de ces composés à partir des données de la diffraction des rayons X sur poudre, et a suggéré que la structure des dilanthanides molybdates et tungstates Ln_2MO_6 (M : Mo, W) correspondants ont été dérivées des composés de type La_2MoO_6 et $\text{Bi}_2\text{NdO}_5\text{F}$ de celui de L. G. Sillen [4].

La première détermination des paramètres de maille des Ln_2WO_6 (Ln : du Pr au Lu) composés a été faite par Pokrovskii, Rybakov et Trunov en 1969 [5]. De plus ils ont étudiés les cristaux simples de Nd_2WO_6 et de Y_2WO_6 et trouvé deux types de cellules monocliniques dérivées de la structure de scheelite.

Nous nous sommes intéressés dans notre recherche au composé Lu_2WO_6 dopé Europium (Eu^{3+}). Le composé Lu_2WO_6 se présente sous trois structures différentes dépendant de la température de cristallisation :

- Tétraogonale : 750°C,
- Monoclinique : 950°C à 1100°C,
- Orthorhombique : $\geq 1250^\circ\text{C}$.

L'ion Eu^{3+} présente une intense fluorescence rouge correspondant à la transition d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ située autour 620 nm, et est souvent utilisé comme centre actif dans les luminophores rouges dans de nombreuses applications industrielles [6]. Dans ce travail le matériau synthétisé à différentes concentration a été caractérisé par la diffraction des rayons X, identifié par X'Pert High Score Plus, indexé par DICVOL06 et affiné par le logiciel FullProf. Le matériau à aussi été caractérisé par spectroscopie Raman.

CHAPITRE 1

1. ETAT DE L'ART DES OXOTUNGSTATES :

1.1. Généralité sur les matériaux luminescents :

Les matériaux luminescents font aujourd'hui, partie intégrante de notre quotidien. On les trouve presque partout pour leurs applications à l'éclairage dans les tubes fluorescents ou à la visualisation des tous les types d'écrans. Il n'existera bientôt plus une maison qui ne les utilise pas sous leur forme polycristalline que l'on appelle soit des luminophores, soit des phosphores. La technologie moderne met aussi à profit ces composés luminescents dans les branches de pointes comme l'électronique avec les écrans d'oscilloscopes, les nouveaux écrans plats électroluminescents ou les écrans renforçateurs d'images de rayons X, comme aussi tout ce qui touche à l'avionique. Sous leur forme monocristalline ou vitreuse, ces matériaux connaissent un essor remarquable pour leur utilisation croissante soit comme milieux lasers à solide, soit comme scintillateurs dans des domaines aussi variés que la physique nucléaire de haute énergie, la tomographie avec le développement des scanners, ou comme concentrateurs solaires (Tableau 1.1) [7].

Les Tungstates métalliques représentent une classe plus polyvalent des matériaux fonctionnels inorganiques en matériaux luminescents de haute performance , catalyseurs, scintillateurs, les hôtes laser , les matériaux négatifs de dilatation thermique, ainsi que le matériel de stockage d'énergie en raison de leurs propriétés optiques, électroniques, thermiques, chimiques. En conséquence, il y a déjà des centaines de publications sur les tungstates de métaux. En général, les tungstates de métaux ont tendance à être divisé en deux groupes sur la base de l'environnement de coordination du tungstène. Dans un des groupes, par exemple, CaWO_4 , PbWO_4 , et ALnWO_4 (A = métal alcalin, Ln = lanthanides) sont des structures de type scheelite, qui sont constituées de tétraèdres réguliers $(\text{WO}_4)^{2-}$ [8] (Figure 1.1).

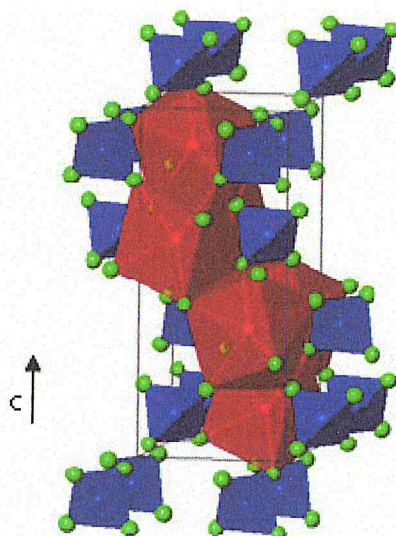


Figure 1.1 : Structure cristalline de la scheelite MXO_4 . Les polyèdres d'ions de transition X^{6+} sont en bleu et ceux des alcalino-terreux M^{2+} en rouge [9].

Les familles $CdWO_4$, Ba_2WO_5 et Sr_2CaWO_6 ont une structure de type wolframite. Dans cette structure, les ions W^{6+} de coordinance six pour former l'octaèdre déformé $(WO_6)^{6-}$ (Figure 1.2). Les tungstates de types Ln_2WO_6 appartiennent à cette famille [8].

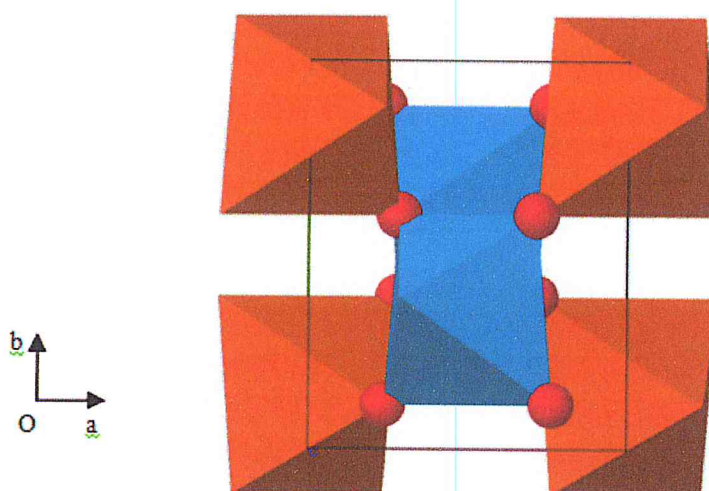


Figure 1.2 : structure cristalline de $FeWO_4$. Les polyèdres de Fe^{2+} sont en bleu et ceux de W^{6+} en marron [10].

Tubes fluorescents trichromatiques	$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}(\text{Eu}^{2+})$, $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}(\text{Tb}^{3+})$, $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Eu}^{3+})$, $\text{CeGdMgB}_5\text{O}_{10}(\text{Tb}^{3+})$
Lampes compactes nouvelle génération	$3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaCl}_2(\text{Eu}^{2+})$, $\text{LaPO}_4(\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$, $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Eu}^{3+})$
Ecrans TV	$\text{ZnS}(\text{Ag}^+, \text{Al}^{3+})$, $\text{ZnS}(\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+})$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Eu}^{3+})$
Ecrans haute résolution	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Ce}^{3+})$
Ecrans renforçateurs de rayons X	CaWO_4 , $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Tb}^{3+})$
Couches électroluminescentes	$\text{SrS}(\text{Ce}^{3+})$, ZnS-TbF_3 , ZnS-SmF_3 , $\text{ZnS}(\text{Mn}^{2+})$
scintillateurs	$\text{NaI}(\text{Ti}^+)$, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Ce}^{3+})$, Verres (Ce^{3+}), Re_2WO_6
Concentrateurs solaires	Verres (Nd^{3+} , Yb^{3+}), verres (Ce^{3+} , Nd^{3+}), vitrocéramiques (Cr^{3+} , Nd^{3+})
Matériaux lasers	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cr}^{3+})$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Nd}^{3+})$, $\text{LiYF}_4(\text{Nd}^{3+})$, $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}(\text{Nd}^{3+})$, $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}(\text{Nd}^{3+})$, $\text{BeAl}_2\text{O}_4(\text{Cr}^{3+})$, $\text{BeAl}_2(\text{SiO}_3)_6(\text{Cr}^{3+})$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}(\text{Cr}^{3+})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ti}^{3+})$, $\text{LiYF}_4(\text{Ce}^{3+})$, $\text{LaF}_3(\text{Ce}^{3+})$, $\text{MgF}_2(\text{Ni}^{2+})$ et (Co^{2+}), $\text{KMgF}_3(\text{V}^{2+})$, verres (Nd^{3+}), CaWO_4 , PbWO_4 , $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$, $\text{ZnWO}_4:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Cr}^{3+}$, $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$

Tableau 1.1 : Applications des polycristaux luminescents [7, 11, 12].

1.2. Introduction a la famille des oxotungstates :

Les composés de la formule Ln_2WO_6 (ou les atomes (Ln) : ces des terre rare) sont connus depuis 1902 [1]. En 1943, H.J. Borchardt [2] a été préparés tous ces composés (excepté Ce_2WO_6), qui n'a pas indexé les modelés de poudre, mais remarqué qu'ils pouvaient être regroupés en trois familles:

- La_2WO_6 , qui cristallise dans la structure orthorhombique de type scheelite non centro-symétrique avec groupe d'espace $\text{P}2_12_12_1$, $Z = 8$

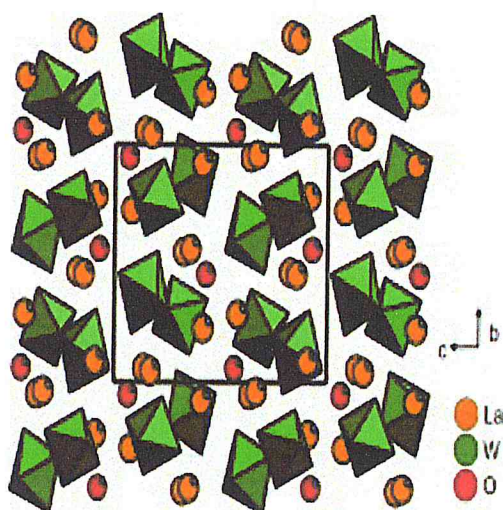


Figure 1.3 : Projection de la structure La_2WO_6 dans le plan de $[100]$ [13].

- De Pr_2WO_6 à Dy_2WO_6
- De Ho_2WO_6 à Lu_2WO_6

Dr. G. Blasse [3] a suggéré que la structure de ces tungstates et les molybdates correspondants ont été dérivé des composés de type La_2MoO_6 et $\text{Bi}_2\text{NdO}_5\text{F}$ de celui de L. G. Sillen [4]. Toutefois, les chercheurs suivants ne sont pas entièrement d'accord avec ses conclusions et il semble que la première détermination satisfaisante des paramètres de maille des Ln_2WO_6 composés a été faite par Pokrovskii, Rybakov et Trunov en 1969 [5] ($\text{Ln} = \text{du Pr a Lu}$).

Ces derniers chercheurs ont étudié les cristaux simples de Nd_2WO_6 et de Y_2WO_6 et trouvé deux types de cellules monocliniques (phase α et phase β) dérivées de la structure de scheelite [14].

La relation entre ces deux structures monoclinique et la structure de types scheelite et la suivant :

a) - Ln_2WO_6 ; Ln = Pr \rightarrow Dy : phase "α" :

$$\begin{cases} \vec{a}_M \sim 3\vec{a}_{sch} + \vec{b}_{sch} \\ \vec{b}_M \sim \vec{c}_{sch} \\ \vec{c}_M \sim \vec{a}_{sch} \end{cases} \quad \beta_M \sim 108^\circ$$

Z = 8 ; groupe d'espace C2/c

(Où M = monoclinic et sch = scheelite)

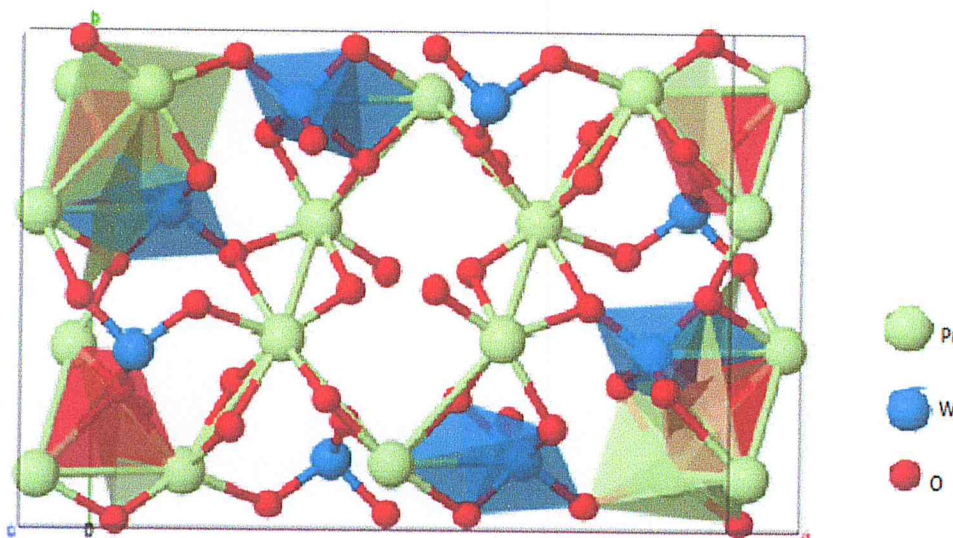


Figure 1.4 : La structure cristalline de Pr_2WO_6 .

b) - Ln_2WO_6 ; Ln = Ho \rightarrow Lu (Y) : phase "β" :

$$\begin{cases} \vec{a}_M \sim 2\vec{a}_{sch} + \vec{b}_{sch} \\ \vec{b}_M \sim \vec{c}_{sch} / 2 \\ \vec{c}_M \sim \vec{b}_{sch} - \vec{a}_{sch} \end{cases} \quad \beta_M \sim 108^\circ$$

Z = 4 ; groupe d'espace P2/m.

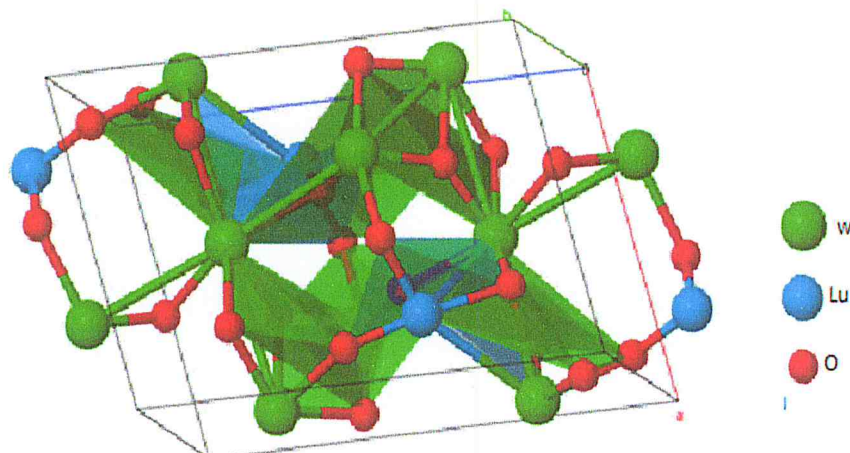


Figure 1.5 : La structure cristalline de Lu_2WO_6

En 1972, Brixner, Sleight et Licis [15] ont donné les paramètres de réseau et les groupes d'espace des molybdates de terres rares Ln_2MoO_6 , et en 1973, les paramètres cellulaires raffinés des tungstates correspondantes [16] qui sont assez en accord avec les résultats de Pokrovski.

Avec ($\text{Ln} =$ de Ce à Sm), Les tungstates des terres rares (Ln_2WO_6) présentent une structure C_2/c , bien que pour ($\text{Ln} =$ de Dy à Y) $P2/m$. Ces résultats sont résumés tableau 1.2.

Alors que la structure de Nd_2WO_6 C_2/c à été résolu par Polyanskaya, Borisov et Belov [17] en 1971. Il est ni une structure de type scheelite vrai dans lequel les différents cations alterne régulièrement le long d'un axe, ni un composé du type couche avec tous les gros cations regroupées dans des plans et les petits dans d'autres, mais plutôt une synthèse des deux.

TUNGSTATES	
Ln	Groupe d'espace
La	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ orthorhombique
Ce	C ₂ /c (monoclinique type Nd ₂ WO ₆)
Pr	C ₂ /c
Nd	C ₂ /c
Sm	C ₂ /c
Dy	P ₂ /c, P2/m monoclinique
Ho	P ₂ /c, P2/m
Er	P2/m
Lu	
Y	

Tableau 1.2 : Groupe d'espace des composés Ln₂WO₆ [14].

On a basé nos recherches sur le Lu₂WO₆ dopée Europium (Eu³⁺). Le Lu₂WO₆ possède une haute densité de 9,7 g/cm³ et de numéro atomique efficace ($Z_{\text{eff}} = 69,2$), ce qui en fait comme un bon hôte pour de nombreux activateurs luminescents (scintillateur, phosphorescence des rayons X).

Le Lu₂WO₆ dopée Eu³⁺ a un grand potentiel pour le phosphore X-ray en raison de sa haute intensité émettant dans le rouge [18].

D'après ces recherches on a trouvé que le composé Lu₂WO₆ est le prototype de Y₂WO₆. Cela signifie que toute les recherches qui ont menées sur l'un des d'eux sera appliquée à l'autre.

Le composé Lu₂WO₆ se présente sous trois structures différentes dépendant de la température de cristallisation : monoclinique, orthorhombique, et tétragonale.

Température	750°C	950°C à 1100°C	≥1250°C
Structure	tétragonale	monoclinique	orthorhombique

1.2.1. Cas tétragonale :

Jinping Huang [19] a déterminé la structure tétragonale de Y_2WO_6 avec le groupe d'espace $P4/nmm$, et les paramètres de maille suivants :

$a = 5.2596 \text{ \AA}$, $c = 8.4158 \text{ \AA}$, $Z = 2$. Les échantillons de Y_2WO_6 se préparent avec la réaction à l'état solide et calcinés à 750°C pendant 10 h.

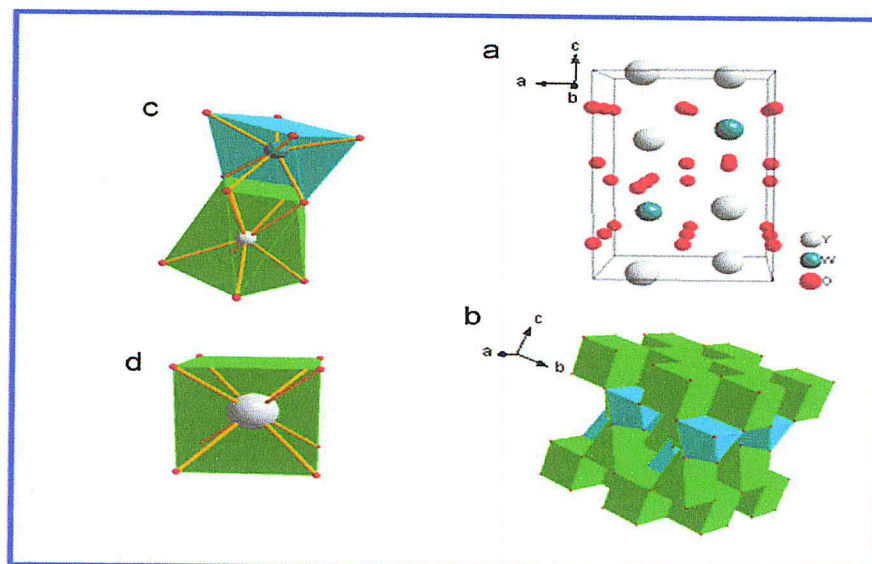


Figure 1.6 : Représente la structure cristalline de Y_2WO_6 .

Les nombres de coordination atomiques (CN), bande de valence (BV) et les distances interatomique sont montrés dans les tableaux 1.3 et 1.4.

Atome 1	Atome 2	Distance (Å°)
Y1	O2	2.302(1)
Y1	O1	2.301(2)
Y2	O1	2.368(2)
W	O2	1.910(1)
W	O1	2.044(2)

Tableau 1.3 : distances interatomique.

Atom	CN	BV
Y1	6	2.79(5)
Y2	8	3.11(2)
W	6	4.88(5)
O1	4	1.95(3)
O2	2	1.49(1)

Tableau 1.4 : Les nombres de coordination atomiques (CN), bande de valence (BV).

1.2.2. Cas monoclinique :

Les chercheurs Zhijun Zhang [11] et Xiang-Yang Chen [20], ont préparés les échantillons de Lu_2WO_6 à 1100 C° et 950 °C respectivement.

Ils ont prouvés que Lu_2WO_6 cristallise en système monoclinique avec le groupe d'espace P_2/c , $a = 7.52 \text{ \AA}$, $b = 5.28 \text{ \AA}$, $c = 11.25 \text{ \AA}$, $\beta = 104,65^\circ$, et $Z = 4$. Les détails sur la base de données et les améliorations structurales sont énumérés dans le tableau 1.5.

Les paramètres de maille	
a (Å)	7.5180(1)
b (Å)	5.2675(1)
c (Å)	11.2245(2)
β (°)	104.61(0)
Volume (Å) ³	430.14(11)
D_{cal} (g/cm ³)	9.72446
No. of reflections	780
No. of variables	45
R_p (%)	9.01
R_{wp} (%)	11.9
χ^2	2.6
R_B (%)	7.47
R_f (%)	10.3

Tableau 1.5 : Data et améliorations structurales de Lu_2WO_6 [19].

Les coordonnées atomiques et les distances des bandes de Lu_2WO_6 sont données dans les tableaux 1.6 et 1.7.

Atome	x/a	y/b	z/c	B (\AA^2)
W	0.28044	0.2545	0.38723	0.0189
Lu1	0	0.7387	0.25	0.0165
Lu2	0.5	0.6842	0.25	0.0166
Lu3	0.20084	0.1885	0.07840	0.0193
O1	0.372	0.129	0.5515	0.0151
O2	0.507	0.401	0.3933	0.0151
O3	0.155	0.523	0.4462	0.0151
O4	0.289	-0.009	0.2635	0.0151
O5	0.080	0.010	0.3982	0.0151
O6	0.192	0.482	0.2158	0.0151

Tableau 1.6 : Les coordonnées atomiques et les paramètres thermiques pour Lu_2WO_6 [19].

Lu(1) \leftrightarrow O(3) ($\times 2$)	2.491	Lu(2) \leftrightarrow O(1) ($\times 2$)	2.404(16)
Lu(1) \leftrightarrow O(4) ($\times 2$)	2.519	Lu(2) \leftrightarrow O(2) ($\times 2$)	2.185(15)
Lu(1) \leftrightarrow O(5) ($\times 2$)	2.160	Lu(2) \leftrightarrow O(4) ($\times 2$)	2.296(16)
Lu(1) \leftrightarrow O(6) ($\times 2$)	2.083	Lu(2) \leftrightarrow O(6) ($\times 2$)	2.489(15)
Lu(3) \leftrightarrow O(1)	2.177	W(1) \leftrightarrow O(1)	1.916(17)
Lu(3) \leftrightarrow O(2)	2.414	W(1) \leftrightarrow O(2)	1.855(15)
Lu(3) \leftrightarrow O(3)	2.091	W(1) \leftrightarrow O(3)	1.908(17)
Lu(3) \leftrightarrow O(4)	2.268	W(1) \leftrightarrow O(4)	1.976(17)
Lu(3) \leftrightarrow O(5)	2.255	W(1) \leftrightarrow O(5)	2.010(16)
Lu(3) \leftrightarrow O(5)	2.386	W(1) \leftrightarrow O(6)	2.222(15)
Lu(3) \leftrightarrow O(6)	2.197		

Tableaux 1.7 : les distances des bandes (\AA) dans Lu_2WO_6 [19].

La structure cristalline de Lu_2WO_6 peut être décomposé de deux couches élémentaires différentes : les couches A et B (Fig1.7 (a).) [20]. Dans la couche A, la chaîne droit est composée de $\text{Lu}(2) \text{O}_8$ dodécaèdre et $\text{Lu}(3) \text{O}_7$ décaèdre, (Figure 1.7 (b)),

La chaîne droite est construit de quatre anneaux de polyèdres dans lequel le WO_6 et les groupes $\text{Lu}(1) \text{O}_8$ suppléant dans la couche B, mais les chaînes sont séparées (Fig. 1.7 (c)) [20].

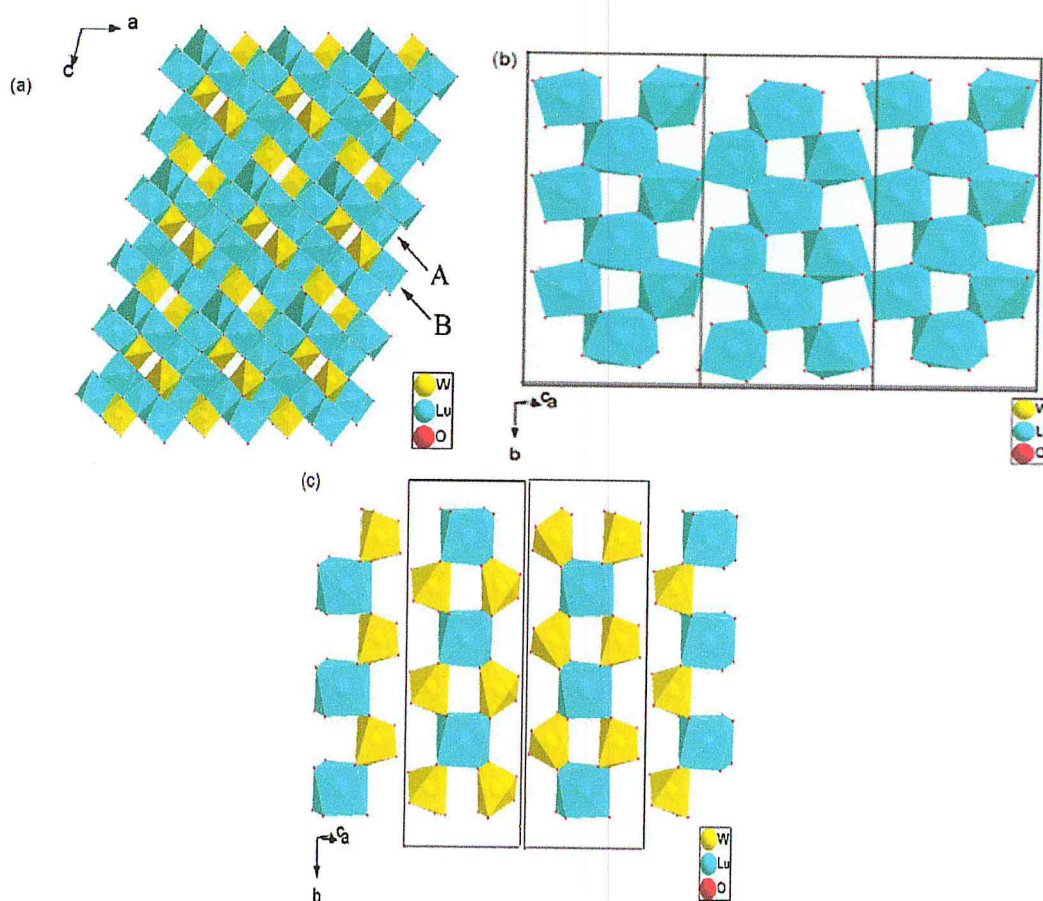


Figure 1.7 : La projection de la structure de Lu_2WO_6 le long de l'axe b (a), la couche A, consisté en les chaînes du dodécaèdre $\text{Lu}(2)\text{O}_8$ et $\text{Lu}(3)\text{O}_7$ des décaèdres (b), la couche B, les chaînes droites infinies sont construites de les quatre-anneau des polyèdres dans lesquels les groupes WO_6 et $\text{Lu}(1)\text{O}_8$ alternent (c).

1.2.3. Cas orthorhombique :

Odile Beury [13] a trouvé une nouvelle phase pour la terre rare tungstate Y_2WO_6 , qui a été synthétisée à haute température (entre 1600 et 1700°C). Les paramètres de la maille élémentaire orthorhombique déterminées sur de petits monocristaux sont : $a = 8,591 \text{ \AA}$, $b = 20,84 \text{ \AA}$, $c = 5,233 \text{ \AA}$, $V = 936,72 \text{ \AA}^3$ et le groupe d'espace est probablement $P2_12_12_1$. En 2009, Lianhua Tian [21] trouvé la même structure pour Y_2WO_6 (orthorhombique avec groupe d'espace $P2_12_12_1$) mais cette fois il a travaillé à température inférieure à celle de Beury 1250°C.

Les atomes W étant de coordination octaédrique et éloignés les un des autres, et il a été observé que deux atomes de W sont combinés avec six atomes O. Les quatre atomes de Y non équivalents possèdent un nombre de coordination sept et huit.

1.3. Propriété optique des ions lanthanides :

1.3.1. Généralités :

Les Terres Rares ont été découvertes en 1794 par J.Gadolin à Ytterby en Suède sous forme d'oxydes contenant de nombreux éléments qu'il appela Yttria. La séparation de ces éléments, très proches chimiquement, a été laborieuse puisqu'il a fallu plus de 100 ans pour qu'ils soient tous isolés. Ils sont les quinze éléments du tableau périodique dont le numéro atomique est compris entre $Z = 57$ pour le lanthane (La) et $Z = 71$ pour le lutécium (Lu). Ces éléments se divisent en deux groupes :

- ❖ les terres cériques ou lanthanides légers (lanthane, césium, praséodyme et néodyme),
- ❖ les terres yttriques ou lanthanides lourds pour les autres.

Ils possèdent une couche électronique $4f$ partiellement remplie. Elles disposent toutes de la même configuration pour les électrons de cœur, celle du xénon (Xe), et possèdent également la même structure électronique externe $5s^25p^66s^2$:



L'ionisation des terres rares produit généralement des ions trivalents. Ce sont les électrons de la couche 6s et de la couche 4f qui sont perdus, alors que les couches externes $5s^2 5p^6$ restent pleines. Les électrons 4f restants sont alors écrantés par les électrons des couches externes, ce qui rend les ions terre rare moins sensibles au champ extérieur [22].

L'ion terre rare Ln	Nom	Configuration électronique Ln	Rayon ionique Ln ³⁺ (Å)
⁵⁷ La	Lanthane	[Xe]5d ¹ 6s ²	1,061
⁵⁸ Ce	Cérium	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1,034
⁵⁹ Pr	Praséodyme	[Xe]4f ³ 6s ²	1,013
⁶⁰ Nd	Néodyme	[Xe]4f ⁴ 6s ²	0,995
⁶¹ Pm	Prométhéum	[Xe]4f ⁵ 6s ²	0,979
⁶² Sm	Samarium	[Xe]4f ⁶ 6s ²	0,964
⁶³ Eu	Europium	[Xe]4f ⁷ 6s ²	0,950
⁶⁴ Gd	Gadolinium	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	0,938
⁶⁵ Tb	Terbium	[Xe]4f ⁹ 6s ²	0,923
⁶⁶ Dy	Dysprosium	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	0,908
⁶⁷ Ho	Holmium	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	0,894
⁶⁸ Er	Erbium	[Xe]4f ¹² 6s ²	0,881
⁶⁹ Tm	Thulium	[Xe]4f ¹³ 6s ²	0,869
⁷⁰ Yb	Ytterbium	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	0,858
⁷¹ Lu	Lutécium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	0,848

Tableau 1.8 : Propriétés électroniques des ions Ln³⁺ [23].

1.3.2. Niveaux d'énergie de l'ion lanthanide Ln^{3+} libre :

La position des niveaux d'énergie des ions terre rare peut être déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger (Eq. (1)) dans l'approximation du champ central.

Dans cette approximation, chaque électron est supposé se mouvoir de façon indépendante dans le champ du noyau atomique. Ces niveaux d'énergie correspondent aux niveaux des électrons de la couche $4f$. La notation de ces niveaux se fait par convention selon les valeurs du moment angulaire total J , angulaire orbital L et de spin S . La notation générale prend la forme $^{2S+1}L_J$ avec le moment angulaire orbital L qui sera représenté par les lettres S, P, D, F, G, H... suivant la valeur de $L = 0, 1, 2...$ Cette configuration est dite configuration de Russel-Saunders ou "couplage LS". Connaissant alors la notation des différents niveaux, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger afin de positionner ces niveaux en énergie. Cette équation s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où H est l'Hamiltonien d'un ion isolé, E son énergie et Ψ sa fonction d'onde. L'Hamiltonien rend compte des différentes interactions des électrons avec leur environnement extérieur (Fig1.8). La solution à l'équation pour un tel système dans l'approximation du champ central est la même que pour un électron unique dans le modèle de l'atome d'hydrogène. Toujours dans cette approximation, il est possible d'ajouter des Hamiltoniens à symétrie non-sphérique pour affiner la structure. Chacun de ces Hamiltoniens sera alors traité comme une perturbation du potentiel à symétrie sphérique et permet de reconstruire la fonction d'onde des électrons. Il est possible de décomposer ce Hamiltonien en quatre termes (2) :

$$H = H_{conf} + H_{el} + H_{s-o} + H_c \quad (2)$$

Avec H_{conf} l'Hamiltonien de configuration, ce terme représente la somme des énergies cinétique et potentielle des électrons. Il est alors possible de déterminer la position en énergie de chaque configuration électronique.

Pour lever la dégénérescence des niveaux d'énergie, il est alors nécessaire d'introduire des termes d'ordre supérieur à l'Hamiltonien.

H_{eI} rend compte de l'interaction coulombienne électron-électron qui lève la dégénérescence des niveaux $4f$ en $2S+1$ termes ^{2S+1}L .

Le terme H_{s-o} correspondant à l'interaction spin-orbite qui lève alors la dégénérescence de chacun des $2S+1$ termes précédents en J sous-niveaux $^{2S+1}L_J$ [22].

Lorsque l'électron est libre, les niveaux d'énergie sont alors totalement dégénérés, mais ce n'est pas tout à fait le cas si l'ion est introduit dans un champ cristallin H_c . Toutefois, l'addition de ce terme à l'Hamiltonien ne lève que partiellement la dégénérescence. Les sous-niveaux résultant de l'interaction avec le champ cristallin sont nommés niveaux de Stark et sont déterminés à l'aide de la théorie des groupes.

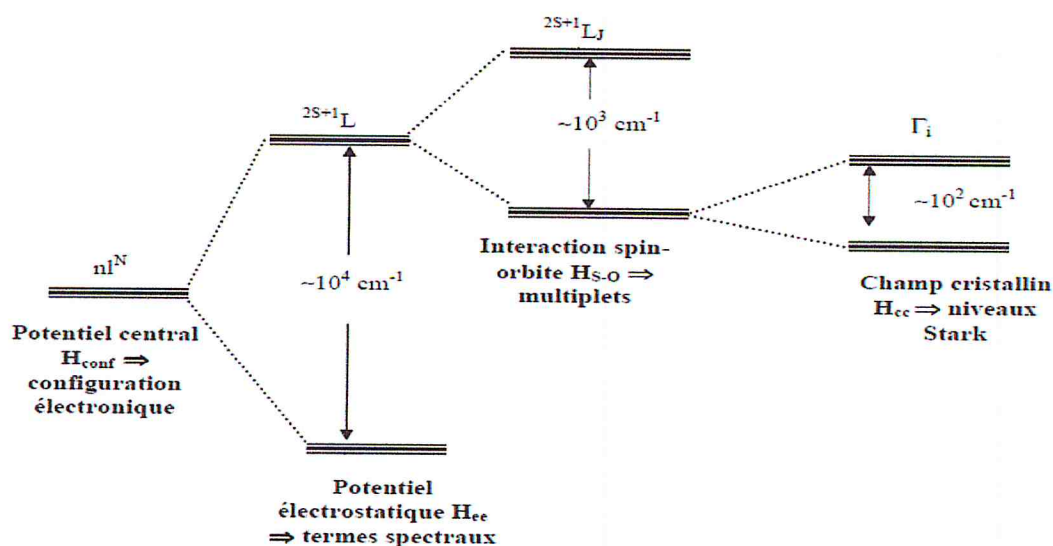


Figure 1.8 : montre un schéma représentatif d'un diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Ln^{3+} [24].

1.3.3. Niveaux d'énergie des ions Ln^{3+} dans une matrice cristalline :

Lorsque l'ion Ln^{3+} est inséré dans une matrice cristalline, il est soumis à un champ électrostatique dû aux ions anioniques (appelés ligands) qui l'entourent : c'est le champ cristallin.

Plus l'interaction de l'ion Ln^{3+} avec son environnement est grande, c'est-à-dire plus le recouvrement entre les orbitales de l'ion considéré et les orbitales des autres ions de la matrice est important, plus l'influence du champ cristallin est forte. Alors, pour la configuration fondamentale de Ln^{3+} , le terme du champ cristallin agit comme un terme d'une perturbation supplémentaire à l'Hamiltonien de l'ion libre.

Le champ cristallin fait éclater chaque niveau de structure fine $^{2S+1}L_J$ en sous-niveaux Stark (effet Stark interne) qui sont séparés d'environ quelques centaines de cm^{-1} . En effet, l'orbitale $4f$ a un maximum de densité de probabilité de présence situé très proche du noyau. L'orbitale $4f$ est donc fortement écrantée, par les orbitales $5s$ et $5p$ complètement remplies, des effets du réseau de la matrice. Donc les électrons $4f$ sont peu perturbés dans la matrice par rapport à l'état libre.

L'Hamiltonien du champ cristallin H_C possède les mêmes éléments de symétrie que le site cristallographique occupé par l'ion Ln^{3+} . Donc, la symétrie sphérique de la fonction d'onde de l'ion libre sera détruite et la dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ sera levée. Si le nombre N d'électrons de la couche $4f$ est pair, alors le nombre de composantes Stark est $(2J+1)$, et si N est impair alors le nombre est $(J+1/2)$ [24].

L'interaction entre les électrons de la couche $4f$ et le champ cristallin s'écrit :

$$H_{cc} = -e \sum V(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (3)$$

r_i, θ_i, φ_i Son les coordonnées sphériques des électrons $4f$

V le potentiel doit obtenir par l'équation de Laplace :

$$\Delta V(r_i, \theta_i, \varphi_i) = 0 \quad (4)$$

1.3.4. Choix de Eu^{3+} :

Un ion porté dans un état excité, sous l'effet d'un apport d'énergie extérieur réintègre son état fondamental avec le plus souvent émission de lumière.

Dans le cas des ions de terres rares trivalents de structure électronique $4f^N$ les spectres de ces émissions se présentent sous la forme de raies caractéristiques de transitions entre états électroniques purs.

Parmi ces différents ions, l'ion Eu^{3+} qui présente généralement une intense fluorescence rouge correspondant à la transition d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ située à 620 nm environ est souvent utilisé comme centre actif dans les luminophores rouges dans de nombreuses applications industrielles. La spectroscopie de l'ion Eu^{3+} suscite également un intérêt tout particulier du fait de sa sensibilité extrême à l'environnement cristallin qui permet de l'utiliser comme sonde ponctuelle dans de nombreux matériaux et plus spécialement dans ceux qui contiennent des cations terres rares dont les rayons ioniques sont voisins de celui d' Eu^{3+} . En principe, les transitions à partir ou vers les niveaux d'énergie f sont possibles pour l'ion Eu^{3+} et dépendent de la structure cristalline et plus particulièrement de la symétrie du site occupé par Eu^{3+} [6].

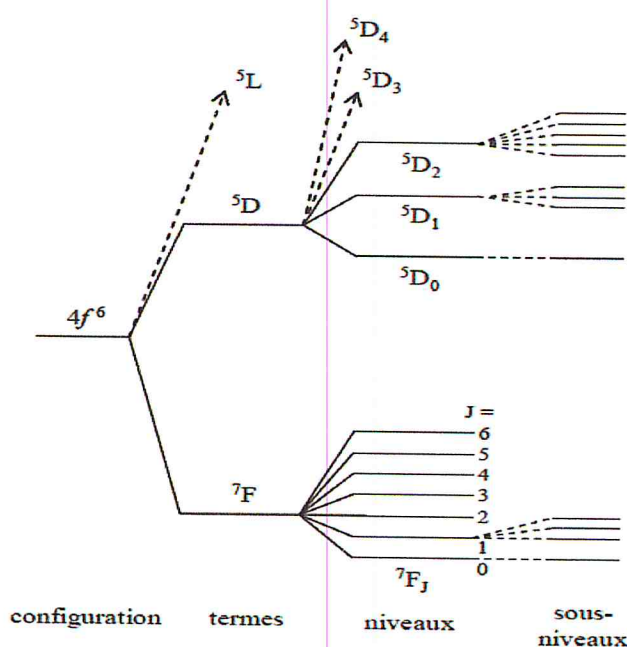


Figure 1.9 : Diagramme d'énergie partiel de l'ion Eu^{3+} résultant de la répulsion inter-électronique, du couplage spin-orbite et du champ du ligand [23].

Par conséquent, avec un choix de matrice approprié on peut contrôler la couleur de l'émission d' Eu^{3+} avec toutefois un domaine restreint entre le jaune et le rouge. En effet, une émission orange peut être observée si la transition la plus intense est ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ce qui n'est possible que si l'ion Eu^{3+} est dans un site centro-symétrique. Pour un site non centro-symétrique, c'est l'émission rouge généralement qui domine (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$).

Dans le chapitre qui suit nous étudier les techniques de caractérisation et l'élaboration de nos matériaux.

CHAPITRE 2

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION ET ELABORATION DE MATERIAUX :

2.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

2.1.1 Principe :

Le principe de cette méthode consiste à placer l'échantillon dans un faisceau de rayon X monochromatique (λ), qui devient source de rayonnements diffractés. Ces derniers sont ensuite récupérés par un détecteur sous forme d'intensités. Cette méthode est utilisée pour identifier des structures connues ou parfois, déceler et caractériser des structures nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques.

La Diffraction des Rayons X est une méthode de choix pour l'identification des structures cristallines connues ou parfois nouvelles, à l'aide de la relation de Bragg :

$$2d_{h,k,l}\sin\theta = n\lambda$$

θ est l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire, λ la longueur d'onde du faisceau incident, n un nombre entier qui est l'ordre de diffraction et d_{hkl} , la distance inter réticulaire, caractéristique du matériau [25].

2.1.2 Interprétation conventionnelle de la loi de Bragg :

On représente le réseau par une suite de plans réticulaires parallèles et équidistants. Pour les nœuds d'un plan, il y a accord de phase entre les rayons diffusés si le faisceau diffracté suit les lois de Descartes. Les angles d'incidence et de diffraction sont égaux. Sur la figure 2.1 on peut vérifier l'égalité des chemins optiques pour les nœuds N_0 et N_1 quand cette condition est réalisée.

Il doit également y avoir accord de phase entre les ondes en provenance des différents plans. Entre les nœuds N_1 et N_2 la différence de marche, qui vaut $2d \cdot \sin\theta$, doit être égale à $n\lambda$ avec n entier :

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

Si la condition de Bragg est satisfaite, il y a réflexion du rayon incident sur les plans réticulaires selon les lois de Descartes [26].

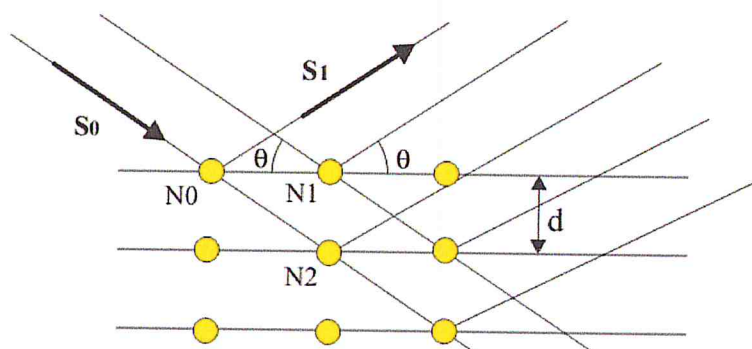


Figure 2.1 : Illustration de la loi de Bragg, S_0 et S_1 sont respectivement le vecteur d'onde incident et réfléchi [26].

2.2 Consultation de la base de données PDF-2 (ICDD) :

Après l'enregistrement des données, la consultation de la base des données PDF-2 (ICDD : International Centre for Diffraction Data) permet de rechercher l'existence d'un matériau possédant un diagramme de poudre similaire, pouvant suggérer un composé isotype et proposer un modèle structural. Si tel est le cas, il convient de passer à l'étape finale de présence de l'information structurale [27].

La base de données que nous utilisons dans ce travail est contenue dans le logiciel X'pert HighScore.

2.3 Résolution structurale :

Grace aux développements des techniques d'analyses de diffraction sur poudre (méthode Rietveld (1969)), et des diffractomètres, les déterminations structurales à partir de diffractogrammes sur poudre sont devenues courantes

[28]. La première étape consiste à déterminer les paramètres de maille et donc le système cristallin. Puis, on s'intéresse à la recherche d'un modèle cristallographique, et ensuite valider le modèle structural obtenu à l'aide de l'affinement Rietveld.

2.3.1 Méthode de Rietveld :

La méthode dite de Rietveld, est une procédure d'affinement des structures cristallographiques à partir des diagrammes de diffraction de rayons X ou de neutrons, lorsque la structure d'un échantillon est approximativement connue.

Cette méthode permet, à partir de calculs par la méthode des moindres carrés, de déterminer tous les paramètres cristallographiques dans le cas de diffraction sur poudres et en prenant en compte toute l'information contenue dans le profil de diffraction.

2.3.1.1 Principe :

Le principe de base repose sur le traitement de tout le profil de diffraction et non des seules intensités intégrées des pics de Bragg (hkl). Un diagramme de diffraction d'une poudre polycristalline peut être considéré comme un ensemble d'angles θ (ou 2θ) et d'intensités repérées par le couple de valeurs : $\{\theta_i (2\theta_i), y_i\}_{i=1\dots n}$. La variable $\theta_i (2\theta_i)$ correspond à un angle du profil de diffraction, et la variable y_i correspond à l'intensité en ce point du profil (lié à la raie i de diffraction). L'intensité I_{hkl} d'un pic de diffraction (hkl) est constituée de la somme des intensités y_i de profil. Le sommet d'un pic de Bragg est généralement lié à ce que l'on désigne comme étant l'angle de Bragg $\theta_{hkl} (2\theta_{hkl})$. On peut modéliser un profil de diffraction (y_{cal} –intensité calculée) en tant qu'une somme de réflexions de Bragg et du bruit de fond (background).

Le modèle mathématique proposé pour décrire le profil de diffraction d'une poudre poly-cristalline est le suivant :

$$y_{ical} = y_{iBF} + S \sum_i L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h$$

Avec

– y_{iBF} intensité du fond continu ;

- S facteur d'échelle ;

$$s = I_0 \frac{\lambda^3}{64\pi r} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2$$

- L_h correction de Lorentz- polarisation et multiplicité de la réflexion ;

$$\left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)\cos^2(2\theta_m)}{\sin^2\theta \cos \theta} \right)_{hkl}$$

- F_{hkl} facture de structure ;

$$F = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot \exp\left(-B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$$

- $\Omega(x)$ fonction décrivant le profil pour la réflexion h en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux ;
- $2\theta_i$ angle de diffraction pour l'abscisse i ;
- $2\theta_h$ angle de diffraction pour la réflexion h ;
- A_h fonction d'asymétrie ;
- P_h fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites.

La méthode de Rietveld optimise, par la méthode des moindres carrés, la quantité à minimiser appelée le résidu, est :

$$\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 = \text{Minimal}$$

Avec

- y_{iobs} intensité mesurée pour un angle de diffraction $2\theta_i$
- w_i poids statistique de chaque mesure :

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_{iobs})}$$

σ Etant l'écart type : $\sigma^2(y_{iobs.}) = y_{iobs.}$

Les facteurs de confiance exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la validité de l'affinement. L'examen du diagramme calculé par rapport au diagramme observé semble encore être la source la plus pertinente pour la détection des imperfections et l'indication des corrections à apporter.

Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

- Les facteurs d'accord de profil.
- Les facteurs d'accord de structure.

Les facteurs d'accord de profil	
facteur de profil R_p	$R_p = 100 \frac{\sum_i y_{iobs} - y_{ical} }{\sum_i y_{iobs}}$
facteur de profil pondéré R_{WP}	$R_{WP} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i y_{iobs} - y_{ical} ^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}$
facteur de profil pondéré attendu R_{exp}	$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}$
le résidu Chi-2	$\chi^2 = \left(\frac{R_{WP}}{R_{exp}} \right)^2$

Tableau 2.1 : Les facteurs d'accord de profil

Les facteurs d'accord de structure	
facteur de Bragg R_B	$R_B = \frac{100(\sum_k I_{kobs} - I_{kcal})}{\sum_k I_{kobs}}$
facteur cristallographique R_F	$R_F = 100 \frac{\sum_h F_{obs,k} - F_{cal,h} }{\sum_h F_{obs,h} }$

Tableau 2.2 : facteurs d'accord de structure

Avec :

- I_{kobs} : l'intensité intégrée de la raie k.
- $N-P+C$: le nombre de degré de liberté.
- N : le nombre d'observations indépendantes.
- P : le nombre de paramètres ajustés.
- C : le nombre de contraintes entre ces paramètres.

Le test statistique de l'ajustement noté χ^2 ou G.o.F. (Goodness of Fit) doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi. Dans la pratique sa valeur est beaucoup plus élevée.

Les facteurs de profil (R_p , R_{wp} , R_{exp} , et G.o.F) 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.

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

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons utilisé le programme FULLPROF développé par J. Rodriguez-Carvajal. Ce programme utilise tous les concepts décrits plus hauts [26, 27, 29].

2.3.2 Logiciel FULLROF :

Le logiciel FULLPROF est un logiciel libre, plusieurs versions de celui-ci existent et sont d'utilisation libre. Ce logiciel formé par un ensemble de programmes cristallographiques. Les différents programme peuvent être exécutés à partir d'une fenêtre de la console ou en cliquant directement dans un raccourci [27, 30].



Figure 2.2 : La fenêtre principale de FULLPROF.

La figure 2.2, montre la fenêtre de FULLPROF version 2015 avec les différentes entrées possibles :

Définition de quelques icônes :

- **Winplotr** : est un programme pour tracer des diagrammes de diffraction de poudre, deux versions sont disponibles (2006 et 2015). Peut également être utilisé comme une interface pour créer des fichiers d'entrée pour d'autres programmes (ex : DICVOL, TREOR...).
- **EdPCR** : est un éditeur graphique pour les fichiers d'entrée *.PCR pour le programme Fullprof. EdPCR fournit une interface graphique simple et intuitive pour fonctionner avec Fullprof. Une caractéristique importante de EdPCR, est sa capacité à importer des fichiers *.CIF et *.Shelx et de générer automatiquement un fichier *.PCR adapté pour des calculs simples.
- **FP_studio** : ce programme a été développé pour la visualisation de structures cristallines et magnétiques.
- **DataRED** : est un programme utile pour la réduction des données de motifs de diffraction de monocristaux.
- **Gfourier** : ce programme calcule la densité de diffusion à l'intérieur de la cellule primitive d'un cristal [30].

Fullprof l'un des logiciels le plus connu pour effectuer des affinements de structures cristallines en appliquant la méthode de Rietveld. Pour faire fonctionner le programme, deux fichiers d'entrée sont au moins nécessaires.

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

Plusieurs fichiers de sortie renseignent à la fois sur les différentes variables ajustées lors de l'affinement, leur écart-type et donnent une analyse de la qualité de l'affinement en précisant les valeurs prises par les facteurs de convergence. Ils génèrent également le diagramme calculé.

2.3.2.1 Présentation du fichier principal d'entrée fichier.PCR :

Ce fichier contient les paramètres nécessaires à l'affinement du diagramme. On présente ci-dessous un exemple adapté pour nos échantillons, où la source de rayons X est celle de cuivre avec des longueurs d'ondes: $\lambda K_{\alpha 1 \text{ cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda K_{\alpha 2 \text{ cu}} = 1.54439 \text{ \AA}$. La fonction pseudo-Voigt, un mélange de gaussienne et de lorentzienne, est tout à fait adapté pour simuler la forme des pics obtenus par diffraction des rayons X. par ailleurs la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics étant dépendante de leurs position, la formule de Caglioti $H = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2}$ a été employée, avec un affinement de fond continu par un polynôme de 7 degré .

Fichier. PCR

```

COMM LuWO
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 117.7
! Files => DAT-file: AE_1.DAT, PCR-file: 01
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum lwg llo las Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 5 1 0 0 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0
!
!lpr Ppl loc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 2 0 4 0 0 3 0 1 1 -2 2 0 0
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
  1.540600 1.544390 0.50000 35.573 4.0000 0.0000 0.0000 35.00 0.0000 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  20 0.20 1.00 1.00 1.00 1.00 22.4661 0.0649 60.9577 0.000 0.000
!
!
  0 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.00801 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)

```

```

3491.324 -4202.638 241.809 10489.466 -2210.543 0.000
21.00 31.00 41.00 51.00 61.00 71.00
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.03
!-----
LuWO
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt lrf lsy Str Furth ATZ Nvk Npr More
0 0 0 0.0 0.0 1.0 2 2 0 0 0 0.000 0 5 0
!
P 2/c <--Space group symbol
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
1.0000 0.62615 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.00000 151.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.721847 -0.415271 0.112018 0.000000 0.000000 -0.001032 0.000000 0
131.000 141.000 121.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
7.517979 5.270866 11.245481 90.000000 104.496941 90.000000
81.00000 91.00000 101.00000 0.00000 111.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 161.00 171.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
22.466 60.958 1

```

2.3.2.2 Présentation du fichier *.DAT :

Transfert et formatage des données RX

FullProf peut lire la plupart des formats de données. Pour un format très universel, remplacer toutes les lignes d'en-tête par une première ligne unique-chiffres séparés par des espaces :

2θ (min) step 2θ (max)

2.3.2.3 Fichiers créés par Fullprof :

- *.OUT : le plus complet-tous détails affinements, convergence etc.
- *.SUM : résumé de .OUT après le dernier cycle d'affinement. Le plus utile
- *.PRF : profils calculé /observé pour tracés graphiques

- *.HKL : liste des réflexions

Le fichier *.OUT donne des indications complètes sur l'affinement, cycle après cycle. Il est rarement utile si tout se passe normalement. Cependant le fichier de sortie nous aider à :

- Détecter des erreurs dans le fichier d'entrée (.PCR)
- En cas de difficultés de convergence, corrélations etc., il devient utile pour identifier la cause de l'erreur.

Le fichier *.SUM est une version du *.OUT. C'est le plus utile. Il contient les détails de la procédure d'affinement et les résultats du dernier cycle. A consulter aussi pour examiner les écarts (σ) sur les variables [25, 29].

2.3.3 Détermination de la maille et de la symétrie :

DICVOL c'est un programme d'indexation des diagrammes correspondant aux composés de haute symétrie (jusqu'à la symétrie orthorhombique) utilisant les dichotomies successives a été mis au point par D. Louër et M. Louë en 1972. Plus tard, la symétrie monoclinique a été incluse au programme DICVOL par Vargas et Louë en 1982 [31].

2.3.3.1 Principe de calcul :

Ce programme utilise la méthode de la dichotomie successive pour trouver les paramètres de maille à partir des positions des réflexions du diagramme de diffraction. L'espace de recherche est partagé en plusieurs petits volumes égaux, à l'intérieur desquels les positions angulaires des pics sont calculées et comparées aux positions expérimentales. Si la différence entre les grandeurs calculées et observées est inférieure à un écart angulaire prédéfini, le volume est divisé en sous volumes et l'opération est réitérée pour chacun d'eux. Dans le cas contraire, le volume de départ est rejeté et le calcul est effectué pour un autre volume.

Ce programme propose plusieurs solutions de maille, c'est à l'utilisateur de choisir la solution possible. L'utilisateur justifie son choix par les valeurs des facteurs de mérite M_N et F_N , en général pour des valeurs supérieures à 10 on considère la solution comme possible.

En pratique, la recherche de la solution se fait en allant des symétries hautes vers les symétries basses.

Parfois le programme souffrait d'une lenteur d'exécution importante : la durée de calcul peut être de plusieurs heures, voire même de plusieurs jours. La raison n'était pas bien cernée en ce moment.

Cependant, le principal défaut de DICVOL est que les extinctions systématiques dues au groupe d'espace ne sont pas prises en compte dans le calcul, limitant ainsi dans certains cas (maille multiple par exemple) son champ d'action [31, 32].

2.3.3.2 Aspect pratique :

La version la plus récente est DICVOL06, ce programme est intégré dans le logiciel FULLPROF. Cette dernière version propose de nouvelles facilités, incluant une tolérance pour des raies parasites, un affinement du point origine du diagramme, l'usage de la maille réduite pour identifier des mailles équivalentes et une analyse automatique de l'ensemble des données disponibles [27].

Pour exécuter le programme nous devons exécuter WinPLOTTR du logiciel Fullprof avec le fichier de données, pour représenter le diffractogramme correspondant, en suivant les étapes :

- Dans la commande **Points Selection**, on choisit l'instruction **Automatic peak search**, une fenêtre apparaît permet de choisir de la longueur d'onde adaptable pour nous diffractogramme et le programme indexe les pics automatiquement.
- Dans la commande **Points Selection**, on choisit l'instruction **Save as** et on choisit **Save points for DICVOL06**.

Le programme crée le fichier (*.DIC), qui servira par la suite de fichier d'entrée pour le programme DICVOL06. Ce fichier contient les informations nécessaires pour l'indexation : A_{\max} , B_{\max} , C_{\max} , β_{\max} , V_{\max} .

Parmi les fichiers de sorties qui nous s'intéresse sont :

- *.ORD : contient le résultat d'indexation (valeurs de d_{hkl}).
- *.OUT : montre les résultats de l'indexation.
- *.PCR : qui devenu un fichier d'entrée pour l'affinement.

2.4 Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman a été découverte par le physicien indien Sir C .V. Raman (1928). C'est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser la composition et la structure d'un matériau en exploitant l'interaction d'une lumière excitatrice et des vibrations des atomes [33].

2.4.1 Principe général :

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration.

En Raman l'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé état virtuel (figure 2). Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés :

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.

- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

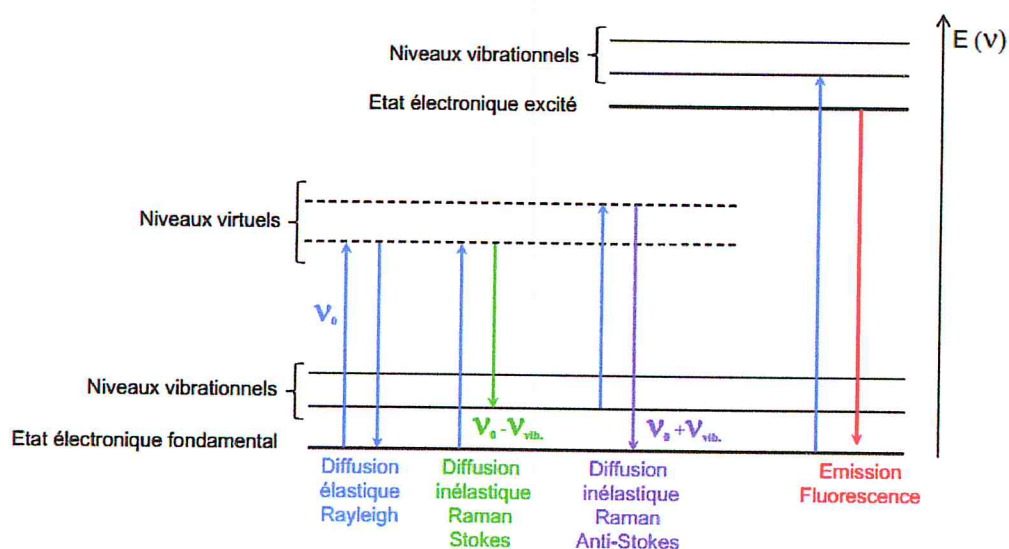


Figure 2.3 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée [34].

Sur un spectre Raman, ceci se traduit par une bande Rayleigh à la même fréquence (énergie) que le rayonnement incident, des bandes à plus faible fréquence, les bandes Stokes et d'autres à plus forte fréquence, les bandes anti-Stokes. Comme les fréquences Stokes et anti-Stokes dépendent de la fréquence d'excitation, la convention est de travailler en déplacement Raman (Raman shift en anglais) qui correspond directement à la fréquence de vibration. Cependant, cette appellation est de moins en moins utilisée laissant place au terme nombre d'onde exprimé en cm^{-1} [34].

Un spectre Raman (Figure 2.3) est donc une véritable empreinte structurale du composé analysé. Il donne des informations qualitatives et quantitatives sur le matériau.

En effet :

1. La position (fréquence) des raies indique la nature des espèces chimiques car elle est caractéristique d'une vibration donnée ;
2. la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur le désordre structural ;
3. l'intensité des pics dépend de la concentration de l'espèce détectée ;
4. le décalage en fréquence des pics est fonction de l'état de contrainte et de la température [33].

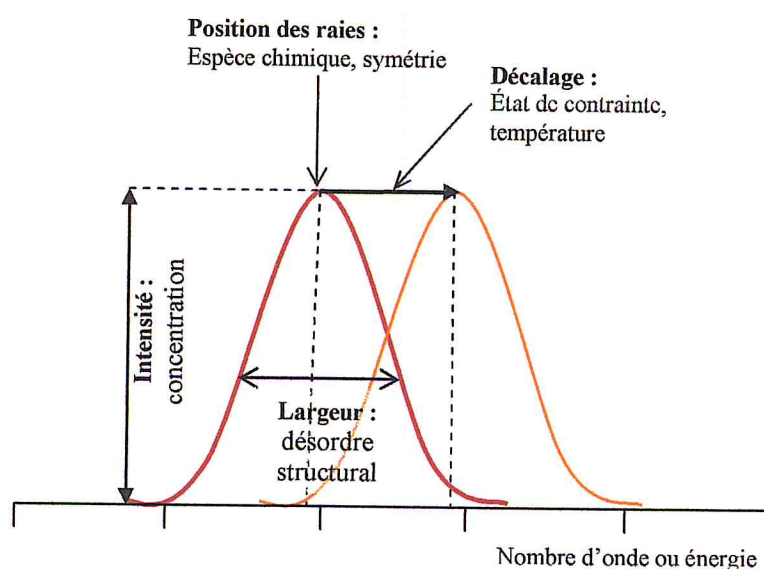


Figure 2.4 : Différentes déformations données par le spectre Raman [33].

2.4.2 Composition d'un spectromètre Raman :

Un spectromètre Raman comprend :

- Source laser
- Porte-échantillon
- Optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre).
- Spectromètre.
- Détecteur de lumière très sensible.
- Electronique d'acquisition et de traitement des données spectrales (figure 2.5).

Selon que cette installation est prévue pour analyser des échantillons de taille relativement grande ou au contraire une quantité microscopique de matière, on parlera respectivement d'installation de macroanalyse ou d'installation de microanalyse Raman (plus simplement appelée microsonde Raman).

Ces deux types d'installations diffèrent selon le dispositif optique de collection ; soit équipé d'optique généralement de faibles ouvertures numériques pouvant accueillir des objets relativement volumineux, soit au contraire un véritable microscope optique muni d'objectifs à fort grandissement (jusqu'à 100× dans l'air), et ouverture numérique très élevée (jusqu'à 0.95 dans l'air) permettant l'observation et l'analyse d'échantillons microscopiques. Bien évidemment, les optiques de focalisation du faisceau laser et de figure 2.5 collection de la lumière diffusée (points (1) et (3) de l'installation) seront différents d'un type d'installation à l'autre pour s'adapter aux exigences de chacune.

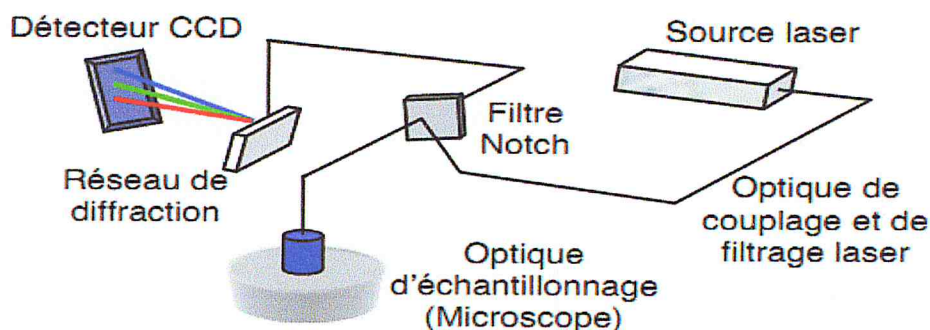


Figure 2.5 : Principe du micro-spectromètre Raman [35].

2.4.3 Les sources laser :

On excite l'échantillon par une radiation laser intense, de longueur d'onde pouvant être choisie dans un domaine assez large. On distingue les lasers continus et les lasers pulsés, et il faut trouver un compromis entre l'intensité de la source et sa longueur d'onde.

Les lasers He-Ne (de longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm) comptent parmi les plus utilisés car les raies parasites d'intensité plus faible divergent plus vite que la raie principale qui les accompagne. Ces raies, sont supprimées grâce à des filtres

mais aussi souvent à diminuer la longueur d'onde d'excitation notamment pour pouvoir augmenter l'intensité diffusée de l'échantillon à analyser.

On utilise ainsi les lasers Argon (ou Argon-Krypton) émettant des raies à 473nm, surtout pour atteindre une résolution optimale. En effet, pour la même puissance d'entrée, on obtient des raies environ trois fois plus intenses que dans le cas du laser He-Ne 632.815 nm, car l'intensité de diffusion est proportionnelle à $1/\lambda^4$. Cependant, les lasers pulsés permettent de mesurer les régimes transitoires en effectuant une série de mesures distinctes et rapprochées.

2.4.4 Séparation des rayonnements et détection :

Les nombreuses avancées technologiques des dernières années ont permis d'ouvrir de nouvelles potentialités pour la spectroscopie Raman. Par exemple, l'introduction des filtres Notch holographiques met à profit la diffraction par un hologramme de grande épaisseur pour extraire d'un rayonnement polychromatique incident une bande spectrale très étroite avec un taux de réjection très élevé pour la raie Rayleigh. En spectroscopie Raman, ces éléments servent à filtrer le signal diffusé provenant de l'optique de collection avant qu'il ne soit injecté dans les spectromètres.

Un monochromateur est un dispositif utilisé en optique pour sélectionner une gamme la plus étroite possible de longueurs d'onde à partir d'un faisceau lumineux de gamme de longueurs d'ondes plus large. Le monochromateur du spectromètre est composé d'un réseau, qui est un ensemble de stries gravées parallèles (1800 ou traits/mm dans le cas d'ARAMIS). Le réseau disperse la lumière grâce à des interférences constructives et destructives. On peut travailler dans un domaine de fréquences allant de 1000 à 50 cm^{-1} avec une résolution moyenne d'environ 1 cm^{-1} .

Les qualités d'un monochromateur s'établissent suivant trois critères, dont le pouvoir séparateur qui est d'au moins 0.04 nm, le taux de lumière parasite qui est très faible actuellement, évaluant cette valeur autour de 10^{-13} grâce à l'excellente qualité de gravure des réseaux obtenus par le procédé holographique, et enfin, en ce qui concerne l'acquisition, les images sont de bonne qualité sur la génération actuelle de microsondes ce qui permet de s'affranchir des bruits additionnels.

Il y a déjà quelques décennies, les instruments étaient basés uniquement sur un triple monochromateur, complexe et délicat à manipuler, et le filtrage utilisant un double monochromateur soustractif. Actuellement, les instruments sont basés sur des monochromateurs à simple étage, équipements intégrés, facile à appréhender, filtrage basé sur coupe bande (filtre Notch) / passe haut (filtre Edge).

A la sortie du monochromateur, il peut y avoir plusieurs méthodes pour recueillir le signal. En général, on dispose d'une détection électronique, l'absorption d'un quantum d'énergie produit une quantité d'énergie électrique par l'intermédiaire d'un transducteur (CDD par exemple). L'analyseur multicanal (CCD) reste le plus souvent utilisé pour son rendement¹⁵ élevé.

On peut analyser plusieurs longueurs d'ondes en même temps, à chaque longueur d'onde correspond un micro-canal. A l'issue des signaux lumineux enregistrés par la CCD, un assemblage direct est effectué en fonction de la longueur d'onde, soit de façon linéaire, soit de façon matricielle (1024 éléments) pour une acquisition vers un ordinateur.

Le procédé utilisé peut être le même que celui des caméras CCD. L'ordinateur permet, entre autre, de coordonner les mesures effectuées entre elles. Le développement récent des caméras CCD à deux dimensions ouvre de nouvelles possibilités, par exemple, le multiplexage spatial et en fréquence ou le multiplexage en temps et en fréquence. L'interface des spectromètres avec les ordinateurs a considérablement amélioré l'acquisition des données : discrimination de la fluorescence, accumulation de spectres, spectres différences [34].

2.5 Elaboration de matériaux :

2.5.1 Synthèse des composés double tungstates :

Nous avons élaboré tous nos composés à partir de produits de base de haute pureté. Ces produits se présentent sous forme de poudres.

Toutes les poudres sont soigneusement manipulées en utilisant des gants, des masques ainsi que des lunettes de protection afin d'éviter une quelconque contamination par inhalation ou par contact.

Il faut bien sur éviter de remettre de la poudre en excès dans les boitiers, après les pesées, pour éviter toute contamination et perdre ainsi le degré de pureté d'origine du produit. Les instruments de pesées tels que spatules, pinceaux et support de pesées sont systématiquement nettoyés ou bien changés après chaque manipulation d'un produit.

2.5.2 Procédé de la synthèse :

Les synthèses ont toutes été réalisées dans des fours à résistance tubulaires. Les fours sont munis de régulateurs, permettant de programmer une séquence de chauffe adaptée. Les pesées sont effectuées sur une balance Sartorius de précision 0.1 mg ; la pesée est réalisée à l'aide de feuilles 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.

L'agate est une pierre fine, c'est un dioxyde de silicium. Les agates sont une variété de quartz microcristallin caractérisé par sa finesse de grain et de la luminosité de la couleur. En raison de sa dureté et sa capacité à résister aux acides, l'agate est utilisée pour fabriquer des mortiers et des pilons pour broyer et mélanger les produits chimiques.

Le mortiers et pilon en agate est parfaitement adapté 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.

Nous avons utilisé des nacelles en alumine, que nous avons taillées à partir de chutes de tubes de la même matière. Les nacelles sont tarées à vide puis pesées 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 nacelles 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.

Synthétiser des poudres est une étape essentielle pour le passage à la cristallogénèse de cristaux de point de vue fondamental, expérimental et coût. Le protocole de la synthèse :

- Choisir les paramètres de travail : vitesse de la pente de chauffage, température du palier, durée du palier.
- Choix de la nature des creusets pour éviter les réactions avec la charge à synthétiser.
- Trouver les conditions optimales, pour réaliser la réaction à l'état solide, permettant d'obtenir un produit, une poudre, pour pouvoir par la suite en tirer un cristal.

En effet, la maîtrise de l'opération de synthèse de poudre est une étape essentielle dans la cristallogénèse des matériaux.

2.5.3 Matériel utilisé :

Pour réaliser la synthèse, nous avons utilisé une balance de bonne précision pour faire les pesées, un mortier, des nacelles en alumine et un four, afin de faire le traitement thermique et d'obtenir la poudre désirée.

2.5.3.1 Four tubulaire :

Le four utilisé est un four tubulaire de type FRH-40/250/1500 à une zone horizontale, construit par Linn High Therm GmbH. La température maximale que le four peut atteindre est de 1500°C. Un affichage et une commande nous permettent de choisir la rampe de chauffage de 0°C à 9999°C/mn.

2.5.3.2 Nacelles, mortier :

Les nacelles utilisées sont en alumine. Notre contrainte dans le choix des dimensions des nacelles est limitée par le diamètre du corps du four. Les creusets utilisés dans ce type de synthèse doivent être en platine pour éviter toute attaque

par les produits de ses parois. Cependant les diffractogrammes des poudres ont montrés que la bonne phase a été obtenue.

Le choix du mortier, pour la préparation de la poudre est très important. En effet un mortier doit être fabriqué par de bons matériaux, car l'ensemble mortier-pilon doit être assez dur pour écraser les poudres, et être cohésif, de sorte que le petit peu du mortier ou du pilon n'entre pas mélangé avec les poudres écrasées. Donc dans la fabrication de mortiers, nous choisissons des matériaux doux et non poreux qui n'absorbent pas ou n'emprisonnent la poudre à broyer.

2.5.3.3 Balance :

Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type de Sartorius Basic à 4 décimales pour les pesées.

2.5.4 Produits chimiques utilisés :

Les produits de base utilisés, tableau 1, sont des oxydes de métaux, sous forme de poudres de pureté acceptable. Ces composés inorganiques sont mélangés dans des rapports stœchiométriques, selon l'équation :



Les produits chimiques utilisés pour nos différentes synthèses, sont représentés, dans le tableau 2.3

Désignation	Formule	Marque	Pureté %
Tungstène (VI)	WO ₃	ALDRICH	99+
Lutetium (III) oxide	Lu ₂ O ₃	Fluka AG	99.999
Europium (III) oxide	Eu ₂ O ₃	Fluka AG	>99.99

Tableau 2.3 : Produits utilisés au laboratoire.

2.5.5 Réalisation de la synthèse :

Le travail commence par une pesée précise à quatre décimales. Une attention particulière devra être portée à cette opération pour d'une part ne pas contaminer les produits et d'autre part respecter la précision de la mesure.

Le mélange ainsi réalisé est mis dans un mortier puis broyé finement. Le broyage des poudres conduit à la formation d'une solution solide, que nous versons dans une nacelle. Après chaque étape nous pesons le contenu de la nacelle ou la nacelle tarée. La nacelle est placée dans le four.

2.5.6 Calcul des masses des produits :

Pour calculer les masses de produits de base pour la synthèse nous avons utilisé le logiciel Excell. A partir de l'équation (1) nous calculons la masse de produit final à synthétiser. Pour une masse de 1.5 g de produit Lu_2WO_6 en poudre, nous calculons sa masse molaire puis par une règle de trois nous calculons les masses des poudres de Lu_2O_3 , de WO_3 et de Eu_2O_3 . Après cette opération, le mélange ainsi réalisé, est mis dans un mortier puis broyé finement.

Les poudres Lu_2CO_3 , Eu_2O_3 et WO_3 sont pesées dans les rapports stœchiométriques, suivant le tableau 2.4 ci-dessous :

Composé	Lu_2WO_6 (g)	Lu_2WO_6 0.1% (g)	Lu_2WO_6 0.5% (g)	Lu_2WO_6 1% (g)	Lu_2WO_6 3% (g)	Lu_2WO_6 5% (g)
Lu_2O_3	1.264	0.947	0.943	0.939	0.921	0.904
WO_3	0.736	0.552	0.552	.553	0.553	0554
Eu_2O_3	-	0.01	0.006	0.008	0.025	0.042

Tableau 2.4 : Quantité de poudre de base pour 1.5g de composé dopé Eu^{3+} ,
2g pour Lu_2WO_6 .

Les poudres sont ensuite broyées dans un mortier en agate puis placées dans un creuset en platine. 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.

2.5.7 Réglage du four :

Le réglage débute par la fixation de la température de commande, le palier au bout duquel la solution solide réagira. Nous devons chauffer progressivement en évitant de calciner la poudre. Pour cela nous avons opté pour une pente de chauffage lent de 120°C/heure, ce qui équivaut à 2°/mn. La valeur de la température du palier, qui dure plus d'une dizaine d'heures est fixée selon le matériau à synthétiser.

Le profil de température est un graphique qui correspond à la durée de passage au four du composé à synthétiser en fonction des différentes étapes de chauffage. Un chauffage progressif de la température ambiante à la température de commande voulue, que nous maintenons durant plusieurs heures. A la fin du palier, nous procédons à un refroidissement progressif. En fait nous éteignons le four et laissons refroidir par inertie, car le four ne possède qu'une seule commande de température.

Conclusion :

L'étape suivante consiste à passer les composés obtenus sous diffraction X, de traiter les données avec X'pert High Score, DICVOL06, et FULLPROF. Nous allons aussi exploiter le spectre Raman de composé.

CHAPITRE 3

3. PROPRIETE STRUCTURALES ET OPTIQUE DES COMPOSES

3.1. Introduction :

Ce chapitre, on présentera les résultats de notre étude structurale sur l'échantillon Lu_2WO_6 dopé à l'euporium (Eu^{3+}) en incluant les différentes discussions correspondantes.

3.2. Diffraction par les rayons X :

3.2.1. Enregistrement les spectres DRX :

Les spectres de diffraction $I(2\theta)$ ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de marque BRUKER D2 Phaser, du département de chimie de l'Université de Blida, opérant dans les conditions de 10 mA, 30 kV et comprenant un ensemble divisé en trois parties essentielles :

- Un tube de rayons X avec anticathode de cuivre de longueurs d'ondes des raies : $\lambda_{\alpha 1\text{cu}}=1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{\alpha 2\text{cu}}=1.54439 \text{ \AA}$.
- Un goniomètre avec détecteur à rayons X, qui permet de mesurer les angles et l'intensité des plans réticulaires diffractés ;
- Une plage de mesure électronique traitant le signal obtenu au niveau du détecteur.

Les diagrammes de diffraction de rayons X de poudre de Lu_2WO_6 obtenus ont été enregistrés dans un domaine angulaire 2θ : $[15.001^\circ - 61^\circ]$ avec un pas de :

- 0.0629 pour Lu_2WO_6 non dopé ;
- 0.0649 pour Lu_2WO_6 dopé Eu^{3+} .

La diffraction des rayons X a donné les spectres de la figure 3.1, pour le composé non dopé, et la figure 3.2 pour les composés dopés aux concentrations : 0.1%, 0.5%, 1%, 3% et 5%.

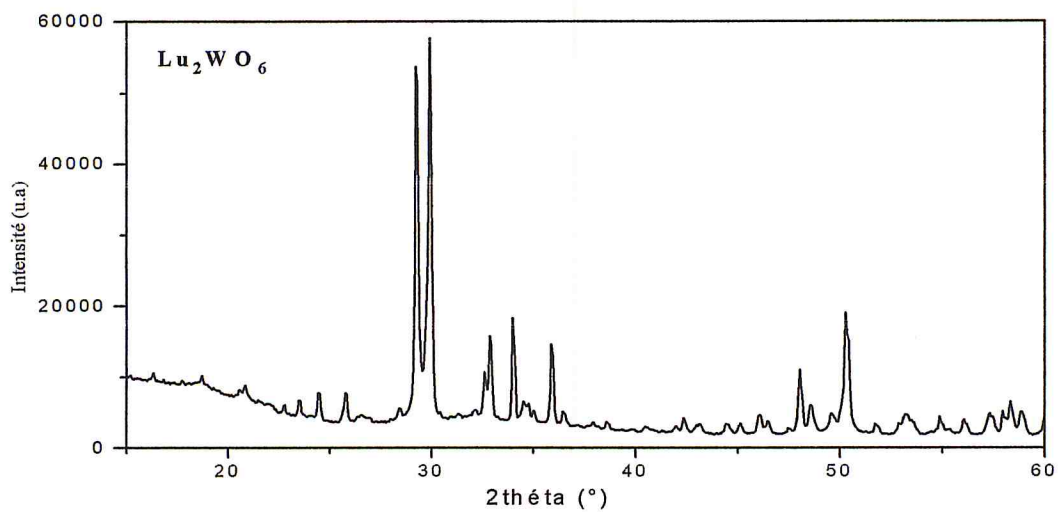


Figure 3.1 : Diagramme de DRX de composé Lu_2WO_6 .

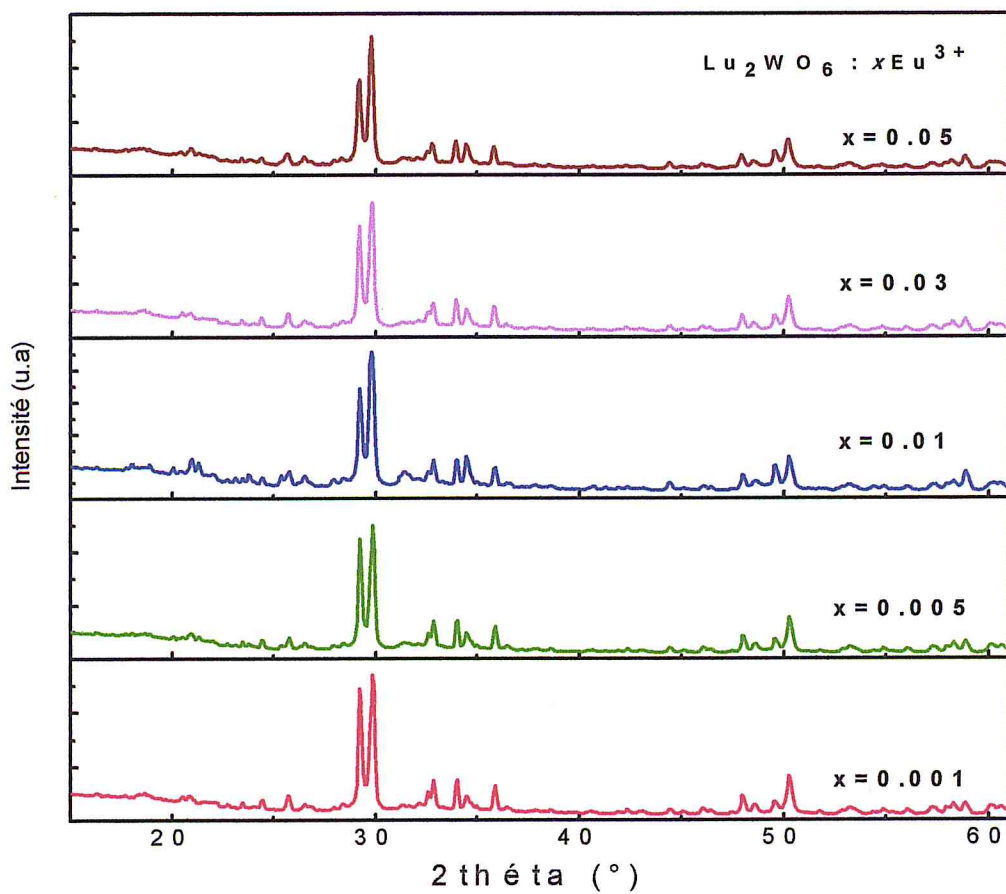


Figure 3.2 : Diagramme de DRX des composés $\text{Lu}_{2-x}\text{Eu}_x\text{WO}_6$
($x = 0,001 ; 0,005 ; 0,01 ; 0,03 ; 0,05$).

3.2.2. Analyse les spectres DRX :

La première étape de notre travail a consisté à faire la comparaison du diffractogramme obtenu pour les matériaux synthétisés avec ceux de la banque de données PDF-2 en utilisant le logiciel X'pert High Score ceci pour identification de phases, afin de rechercher s'il existe un isotype (même diffractogramme des rayons X, donc même structure) et surtout d'identifier la ou (les) phase(s) présentes. La seconde étape consiste à indexer le diagramme de poudre par le programme DICVOL06. Puis effectuer un affinement de la structure avec le logiciel FULLPROF [28].

L'identification de phase permet de justifier le diffractogramme par la présence de deux composés : Lu_2WO_6 (produit recherché) et en minorité une autre composé inconnue apparait dans tous les échantillons. Ces raies sont représentées par le symbole * dans les figures de 3.3 à 3.7.

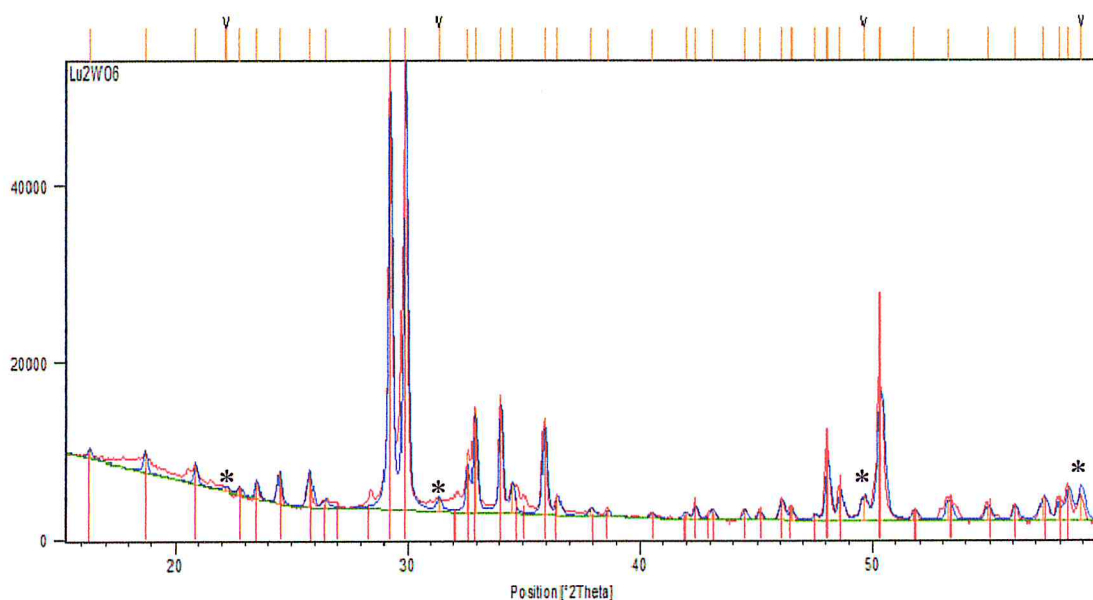


Figure 3.3 : Identification de composé Lu_2WO_6 à l'aide de la base de données PDF-2.

De la figure 3.3 à la figure 3.7 des pics sont repérés par des étoiles (*) qui correspondent à une phase autre que celle du Lu_2WO_6 car n'existant pas dans la fiche ICDD N° 00-0231211.

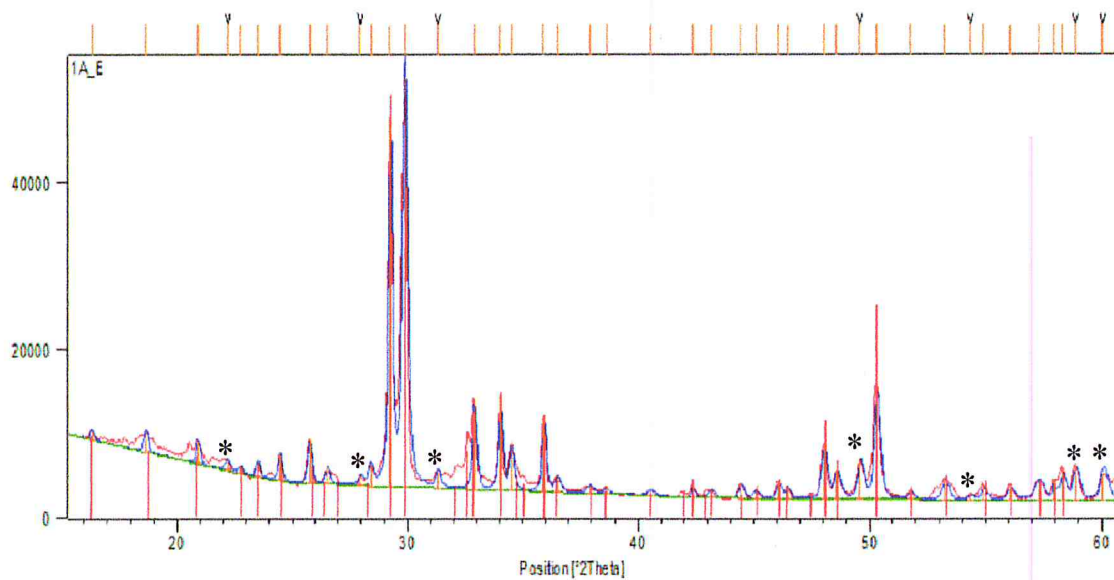


Figure 3.4 : Identification de composé Lu_2WO_6 : 0.1% Eu^{3+} à l'aide de la base de données PDF-2.

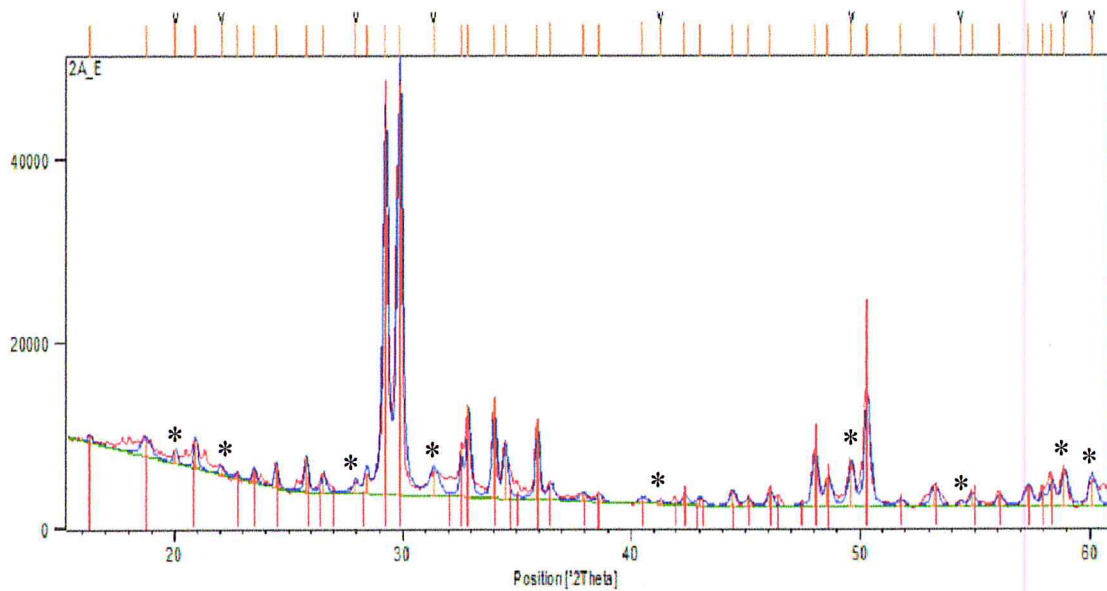


Figure 3.5 : Identification de composé Lu_2WO_6 : 0.5% Eu^{3+} à l'aide de la base de données PDF-2.

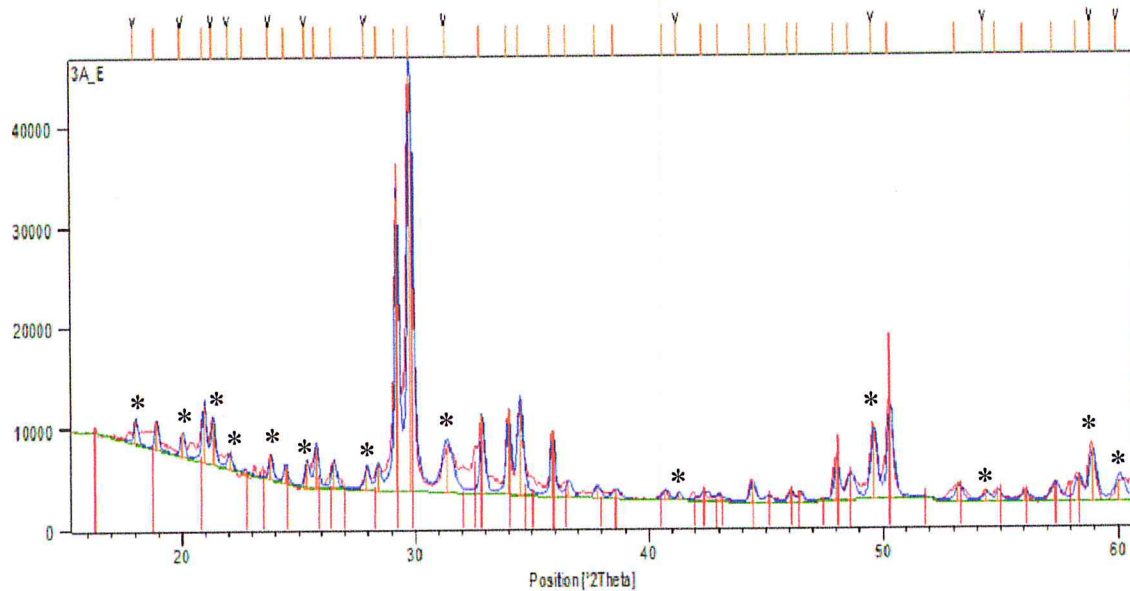


Figure 3.6: Identification de composé Lu_2WO_6 : 1% Eu^{3+}
à l'aide de la base de données PDF-2.

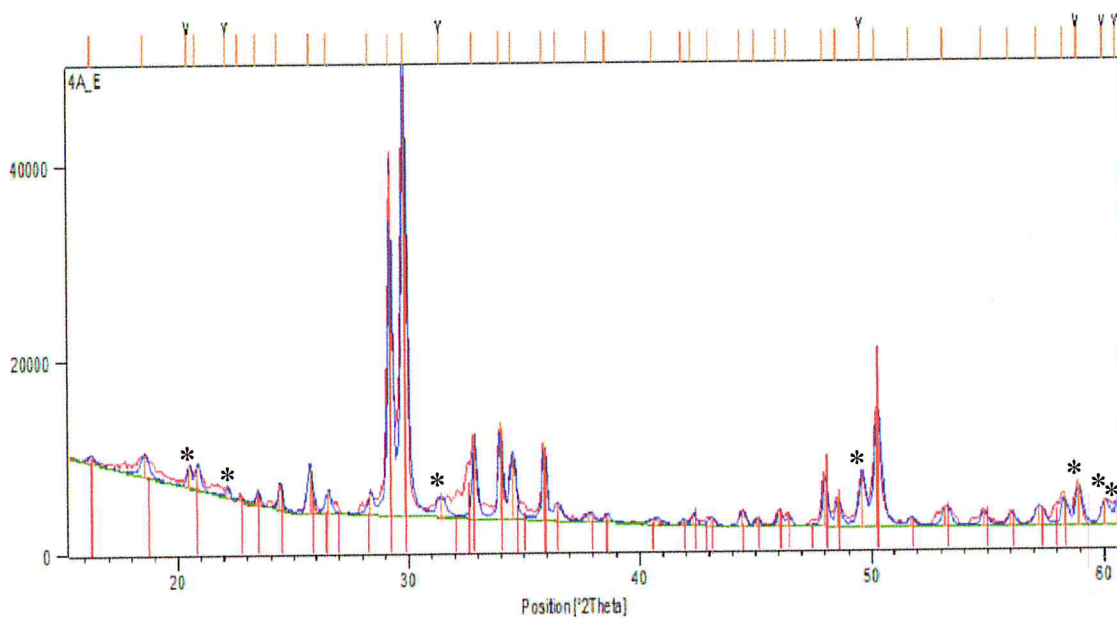


Figure 3.7 : Identification de composé Lu_2WO_6 : 3% Eu^{3+}
à l'aide de la base de données PDF-2.

La fiche PDF « Powder Diffraction File » n° 00–023–1211 établie pour le composé Lu_2WO_6 et qui nous a servi à comparer le diffractogramme obtenu avec la référence :

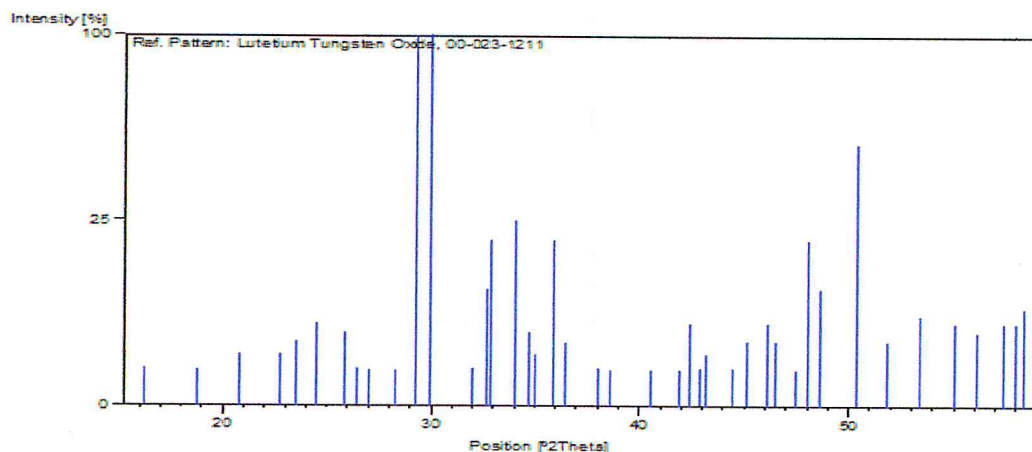


Figure 3.8: Diffractogramme des rayons X simplifié fourni par la fiche 00-023-1211 du composé Lu_2WO_6 .

A partir de ces résultats nous pouvons dire que Lu_2WO_6 cristallise suivant une structure monoclinique et de paramètres données par le tableau 3.1 :

groupe d'espace	P21/m (11)
a (Å)	10,9
b (Å)	15,79
c (Å)	10,00
β (°)	91,87
V (10^6 pm^3)	1720,19

Tableau 3.1 : Données cristallographiques de la fiche PDF-2 N° 00-023-1211.

Par comparaison avec la fiche PDF-2, n° 00–023–1489 correspondant à l'isotype Y_2WO_6 du Lu_2WO_6 nous retrouvons, les données cristallographiques, reportée sur le tableau 3.2.

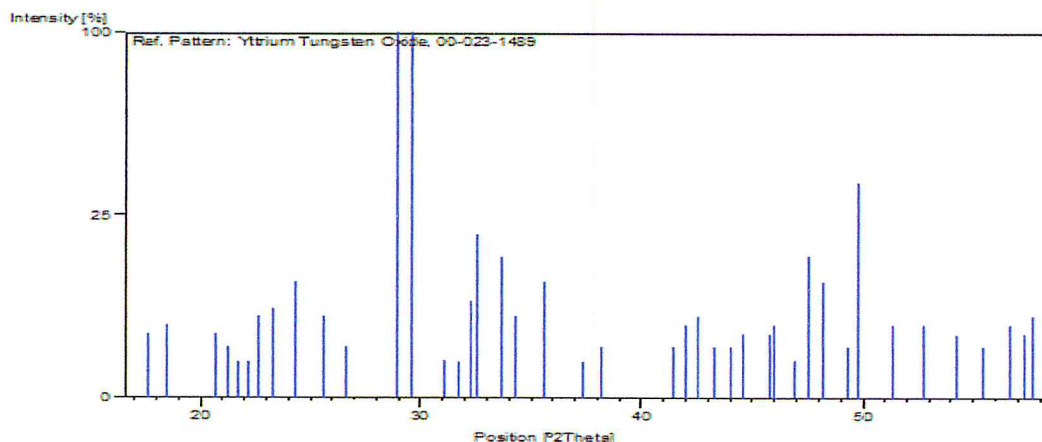


Figure 3.9: Diffractogramme des rayons X simplifié fourni par la fiche 00-023-1489 du composé Y_2WO_6 .

Avec les paramètres cristallographiques suivants :

groupe d'espace	P21/m (11)
a (Å)	11,01
b (Å)	15,96
c (Å)	10,08
β (°)	91,77
V (10^6 pm ³)	1770,41

Tableau 3.2 : Données cristallographiques de la fiche PDF-2 N° 00-023-1489.

Les travaux réalisés sur le composé Y_2WO_6 , isotype du Lu_2WO_6 nous indiquent que la synthèse à la température au-dessous de 1300 °C a provoqué la formation de tri-tungstate $Y_2(WO_4)_3$ comme deuxième phase [36, 37, 38]. Pour cela nous supposons que la deuxième phase qui apparaît est celle de tri-tungstate de Lutétium de formule $Lu_2(WO_4)_3$ (isotype de $Sc_2(WO_4)_3$ et même diffractogramme avec $Y_2(WO_4)_3$). Alors les pics correspondant aux étoiles (*) sont attribués à la phase $Lu_2(WO_4)_3$.

Dans le laboratoire LASICOM, nous avons synthétisé nos matériaux à 900 °C. Pour vérifier cette supposition nous identifions les diffractogramme de Lu_2WO_6 non

dopé et dopé avec les deux fiches : fiche n° 00-023-1211 du Lu_2WO_6 et fiche n° 00-053-0216 du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$. Cette étape est illustrée dans les figures 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, et 3.14.

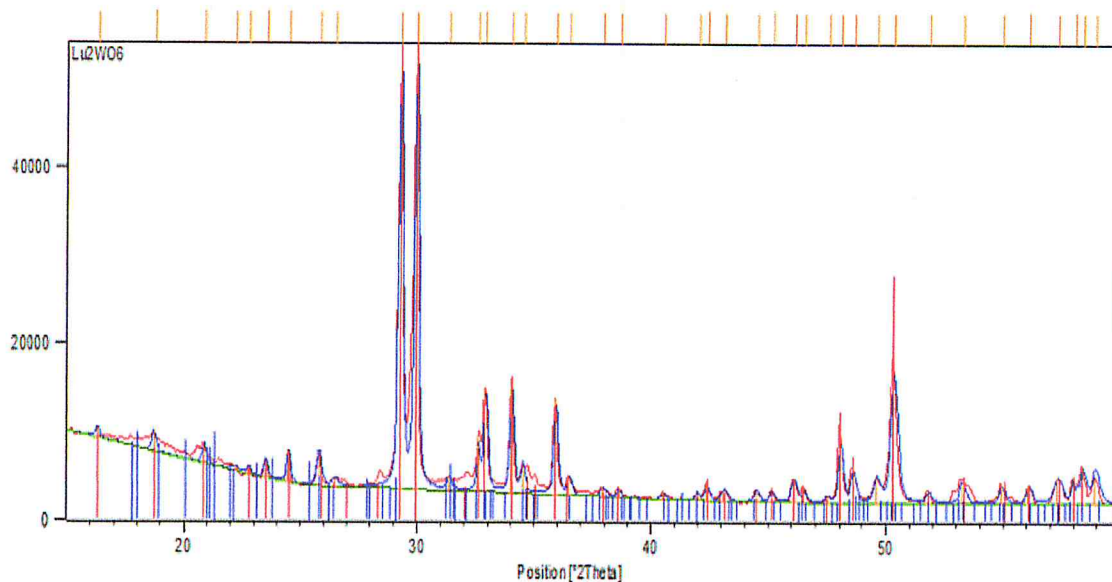


Figure 3.10 : Identification du diffractogramme expérimental de Lu_2WO_6 avec les fiches PDF-2 du Lu_2WO_6 (pics en rouge) et $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ (pics en bleu).

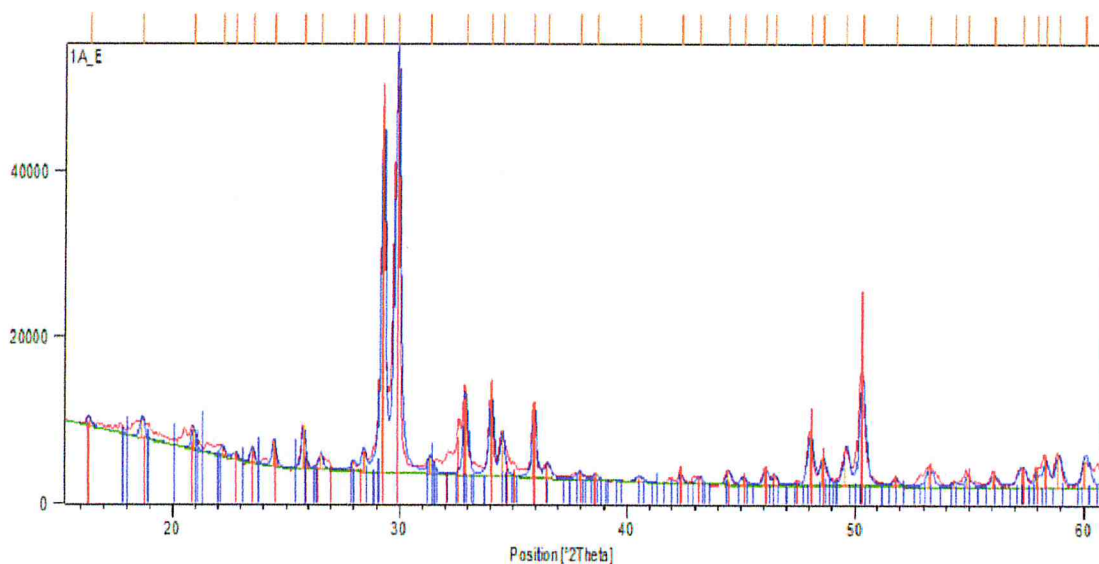


Figure 3.11 : Identification du diffractogramme expérimental de $\text{Lu}_2\text{WO}_6:0.1\%\text{Eu}^{3+}$ avec les fiches PDF-2 du Lu_2WO_6 (pics en rouge) et $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ (pics en bleu).

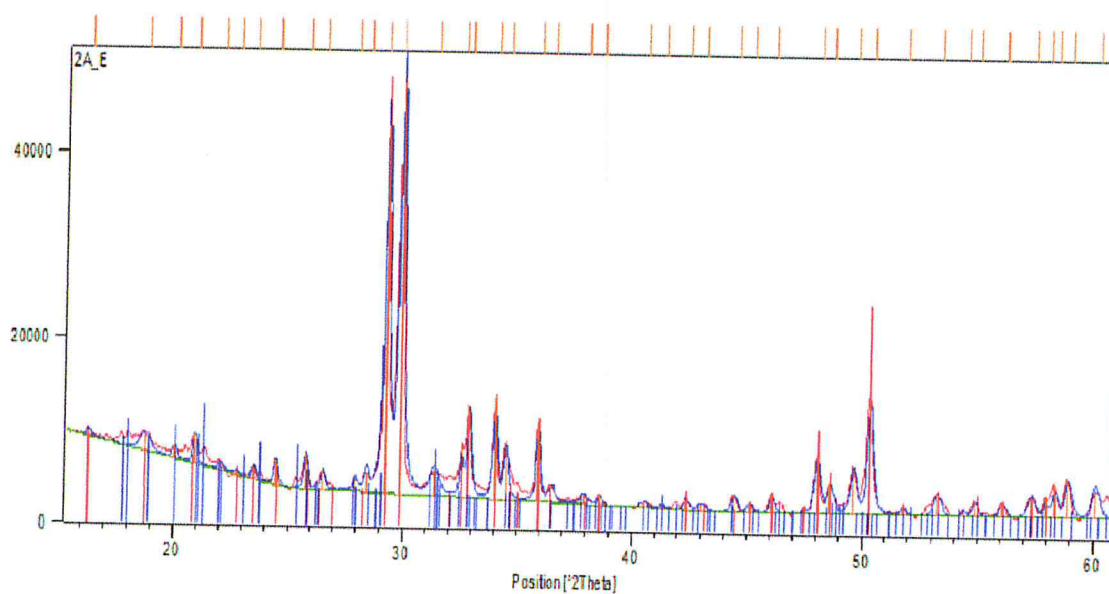


Figure 3.12 : Identification de diffractogramme expérimental de Lu_2WO_6 : 0.5% Eu^{3+} avec les fiches PDF-2 du Lu_2WO_6 (pics en rouge) et $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ (pics en bleu).

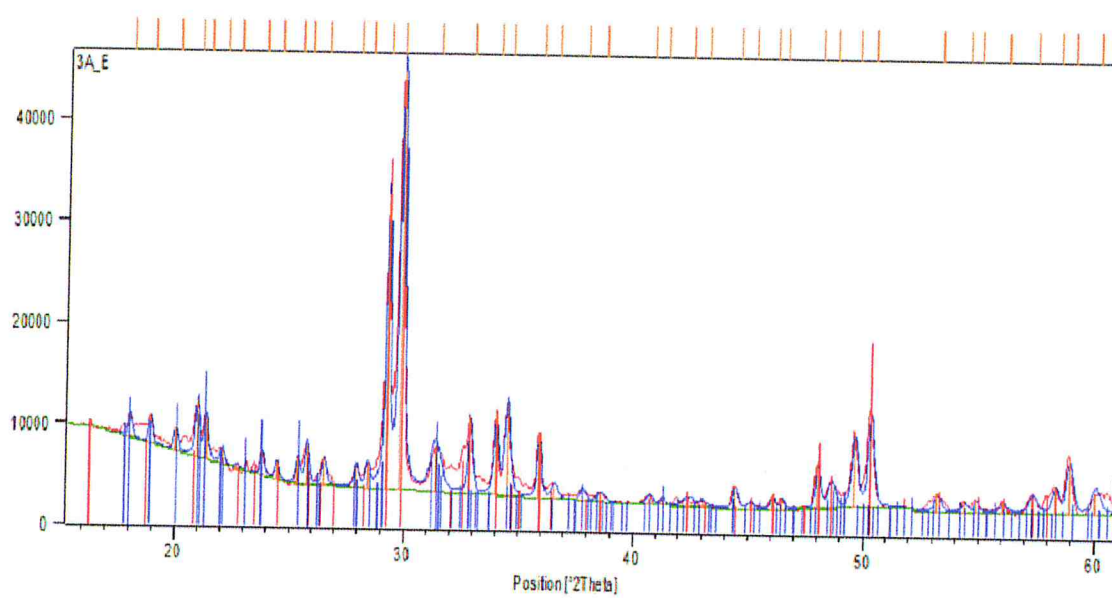


Figure 3.13 : L'identification de diffractogramme expérimental de Lu_2WO_6 : 1% Eu^{3+} avec les fiches PDF-2 du Lu_2WO_6 (pics en rouge) et $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ (pics en bleu).

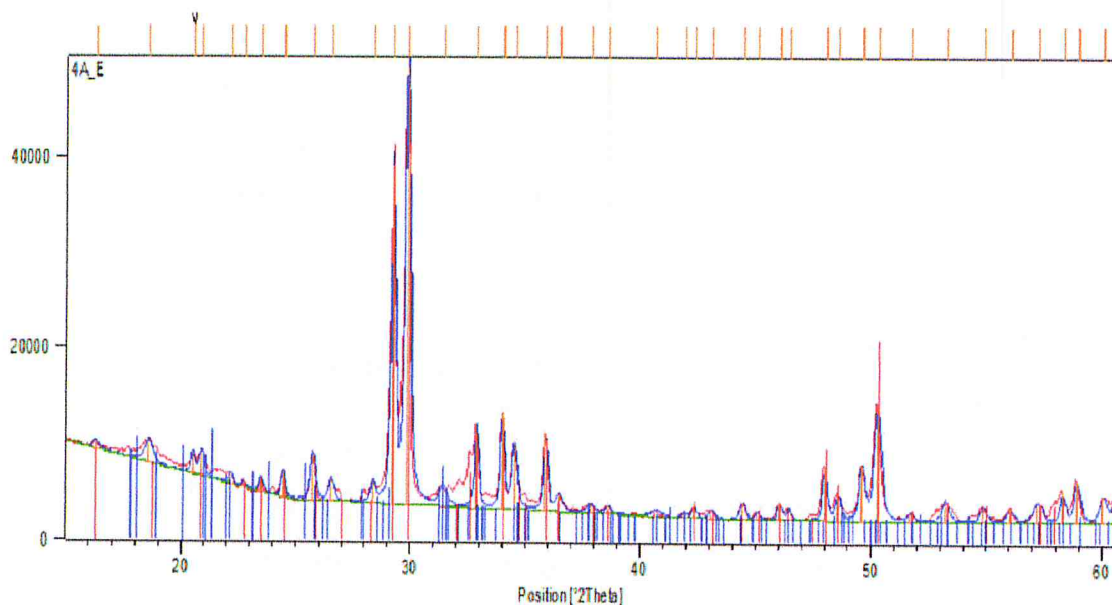


Figure 3.14 : L'identification de diffractogramme expérimental de $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 3\% \text{Eu}^{3+}$ avec les fiches PDF-2 du Lu_2WO_6 (pics en rouge) et $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ (pics en bleu).

A partir des figures de 3.10 à 3.14, ci-dessus, nous pouvons voir que l'identification des diagrammes du Lu_2WO_6 non dopé et dopé avec les fiches PDF-2 :

- Fiche n° 00-023-1211 du Lu_2WO_6 ;
- Fiche n° 00-053-0216 du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$.

Les raies indiquées par le symbole (*), n'apparaissent plus comme excédentaires, mais appartiennent au tri-tungstate de Lutétium $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$. A l'exception du Lu_2WO_6 dopé 3% Eu^{3+} on n'arrive pas à identifier la raie à $2\theta = 20,49^\circ$ car n'appartenant ni à :

- $\text{WO}_{2.92}$: 00-030-1387 ;
- Lu_2O_3 : 00-012-0728 ;
- $\text{Lu}_6\text{WO}_{12}$: 00-019-0746 ;
- Eu_2WO_6 : 00-023-1071.

N	Valeurs observées		Valeurs de la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$	
	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	d_{hkl} (Å)
1	20.0379	4.43135	20.065	4.42176
2	22.0648	4.02864	22.138	4.01217
3	27.9324	3.19428	27.97	3.18743
4	31.3749	2.85121	31.417	2.84513
5	41.2945	2.18635	41.325	2.183
6	49.589	1.83834	49.775	1.8304
7	54.3759	1.68728	54.456	1.6836
8	58.8907	1.56824	58.644	1.57295
9	60.0806	1.53872	59.947	1.54184

Tableau 3.5 : Valeurs observées de 2θ et d_{hkl} comparées avec la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ pour le composé $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 0.5\%\text{Eu}^{3+}$.

N	Valeurs observées		Valeurs de la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$	
	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	d_{hkl} (Å)
1	18.034	4.91897	18.032	4.91544
2	20.0342	4.43214	20.064	4.42176
3	21.3444	4.16295	21.314	4.16538
4	22.0515	4.03103	22.005	4.03612
5	23.8156	3.7363	23.801	3.73546
6	25.3648	3.5115	25.392	3.5049
7	27.929	3.19466	27.97	3.18743
8	31.3714	2.85152	31.417	2.84513
9	41.2848	2.15684	41.325	2.183
10	49.5916	1.83825	49.775	1.8304
11	54.3841	1.68705	54.456	1.6836
12	58.9111	1.56775	58.644	1.57295
13	60.0594	1.53922	59.947	1.54184

Tableau 3.6 : Valeurs observées de 2θ et d_{hkl} comparées avec la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ pour le composé $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 1\%\text{Eu}^{3+}$.

N	Valeurs observées		Valeurs de la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$	
	2θ (°)	d_{hkl} (Å)	2θ (°)	d_{hkl} (Å)
1	20.4897	4.33463	-	-
2	22.1508	4.0132	22.138	4.01217
3	31.4048	2.84856	31.417	2.84513
4	49.5853	1.83847	49.775	1.8304
5	58.9024	1.56796	58.644	1.57295
6	60.0453	1.54082	59.947	1.54184
7	60.6022	1.52672	60.634	1.526

Tableau 3.7 : Valeurs observées de 2θ et d_{hkl} comparées avec la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ pour le composé $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 3\%\text{Eu}^{3+}$.

Dans des tableaux précédents on observe que les valeurs de 2θ et d_{hkl} observées sont approchées avec ceux de la fiche du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$.

A partir des résultats précédents on peut confirmer que la phase inconnue est le tri-tungstate de Lutétium de formule $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$.

3.3. Indexation du diagramme de poudre :

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin, pour cela on utilise le programme d'indexation : DICVOL06 cette version est intégrée dans le logiciel FULLPROF.

Lors de l'indexation avec le programme DICVOL06, les 20 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de 0.03° (2θ) est imposée, sont considérées.

L'indexation des raies des diagrammes de poudre des composés Lu_2WO_6 non dopé et Lu_2WO_6 dopé Eu^{3+} réalisée à l'aide du programme DICVOL06 a conduit pour tous les échantillons à une solution monoclinique de groupe d'espace $P2/m$, avec les paramètres classées dans le tableau ci-dessous.

	Lu ₂ WO ₆ : 0 %	Lu ₂ WO ₆ : 0.1 %	Lu ₂ WO ₆ : 0.5 %	Lu ₂ WO ₆ : 1 %	Lu ₂ WO ₆ : 3 %	Lu ₂ WO ₆ : 5 %
a (Å)	14.91	22.13	14.1	23.8	21.3	14.98
b (Å)	5.26	4.63	6.39	4.3	5.96	11.77
c (Å)	11.81	13.28	12.25	21.13	18.5	12.88
β (°)	113.00	96.7	92.36	99.36	120.1	92.74
V(Å ³)	855.62	1351.7	1102.78	2138.2	2030.41	2268.71

Tableau 3.8 : les paramètres calculés par le programme DICVOL06 pour Lu₂WO₆ pur et Lu₂WO₆ dopé Eu³⁺.

A partir de ces résultats on remarque que le programme nous donne des paramètres différents d'un échantillon à l'autre, ils n'a aucune ressemblance avec celle fourni par la fiche PDF-2 n° 00-023-1211 (a = 10.9 Å ; b = 15.79 Å ; c = 10.00 Å ; β = 91.87°). Ces solutions possibles et seront alors affinées pour vérifier leur validité.

Les résultats de l'indexation des 20 premières raies des diagrammes de poudre pour tous les échantillons, ainsi les facteurs de mérites sont rassemblés dans les tableaux : 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13, et 3.14.

N	DOBS	DCAL	HKL	2 θ OBS	2 θ CAL	$\Delta 2\theta$
1	4.74523	4.74431	0 1 1	18.684	18.688	-0.004
2	4.26492	4.26603	1 1 1	20.811	20.805	0.005
3	3.904	3.9075	1 0 -3	22.759	22.739	0.021
4	3.77949	3.78623	0 1 2	23.52	23.477	0.042
5	3.63509	3.63021	0 0 3	24.468	24.502	-0.033
6	3.4528	3.45767	3 1 0	25.782	25.745	0.037
7	3.13479	3.13730	1 1 -3	28.45	28.426	0.023
8	3.04992	3.04604	3 1 1	29.259	29.297	-0.038
9	2.98474	2.98821	0 1 3	29.912	29.877	0.036
10	2.72138	2.72151	0 0 4	32.885	32.884	0.002
11	2.63227	2.63249	0 2 0	34.032	34.029	0.003
12	2.59139	2.59225	3 1 2	34.585	34.574	0.012
13	2.49791	2.49805	4 0 2	35.923	35.921	0.002
14	2.45952	2.45813	2 2 0	36.503	36.525	-0.021
15	2.32856	2.32866	2 2 1	38.635	38.634	0.002
16	2.13087	2.13028	0 2 3	42.384	42.396	-0.012
17	2.09742	2.0972	4 1 -5	43.094	43.098	-0.005
18	2.03484	2.03551	1 2 3	44.488	44.473	0.015
19	2.00711	2.00713	7 0 -4	45.137	45.136	0.000
20	1.96779	1.96692	4 2 1	46.09	46.112	-0.022
M (20)			10.5			
F (20)			12.0			

Tableau 3.9 : Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu₂WO₆ non dopé.

N	DOBS	DCAL	HKL	2 θ OBS	2 θ CAL	$\Delta 2\theta$
1	4.31738	4.31018	1 1 -1	20.555	20.59	-0.035
2	4.25281	4.24713	1 1 1	20.871	20.899	-0.028
3	4.02788	4.02601	5 0 1	22.051	22.061	-0.01
4	3.9076	3.90837	3 1 0	22.738	22.734	0.005
5	3.78269	3.78462	0 1 2	23.5	23.487	0.012
6	3.63727	3.64252	4 0 -3	24.453	24.418	0.036
7	3.54802	3.45773	3 1 -2	25.742	25.744	-0.002
8	3.3531	3.35307	4 1 1	26.562	26.562	0.000
9	3.1355	3.13453	7 0 -1	28.443	28.452	-0.009
10	3.05079	3.0517	6 0 2	29.25	29.241	0.009
11	2.98986	2.99226	2 1 3	29.86	29.835	0.025
12	2.77797	2.77703	5 1 2	32.197	32.208	-0.011
13	2.72437	2.72407	6 1 -2	32.848	32.852	-0.004
14	2.63401	2.63644	0 0 5	34.009	33.976	0.032
15	2.59602	2.59526	7 1 -1	34.522	34.532	-0.01
16	2.49941	2.49845	2 0 5	35.901	35.915	-0.014
17	2.46074	2.46054	8 0 -3	36.485	36.488	-0.003
18	2.1319	2.13183	4 2 0	42.363	42.364	-0.002
19	2.03682	2.03704	6 1 -5	44.443	44.438	0.005
20	2.00893	2.0092	11 0 -1	45.094	45.087	0.006
M (20)			12.7			
F (20)			14.7			

Tableau 3.10 : Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu_2WO_6 dopé 0.1% Eu^{3+} .

N	DOBS	DCAL	HKL	2 θ OBS	2 θ CAL	$\Delta 2\theta$
1	4.24371	4.23832	1 1 -2	20.916	20.943	-0.027
2	4.1685	4.167	1 1 2	21.298	21.306	-0.008
3	3.78423	3.78264	2 1 -2	23.49	23.5	-0.01
4	3.63807	3.64108	3 0 2	24.448	24.427	0.021
5	3.54593	3.4587	2 0 3	25.758	25.737	0.021
6	3.35741	3.3586	1 1 -3	26.527	26.518	0.01
7	3.18722	3.18671	0 2 0	27.972	27.976	-0.005
8	3.13528	3.13609	3 0 -3	28.445	28.437	0.007
9	3.0516	3.05265	0 0 4	29.242	29.232	0.01
10	2.99096	2.99091	4 0 2	29.849	29.849	0.000
11	2.84332	2.84334	2 0 -4	31.438	31.437	0.000
12	2.72482	2.72181	1 1 -4	32.842	32.88	-0.037
13	2.63437	2.63554	3 2 0	34.004	33.988	0.016
14	2.59697	2.59739	2 1 -4	34.509	34.503	0.006
15	2.49981	2.4988	4 1 -3	35.895	35.91	-0.015
16	2.46112	2.46078	1 2 3	36.479	36.484	-0.005
17	2.3304	2.33062	4 2 -1	38.604	38.6	0.004
18	2.13209	2.13132	3 0 5	42.359	42.375	-0.016
19	2.03706	2.03706	0 0 6	44.437	44.437	0.000
20	2.00858	2.00868	0 3 2	45.102	45.1	0.002
M (20)			10.1			
F (20)			11.8			

Tableau 3.11 : Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu_2WO_6 dopé 0.5% Eu^{3+} .

N	DOBS	DCAL	HKL	2 θ OBS	2 θ CAL	$\Delta 2\theta$
1	4.9166	4.91709	1 0 4	18.028	18.026	0.002
2	4.69827	4.70174	3 0 -4	18.873	18.859	0.014
3	4.42612	4.42607	5 0 1	20.045	20.045	0.000
4	4.2338	4.23462	1 1 0	20.966	20.962	0.004
5	4.17124	4.16642	0 0 5	21.284	21.309	-0.025
6	4.04197	4.04191	2 0 1	21.973	21.973	0.000
7	3.84423	3.84165	2 1 -2	23.118	23.134	-0.016
8	3.73535	3.73934	2 0 5	23.802	23.776	0.026
9	3.63925	3.63934	3 1 -2	24.44	24.439	0.001
10	3.45909	3.461	3 1 2	25.734	25.72	0.014
11	3.3843	3.357	1 0 6	26.519	26.531	-0.011
12	3.18932	3.19163	2 0 6	27.953	27.932	0.021
13	3.1334	3.13308	5 1 -2	28.462	28.465	-0.003
14	3.05175	3.05456	7 0 -4	29.241	29.213	0.027
15	2.99491	2.99474	0 1 5	29.808	29.81	-0.002
16	2.8442	2.84381	7 0 3	31.428	31.432	-0.004
17	2.72523	2.72525	1 1 -6	31.837	32.837	0.000
18	2.63477	2.6364	1 0 -8	33.998	33.977	0.022
19	2.59735	2.59729	5 0 6	34.504	34.504	-0.001
20	2.50047	2.50069	9 0 -4	35.885	35.882	0.003
M (20)			10.7			
F (20)			16.9			

Tableau 3.12 : Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu_2WO_6 dopé 1% Eu^{3+} .

N	DOBS	DCAL	HKL	2 θ OBS	2 θ CAL	$\Delta 2\theta$
1	4.77517	4.77576	0 1 2	18.566	18.564	0.002
2	4.32122	4.31961	1 1 2	20.537	20.545	-0.008
3	4.25572	4.2563	4 0 -4	20.856	20.854	0.003
4	3.78805	3.7883	4 1 -3	23.466	23.464	0.002
5	3.64219	3.64182	2 0 -5	24.42	24.422	-0.003
6	3.46107	3.45923	1 0 -5	25.719	25.733	-0.014
7	3.35571	3.35644	5 1 -1	26.541	26.535	0.006
8	3.14077	3.1391	2 0 4	28.394	28.41	-0.015
9	3.05379	3.05359	1 1 4	29.221	29.223	-0.002
10	2.99388	2.99112	1 1 -5	29.819	29.847	-0.028
11	2.72739	2.7261	3 2 -2	32.811	32.827	-0.016
12	2.63645	2.63636	3 2 -3	33.976	33.977	-0.001
13	2.59686	2.59957	0 2 3	34.51	34.473	0.037
14	2.50135	2.50095	2 2 -4	35.872	35.878	-0.006
15	2.46343	2.46448	1 2 -4	36.443	36.427	0.016
16	2.13377	2.13433	0 1 7	42.324	42.312	0.012
17	2.03739	2.0373	4 0 -9	44.43	44.432	-0.002
18	1.96976	1.96969	0 3 1	46.041	46.043	-0.002
19	1.89459	1.89351	2 1 7	47.98	48.009	-0.029
20	1.87369	1.87356	3 3 -3	48.55	48.553	-0.003
M (20)			10.2			
F (20)			11.1			

Tableau 3.13 : Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu_2WO_6 dopé 3% Eu^{3+} .

N	DOBS	DCAL	HKL	2θOBS	2θCAL	Δ2θ
1	4.24192	4.24321	3 1 1	20.925	20.919	0.006
2	3.7923	3.79179	2 2 -2	23.439	23.442	-0.003
3	3.72429	3.72276	4 0 0	23.873	23.883	-0.01
4	3.64498	3.64581	3 1 2	24.401	24.395	0.006
5	3.46822	3.46875	2 1 3	25.665	25.661	0.004
6	3.35905	3.35961	2 3 -1	26.541	26.51	0.004
7	3.18087	3.18039	2 2 -3	28.029	28.033	-0.004
8	3.14489	3.14442	4 2 0	28.356	28.361	-0.004
9	3.05592	3.05579	1 1 -4	29.2	29.201	-0.001
10	2.9966	3.00047	1 1 4	29.791	29.752	0.039
11	2.72961	2.72946	2 4 0	32.783	32.785	-0.002
12	2.63856	2.63814	3 0 4	33.948	33.954	-0.006
13	2.59738	2.59732	2 2 4	34.503	34.504	-0.001
14	2.50322	2.50345	5 0 -3	35.844	35.841	0.003
15	2.03814	2.03818	4 1 5	44.413	44.412	0.001
16	1.97071	1.97251	3 1 -6	46.018	45.974	0.044
17	1.8958	1.8958	0 5 4	47.948	47.948	0.000
18	1.87379	1.87255	0 6 2	48.547	48.581	-0.034
19	1.83667	1.83614	3 2 6	49.593	49.609	-0.015
20	1.81525	1.81532	8 0 -2	50.219	50.217	0.002
M (20)			10.4			
F (20)			10.7			

Tableau 3.14 : Indexation du diagramme de diffraction X du composé Lu_2WO_6 dopé 5% Eu^{3+} .

Les facteurs de mérite M(20) et F(20) sont supérieures à 10, donc on considère la solution comme possible, des valeurs données en sortie par DICVOL06.

L'indexation de d_{hkl} des 20 premières raies pour tous les composés sont représentée dans la figure 3.15 à 3.20.

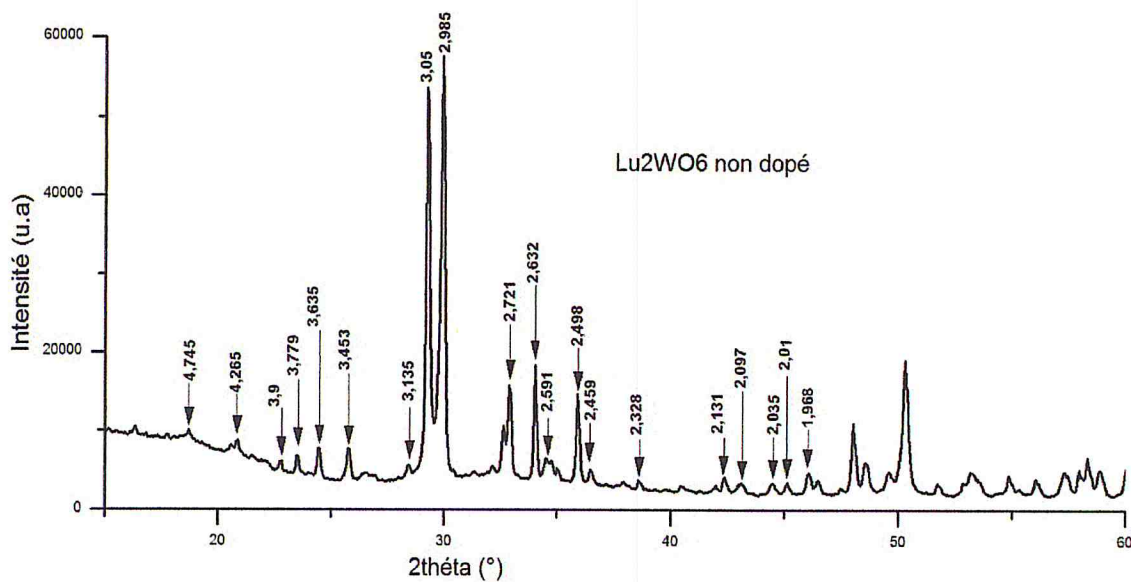


Figure 3.15 : Indexation des 20 premières raies pour le composé Lu₂WO₆ non dopé.

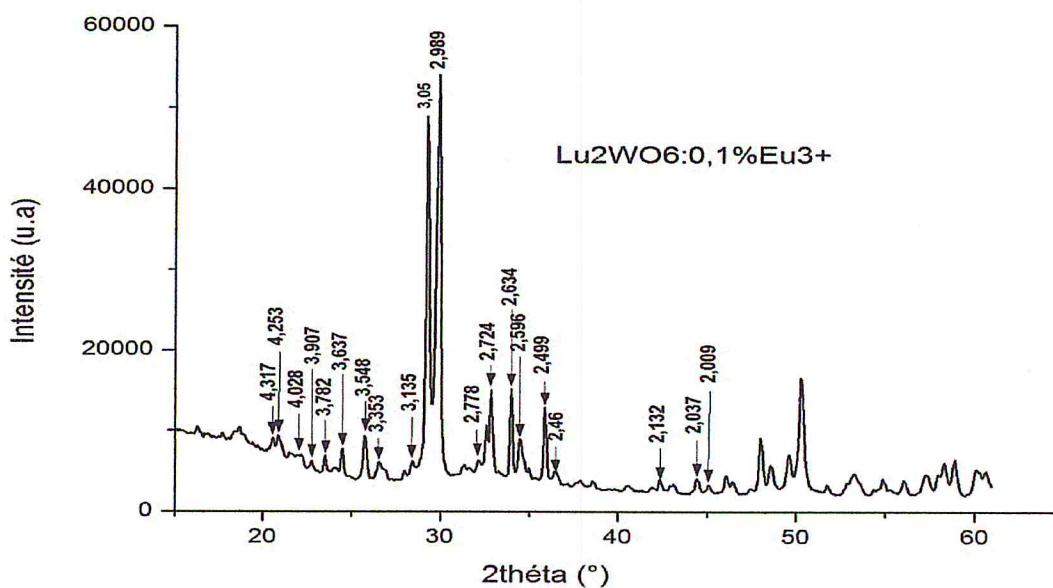


Figure 3.16 : Indexation des 20 premières raies pour le composé Lu₂WO₆ : 0.1% Eu³⁺.

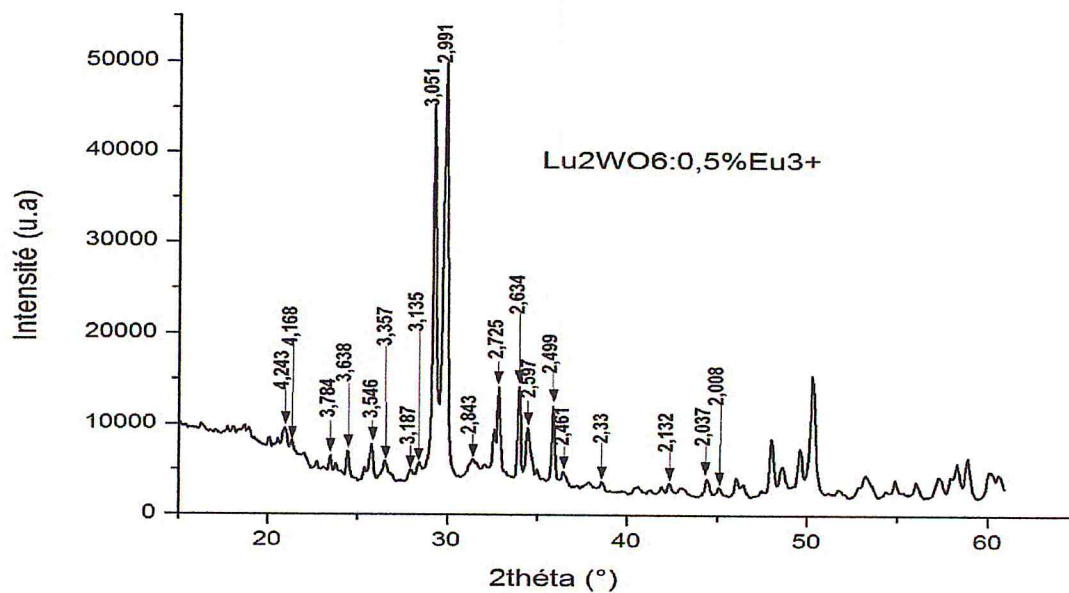


Figure 3.17 : Indexation des 20 premières raies pour le composé $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 0.5\% \text{Eu}^{3+}$.

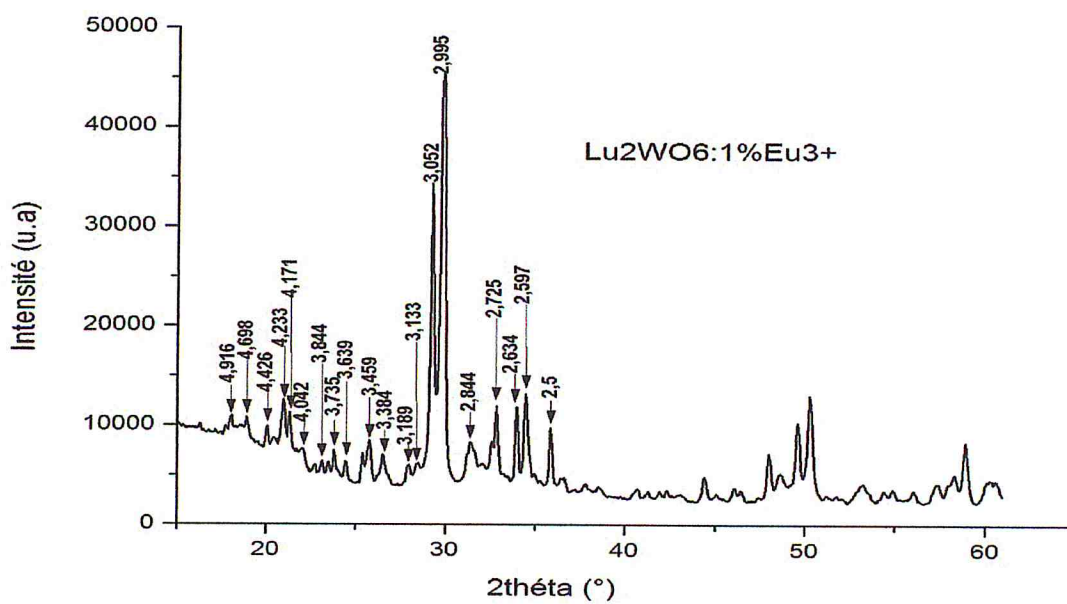


Figure 3.18 : Indexation des 20 premières raies pour le composé $\text{Lu}_2\text{WO}_6 : 1\% \text{Eu}^{3+}$.

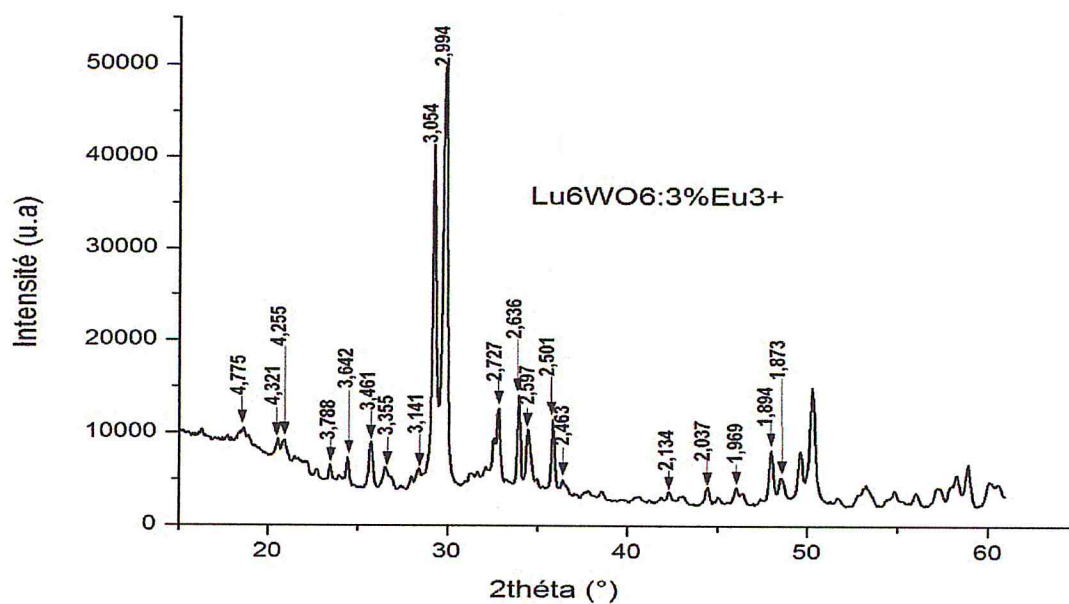


Figure 3.19 : Indexation des 20 premières raies pour le composé Lu₂WO₆ : 3%Eu³⁺.

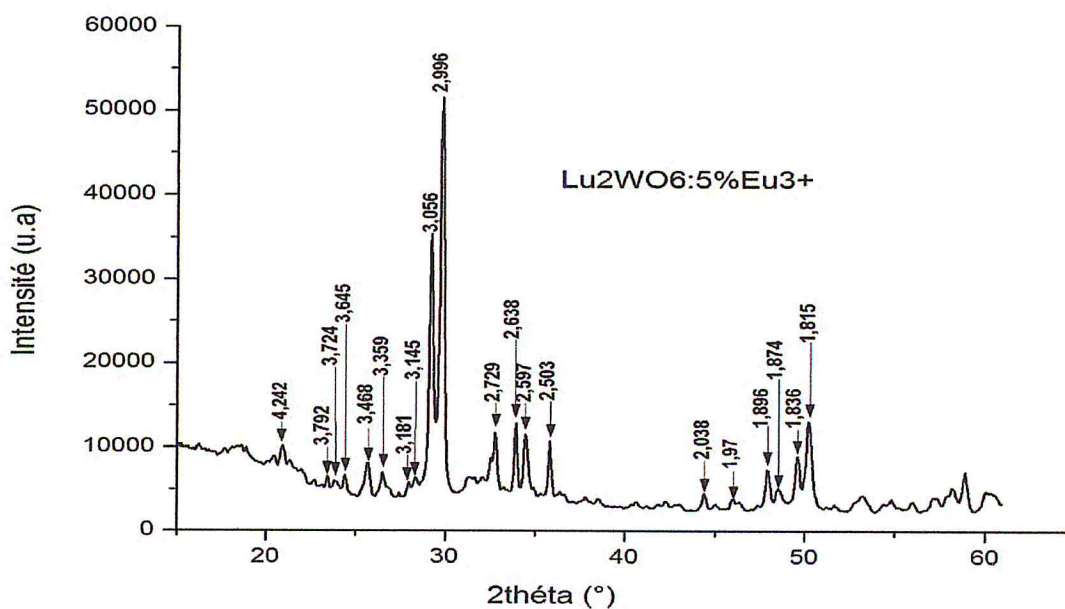


Figure 3.20 : Indexation des 20 premières raies pour le composé Lu₂WO₆ : 5% Eu³⁺.

3.4. Affinement de la structure par la méthode de Rietveld :

Les profils des raies de diffraction ont été affinés par la méthode de Rietveld, en utilisant le logiciel FULLPROF et son interface Winplotr.

3.4.1. Mode opérationnel :

On suit un affinement sans atome, c'est-à-dire pas d'affinement des positions atomique, le taux d'occupation et les paramètres de vibration thermique (isotropique ou anisotropique). C'est pourquoi le nombre de paramètres affinés doit être faible, 11 maximum. Les paramètres cristallographiques affinés correspondent aux :

- facteur de mixage (Shape1) ;
- paramètres de maille (a, b, c, β) ;
- paramètres de profil U, V, W et d'asymétrie (Asy1, Asy2) ;
- fonction de bruit de fond (polynôme ou autre) ;
- correction du point zéro de goniomètre (en 2θ) ou du centrage de l'échantillon.

Pour effectuer ces affinements le logiciel FULLPROF exige l'introduction des informations suivantes :

- les valeurs initiales de tous les paramètres variables ;
- le groupe d'espace des phases cristallines étudiées ;
- la longueur d'onde utilisée ;
- le diagramme de diffraction de rayons X.

Le mode opérationnel d'affinement des paramètres cristallographiques à partir de diagrammes de diffraction de rayons X est le suivant :

1. affinement du point zéro du goniomètre (après fixation des autres paramètres initiaux) ;
2. affinement des paramètres de maille ;
3. affinement du profil de raies (U, V, W) ;
4. affinement le facteur de mixage (Shape1) ;
5. affinement des paramètres d'asymétrie 1 et 2 ;

6. blocage de tous les paramètres et libération du point zéro du détecteur et affinement des positions de l'échantillon ;
7. à la fin de l'affinement si nécessaire, on peut libérer le facteur de mixage.

3.4.2. Affinement par les paramètres fournis par le programme DICVOL06 :

Pour chaque échantillon on utilise un fichier .PCR généré par DICVOL06 pour cet échantillon, avec les paramètres de mailles qui sont représentées dans le tableau 3.8.

Il faut noter que l'affinement pour tous les échantillons avec le groupe d'espace proposé par DICVOL06 (P2/m) donne des résultats qui divergent, de ce fait on travaille avec P2₁/m.

Nous avons parlé dans le chapitre 2 des fichiers de sorties lors de l'exécution le programme DICVOL06, parmi eux le fichier *.PCR. Nous présentons ci- dessous un modèle pour le composé Lu₂WO₆ non dopé :

```

COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0   5   1   25   2   0   1   1   0   0   1   0   0   1   0   0
0   0   0   0   0   1
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0   0   1   0   1   0   0   0   0   0   3   0   0   0   0  -2
0   0   0
! >>> WARNING: Please check CTHM value <<<
! lambda1 Lambda2      Ratio   Bkpos      Wdt      Cthm      muR      AsyLim      Rpo-
larz
  1.540600  1.544390    0.5000    40.0000    7.0000    0.0000    0.0000    30.0000
0.0000
!
!NCY  Eps R_at R_an R_pr R_gl      Thmin      Step      Thmax      PSD
Sent0
  10    0.30 1.00 1.00    1.00    1.00
!
! >>> WARNING: Select manually background points to improve the quality of
the background <<<
!  2Theta/TOF  Background
      16.700    9403.000
      17.895    9041.000
      20.096    7509.333
      21.795    6199.000
      23.304    4708.333
      25.191    3707.333
      27.078    3860.333
      27.770    3699.000
      30.538    4433.333

```

```

30.789      4182.333
35.570      3653.667
37.520      2964.667
39.218      2543.667
40.161      2362.667
41.482      2295.333
43.873      1993.333
45.571      2116.667
47.081      2049.667
49.093      2491.667
51.358      2259.333
52.427      1956.667
54.125      1948.000
56.515      1944.000
56.704      1927.667
59.409      1902.333
!
! >>> WARNING: Extend the angular range to the whole measured pattern <<<
! Excluded regions (LowT HighT)
      0.00      14.66
      62.92     180.00
!
      0          !Number of refined parameters
!
! Zero      Code      Sycos      Code      Sysin      Code  Lambda      Code
-0.0397    0.0000    0.0000    0.0000    0.0000    0.0000
!
phase 1:
!
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
      0      0      0      0.0  0.0  0.0  2   0   0   0   0   0.00
0      5      0
! >>> WARNING: The following space group corresponds to the Lauè group
<<<
! >>> in the crystal system that has been found by WDICVOL06. Please check
<<<
! >>> carrefully possible extinctions and Bravais lattice to find the
<<<
!          >>>          correct          space          group.
<<<
P 2/m          <--Space group symbol
! Scale          Shape1          Bov          Str1          Str2          Str3
Strain-Model
.10000E-03    0.25    0.0000    0.0000    0.0000    0.0000    0
      0.00000    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
!      U          V          W          X          Y          GauSiz    LorSiz
Size-Model
      0.0080 -0.0080    0.0090    0.0000    0.0000    0.00000    0.00000    0
      0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00    0.00
!      a          b          c          alpha          beta
gamma
      14.916800    5.259000    11.813000    90.000000    113.008003    90.000000
      0.00          0.00          0.00          0.00          0.00          0.00
0.00
! Pref1      Pref2          Asy1          Asy2          Asy3          Asy4
      1.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000    0.00000
      0.00      0.00          0.00          0.00          0.00          0.00

```


Le programme DICVOL06 indique dans le fichier *.PCR les commandes celle qu'il faut changées, telle que les valeurs de liste background et le groupe d'espace par d'autres plus adaptables, soit celle qui manquent et complété par l'utilisateur, telle que la valeur de CTHM, thêta min, le pas et thêta max.

Avant l'utilisation de ce fichier dans la procédure d'affinement il faut compléter les insuffisances, comme nous montrent ci-dessous :

- Aut : nous donne la valeur 0 au lieu de 1.
 - Si Aut =1 : le programme traite les codes des paramètres à affinés automatiquement, l'utilisateur peut mettre le chiffre 1 dans la place des codes des paramètres à être affinés, et après l'exécution le programme donne des chiffres à ces paramètres avec un ordre aléatoire.
 - Si Aut = 0 : dans ce cas l'utilisateur a le contrôle total de la numération des paramètres. Le nombre maximum de paramètres à être affiné est fixé manuellement.
- CTHM = 0.7998, cette valeur calculé par la relation : $CTHM = \cos^2 2\theta_{\text{Monoch}}$. CTHM = 0.8351 et 0.7998 pour Cuk_{β} et Cuk_{α} respectivement [38].
- Le thêta min, le pas (step), et thêta max, remplir à partir de fichier .DAT, pour Lu_2WO_6 : 2thêta min = 15.0015°, le pas = 0.0629° et 2thêta max = 60.0246°.

Le fichier *.PCR précédent devient :

```

COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor
Opt Aut
    0    5    1    25    2    0    1    1    0    0    1
0    0    0    0    0    0    0    0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
    0    0    1    0    1    0    0    0    0    3    0    0
0   -2    0    0    0
! >>> WARNING: Please check CTHM value <<<
! lambda1 Lambda2    Ratio    Bkpos    Wdt    Cthm    muR    AsyLim
Rpolarz

```

```

1.540600 1.544390 0.5000 40.0000 7.0000 0.7998 0.0000
30.0000 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax
PSD Sent0
10 0.30 1.00 1.00 1.00 1.00 15.0015 0.0629
60.0246 0 0
!
! >>> WARNING: Select manually background points to improve the
quality of the background <<<
! 2Theta/TOF Background
16.700 9403.000
17.895 9041.000
20.096 7509.333
21.795 6199.000
23.304 4708.333
25.191 3707.333
27.078 3860.333
27.770 3699.000
30.538 4433.333
30.789 4182.333
35.570 3653.667
37.520 2964.667
39.218 2543.667
40.161 2362.667
41.482 2295.333
43.873 1993.333
45.571 2116.667
47.081 2049.667
49.093 2491.667
51.358 2259.333
52.427 1956.667
54.125 1948.000
56.515 1944.000
56.704 1927.667
59.409 1902.333
!
! >>> WARNING: Extend the angular range to the whole measured pat-
tern <<<
! Excluded regions (LowT HighT)
0.00 14.66
62.92 180.00
!
0 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda
Code
-0.0397 11.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
!
phase 1:
!
```

```

!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk
Npr More
0 0 0 0.0 0.0 0.0 2 0 0 0 0
0.00 0 5 0 0.0 0.0 0.0 2 0 0 0 0
! >>> WARNING: The following space group corresponds to the Laué
group <<<
! >>> in the crystal system that has been found by WDICVOL06. Please
check <<<
! >>> carrefully possible extinctions and Bravais lattice to find
the <<<
! >>>
<<< >>> correct space group.
P 2/m
! Scale Shape1 Bov <--Space group symbol
Strain-Model Str1 Str2 Str3
.10000E-03 0.25 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
0.00000 61.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! U V W X Y GauSiz
LorSiz Size-Model
0 0.0080 -0.0080 0.0090 0.0000 0.0000 0.00000 0.00000
0.00 81.00 91.00 71.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha
beta gamma
14.916800 5.259000 11.813000 90.000000 113.008003 90.000000
51.00 21.00 31.00 41.00 0.00
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 101.00 111.00 0.00

```

L'ordre des codes des paramètres à affinées (en rouge) à été obtenu après plusieurs combinaison entre ces paramètres, afin que cet ordre marche bien avec nos échantillons.

L'étape suivante est un affinement de profil total (Pattern matching) pour disposer de bonnes valeurs des paramètres de maille et de profil (ZERO, U, V, W) consiste à initialiser les valeurs de ces paramètres, pour cela on donne des codes à ces paramètres, et faire un premier tour à vide : NCY (nombre de cycle) = 0. Le modèle ci-dessous illustre cette étape :

```

COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0   5   1   25   2   0   1   1   0   0   1   0   1   0   0
0   0   0   0   0   0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0   0   1   0   1   0   0   0   0   0   3   0   0   0   -2
0   0   0
! >>> WARNING: Please check CTHM value <<<
! lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpo-
larz
  1.540600 1.544390 0.5000 40.0000 7.0000 0.7998 0.0000 30.0000
0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD
Sent0
  0 0.30 1.00 1.00 1.00 1.00 15.0015 0.0629 60.0246
0 0
!
! >>> WARNING: Select manually background points to improve the quality of
the background <<<
! 2Theta/TOF Background
  16.700 9403.000
  17.895 9041.000
  20.096 7509.333
  21.795 6199.000
  23.304 4708.333
  25.191 3707.333
  27.078 3860.333
  27.770 3699.000
  30.538 4433.333
  30.789 4182.333
  35.570 3653.667
  37.520 2964.667
  39.218 2543.667
  40.161 2362.667
  41.482 2295.333
  43.873 1993.333
  45.571 2116.667
  47.081 2049.667
  49.093 2491.667
  51.358 2259.333
  52.427 1956.667
  54.125 1948.000
  56.515 1944.000
  56.704 1927.667
  59.409 1902.333
!
! >>> WARNING: Extend the angular range to the whole measured pattern <<<
! Excluded regions (LowT HighT)
  0.00 14.66
  62.92 180.00
!
  11 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code
-0.0397 11.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
!
phase 1:

```

```

!
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
0 0 0 0 0.0 0.0 0.0 2 0 0 0 0 0.00
0 5 0
! >>> WARNING: The following space group corresponds to the Lauè group
<<<
! >>> in the crystal system that has been found by WDICVOL06. Please check
<<<
! >>> carefully possible extinctions and Bravais lattice to find the
<<<
! >>> correct space group.
<<<
P 2/m <--Space group symbol
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3
Strain-Model
.10000E-03 0.25 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
0.00000 91.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! U V W X Y GauSiz LorSiz
Size-Model
0.0080 -0.0080 0.0090 0.0000 0.0000 0.00000 0.00000 0
71.00 81.00 61.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta
gamma
14.916800 5.259000 11.813000 90.000000 113.008003 90.000000
21.00 31.00 41.00 0.00 51.00
0.00
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 101.00 111.00 0.00 0.00

```

Après l'exécution, les valeurs de ces paramètres changent. Ensuite on libère les variables progressivement, on respecte l'ordre cité plus haut, avec NCY = 10 et IRF = 0.

Cette dernière étape nous informe que le groupe d'espace (P2/m) n'est pas adaptable à ce diffractogramme, pour cela nous essayons avec celle qui est fournie par la fiche PDF-2 N° 00-023-1211 (P₂₁/m).

Pour chaque échantillon nous utilise sa fichier *.PCR créée par DICVOL06 et on suit les mêmes étapes précédent.

Les résultats de l'affinement pour tous les échantillons Lu₂WO₆ dopé Eu³⁺ (profils observés et calculés) et pour l'échantillon Lu₂WO₆ non dopé sont rassemblés respectivement sur les figures de 3.21 à 3.26. Tous les paramètres d'affinement sont regroupés dans le tableau 3.15.

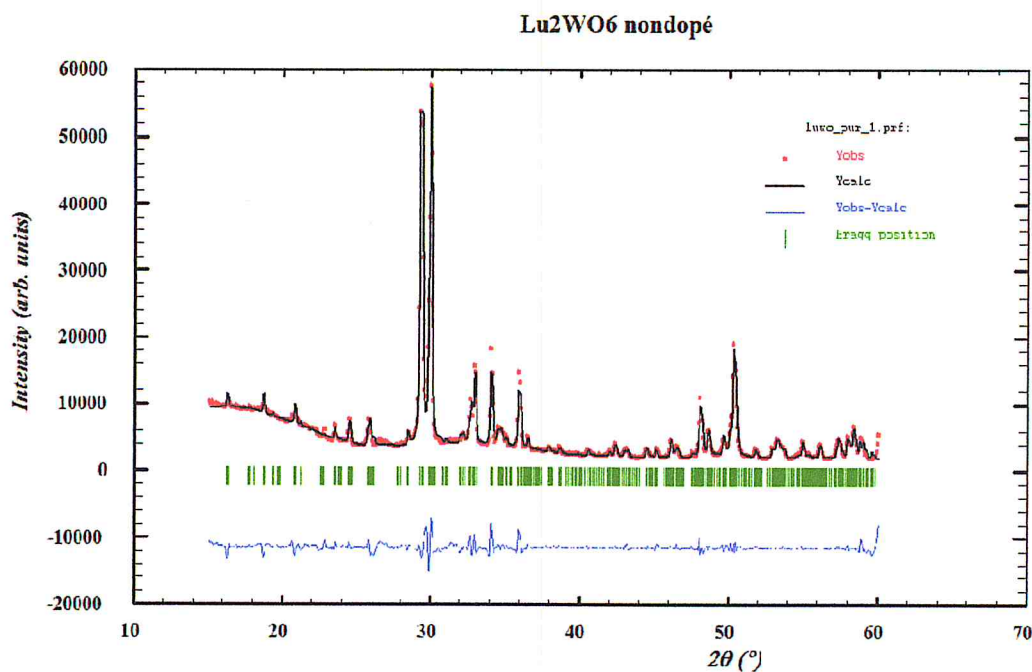


Figure 3.21 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ non dopé.

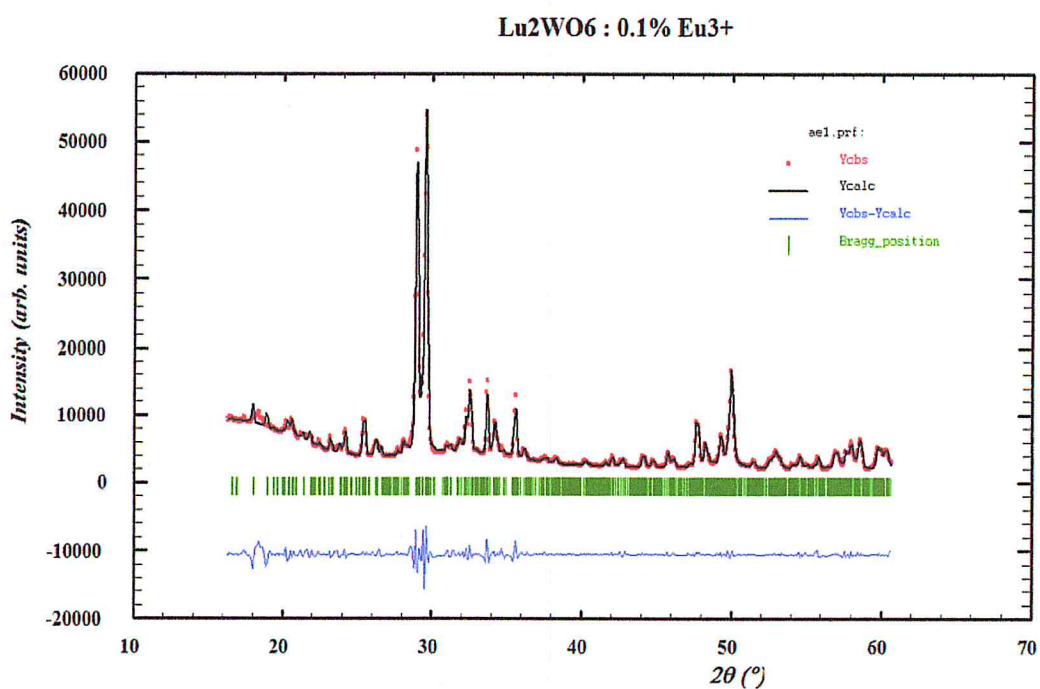


Figure 3.22 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ : 0.1% Eu³⁺.

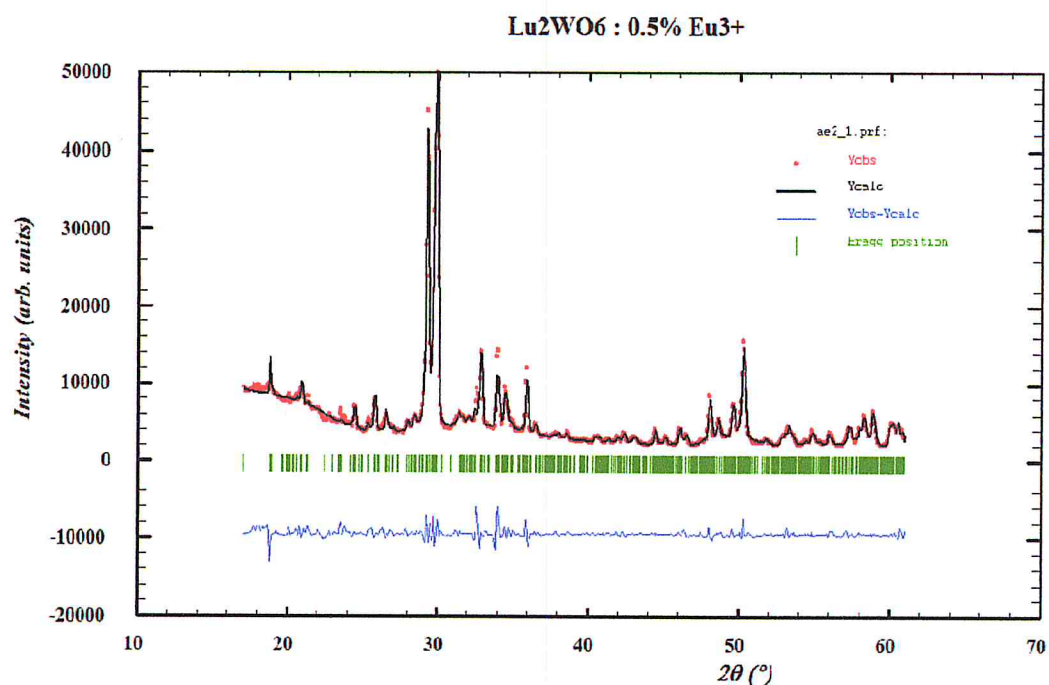


Figure 3.23 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ : 0.5% Eu³⁺.

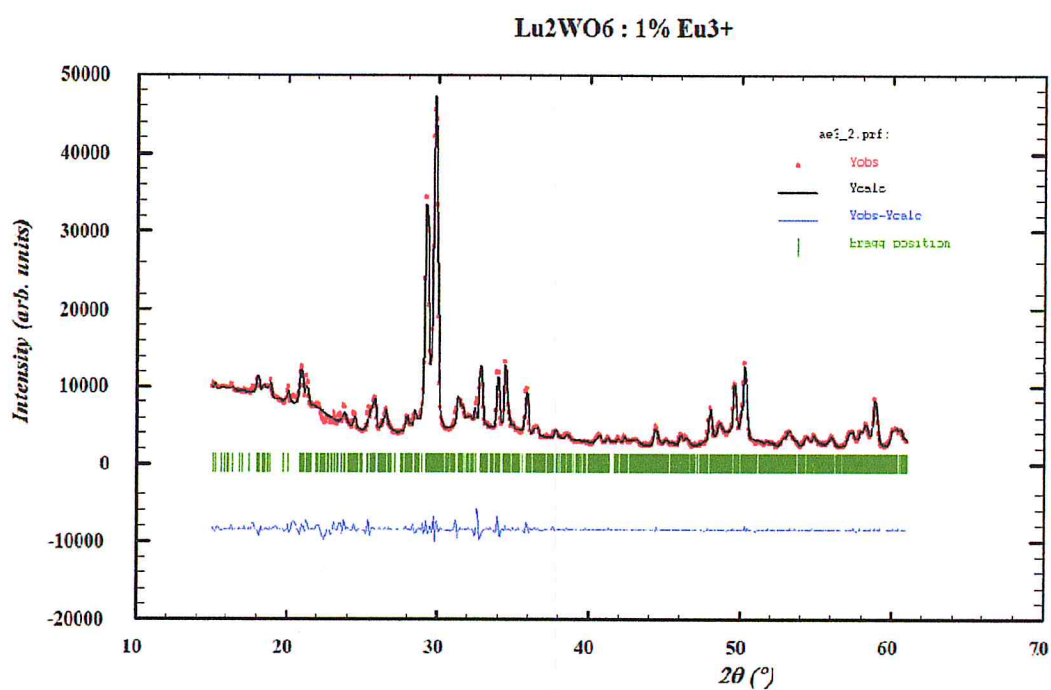


Figure 3.24 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ : 1% Eu³⁺.

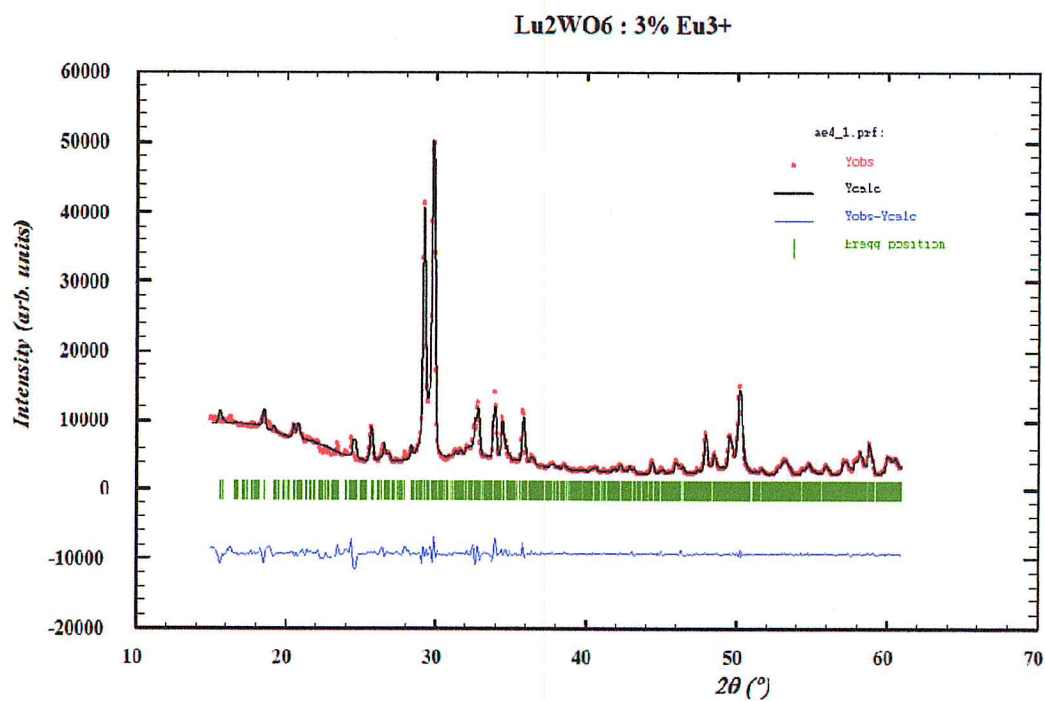


Figure 3.25 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ :3% Eu³⁺.

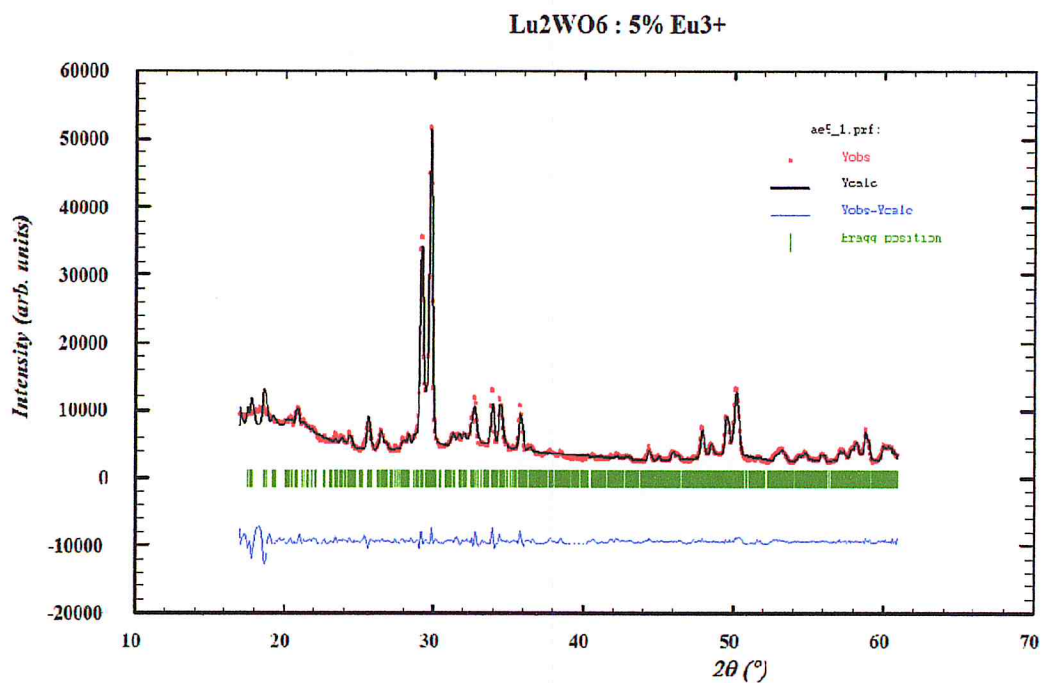


Figure 3.26 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ :5% Eu³⁺.

	Lu ₂ WO ₆ : 0 %	Lu ₂ WO ₆ : 0.1 %	Lu ₂ WO ₆ : 0.5 %	Lu ₂ WO ₆ : 1 %	Lu ₂ WO ₆ : 3 %	Lu ₂ WO ₆ : 5 %
a (Å)	14.95	22.3	14.08	23.8	21.27	14.95
b (Å)	5.26	4.67	6.38	4.3	5.96	11.75
c (Å)	11.85	13.4	12.24	21.13	18.54	12.85
β (°)	113	96.63	92.52	99.35	120.15	92.64
U	0.012	-0.105	-0.156	0.61	-0.083	-0.224
V	-0.008	0.056	0.07	-0.515	-0.084	0.068
W	0.02	0.027	0.035	0.133	0.044	0.045
Asy1	-0.1	0.17	-0.14	-0.06	0.053	-0.102
Asy2	-0.008	0.025	0.017	0.012	0.017	-0.012
R _{factur} [%]	1.91	1.28	1.7	1.44	1.3	1.42
R _p (profil) [%]	19.5	15	17.3	11.9	14	17.5
R _{WP} [%]	19.6	14.7	18.5	13	15.1	17.7
R _e [%]	3.32	3.28	3.43	3.65	14	3.58
χ ² [%]	35.1	20.1	29.2	12.7	18	24.4
Décalage du zéro	-0.067	0.3	-0.022	-0.0096	0.0201	0.0105

Tableau 3.15 : Paramètres structuraux affinés par la méthode de Rietveld des échantillons Lu₂WO₆ dopé Eu³⁺ et Lu₂WO₆ non dopé.

3.4.3. Affinement par les paramètres fournis par la fiche ICDD :

Pour chaque échantillon, les mêmes paramètres de départ ont été utilisés (fiche ICDD n° 00-023-1211) :

- les paramètres de maille : $a = 10,90 \text{ \AA}$; $b = 15,79 \text{ \AA}$; $c = 10,00 \text{ \AA}$ et $\beta = 91,87^\circ$,
- le groupe d'espace : $P2_1/m$.

Nous travaillons ici sur le modèle de fichier *.PCR généré par le Programme DICVOL06, le seul changement effectué est sur les paramètres de maille et le groupe d'espace.

Les résultats de l'affinement (profils observés et calculés) pour tous les échantillons Lu_2WO_6 dopé Eu^{3+} avec des concentrations : 0.1%, 0.5%, 1%, 3%, et 5% et pour l'échantillon Lu_2WO_6 non dopé sont rassemblés respectivement sur les figures 3.27 à 3.32. Tous les paramètres d'affinement sont regroupés dans le tableau 3.16.

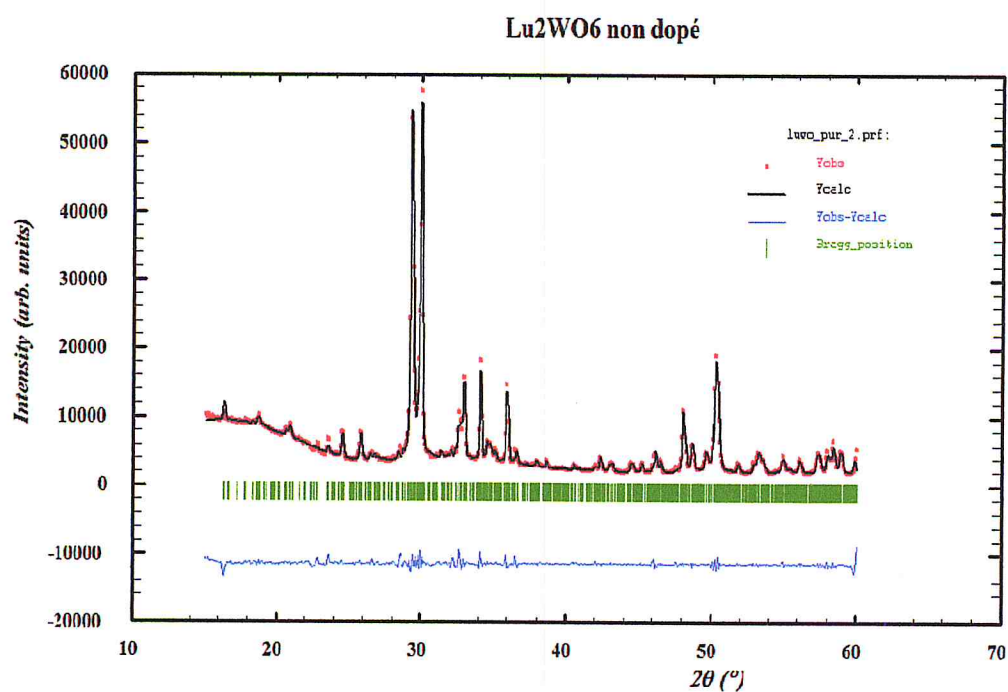


Figure 3.27 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ non dopé.

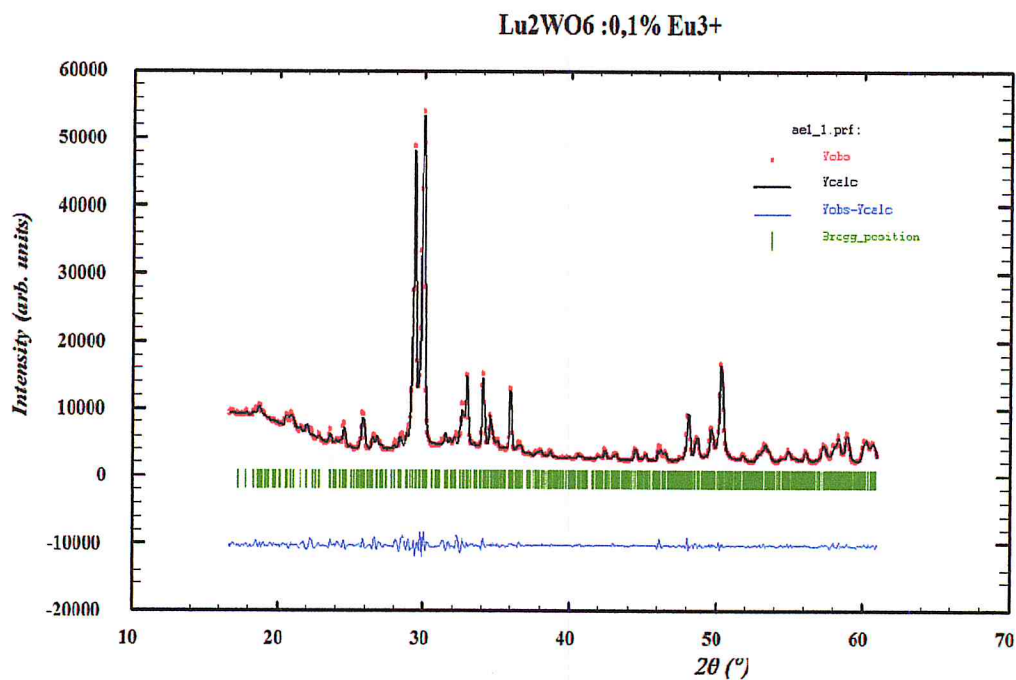


Figure 3.28 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ :0.1% Eu³⁺.

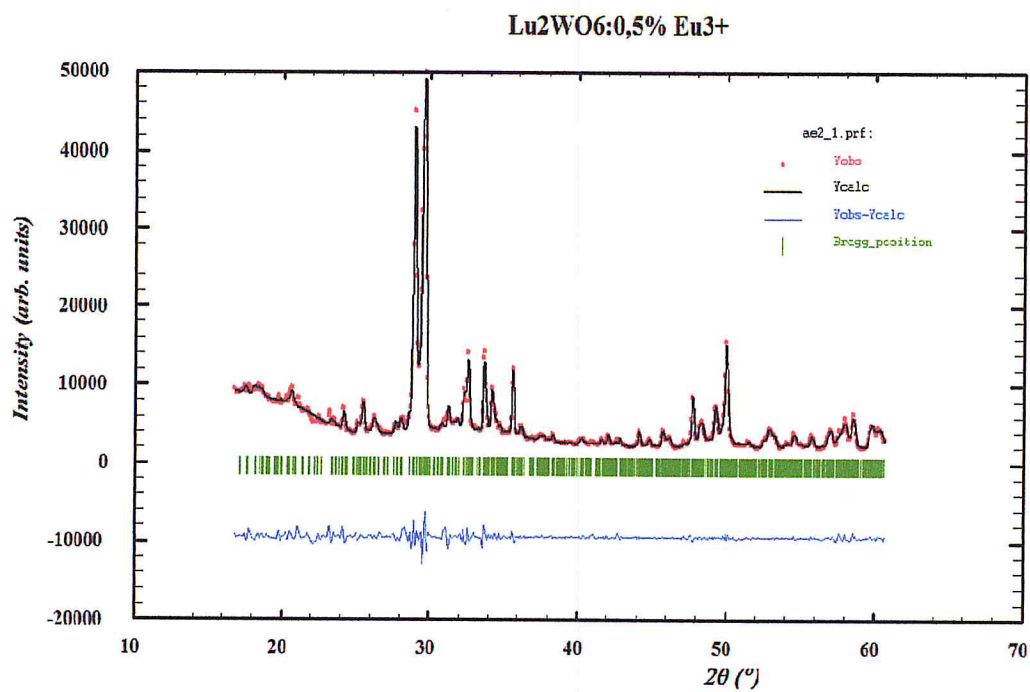


Figure 3.29 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ :0.5% Eu³⁺.

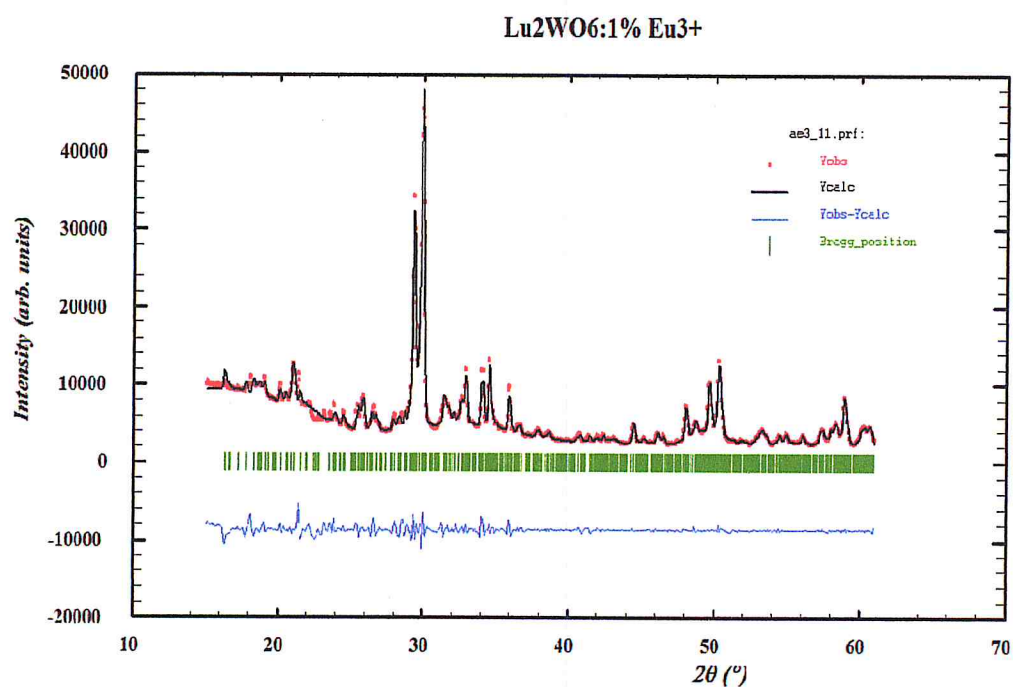


Figure 3.30 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ :1% Eu³⁺.

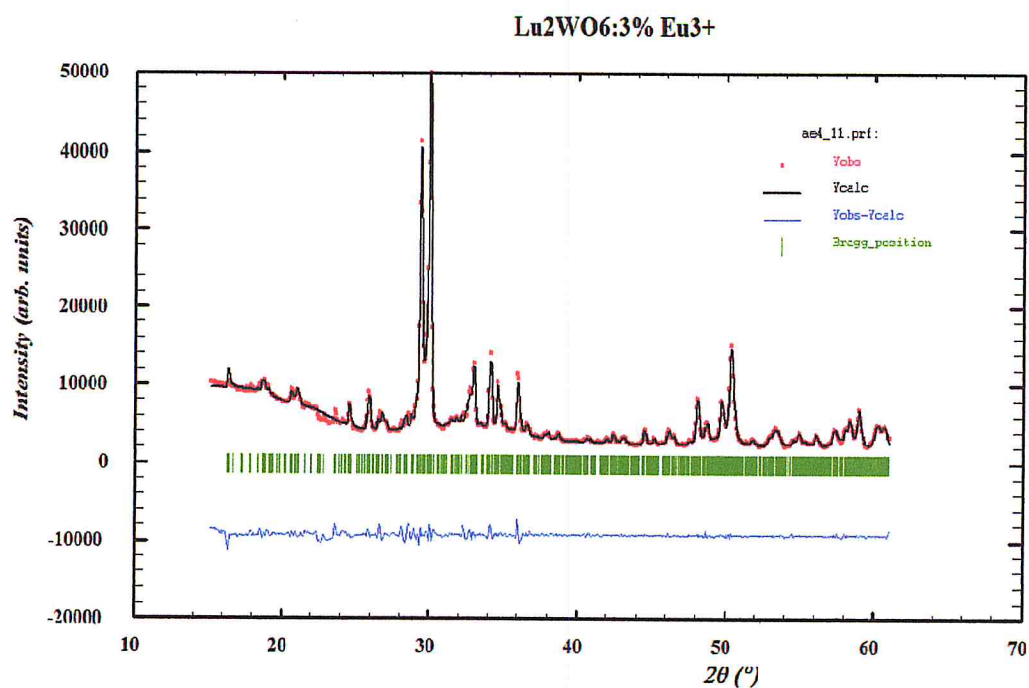


Figure 3.31 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ :3% Eu³⁺.

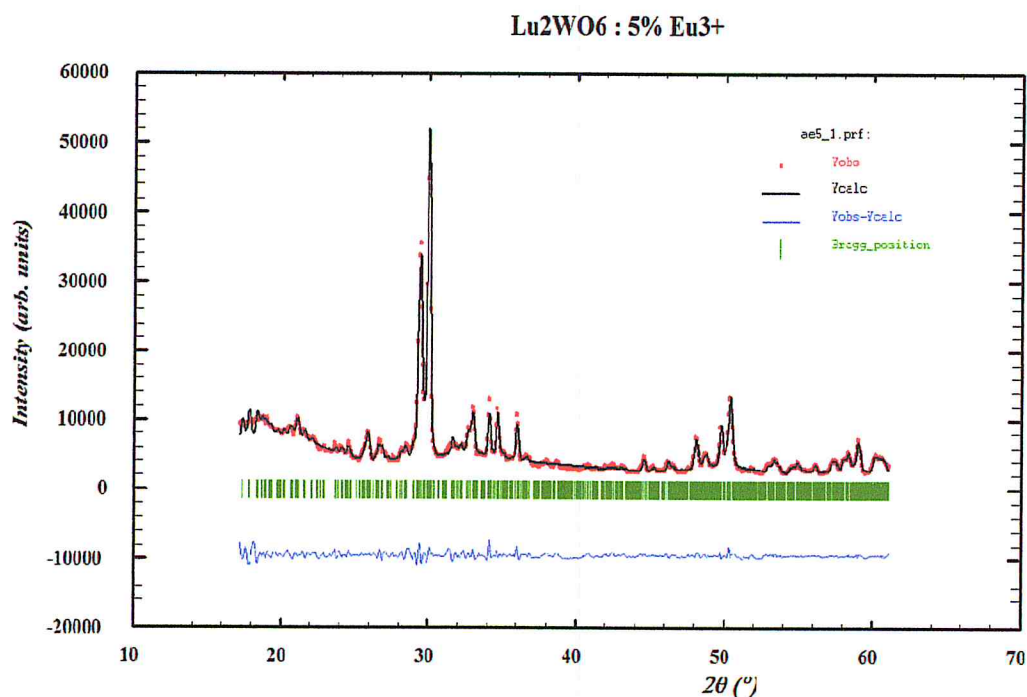


Figure 3.32 : Diffractogramme expérimental et simulé après affinement par la méthode de Rietveld de Lu₂WO₆ :5% Eu³⁺.

	Lu ₂ WO ₆ : 0 %	Lu ₂ WO ₆ : 0.1 %	Lu ₂ WO ₆ : 0.5 %	Lu ₂ WO ₆ : 1 %	Lu ₂ WO ₆ : 3 %	Lu ₂ WO ₆ : 5 %
a (Å)	10.9	10.88	10.95	10.89	10.88	10.83
b (Å)	15.78	15.78	15.88	15.78	15.76	15.68
c (Å)	10	10.00	10.08	10.00	10.00	9.97
β (°)	91.8	91.88	91.91	91.71	91.74	92
U	0.97	0.932	1.91	0.046	0.08	0.031
V	-0.702	-0.68	-1.41	-0.109	-0.083	-0.124
W	0.137	0.139	0.28	0.067	0.046	0.083
Asy1	-0.123	-0.198	0.175	-0.155	-0.172	-0.198
Asy2	0.014	-0.042	0.004	-0.055	-0.047	-0.042
R _{factur} [%]	1.28	1.52	1.63	1.48	1.94	20.4
R _p (profil) [%]	12.9	11.5	13.9	16.7	12.6	17.5
R _{WP} [%]	13.7	11.8	13.6	16.9	12.8	15.9
R _e [%]	3.32	3.28	3.42	3.64	3.55	3.58
χ ² [%]	17	13	15.8	21.5	13.1	19.6
Décalage du zéro	-0.064	-0.08	0.28	-0.095	-0.157	-0.198

Tableau 3.16 : Paramètres structuraux affinés par la méthode de Rietveld des échantillons Lu₂WO₆ dopé Eu³⁺ et Lu₂WO₆ pur.

Ces affinements apparaissent comme acceptables. D'autant les différents facteurs de confiance χ^2 , R_p , R_{wp} sont avec des valeurs encourageantes. Il est clair que les résultats d'affinement avec les paramètres de maille de la fiche PDF-2 et plus convergente par rapport aux paramètres donnés par DICVOL06.

L'évolution des paramètres de maille affinée ainsi que le volume en fonction de la concentration de dopage pour le dernier affinement est représenté dans les figures : 3.33, 3.34, 3.35, et 3.36.

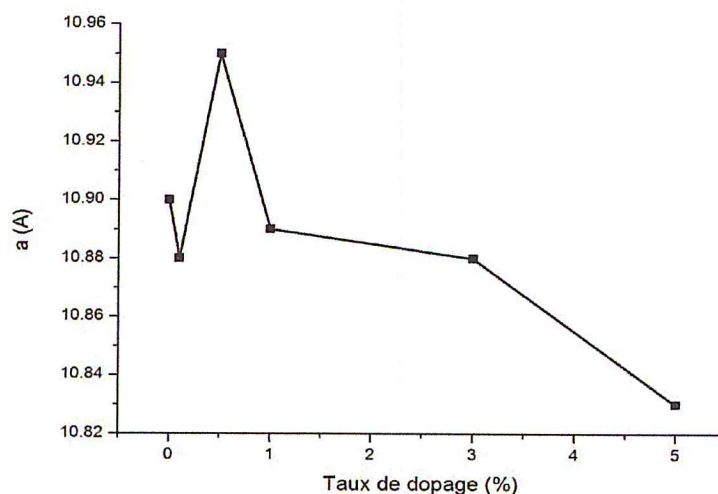


Figure 3.33 : Evolution du paramètre de maille a en fonction du dopage.

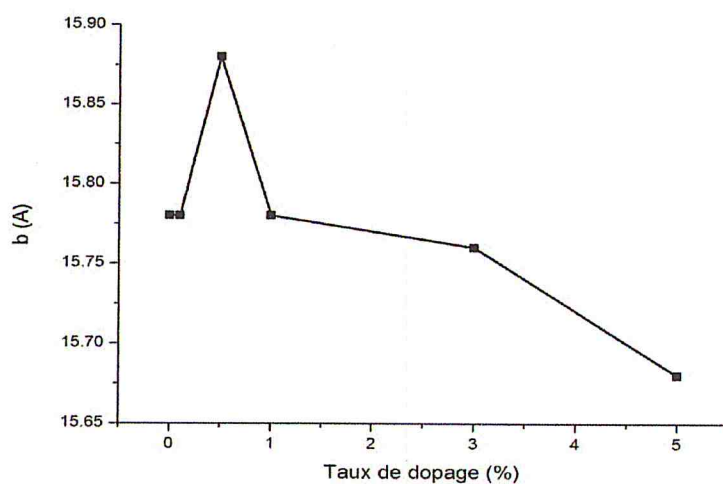


Figure 3.34 : Evolution du paramètre de maille b en fonction de dopage.

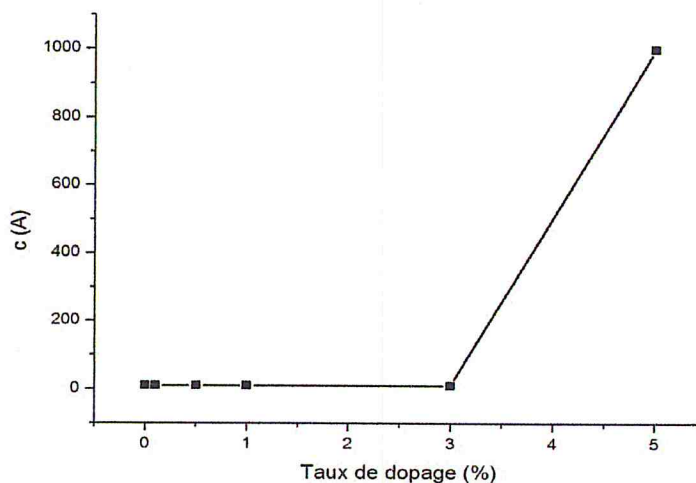


Figure 3.35 : Evolution du paramètre de maille c en fonction de dopage.

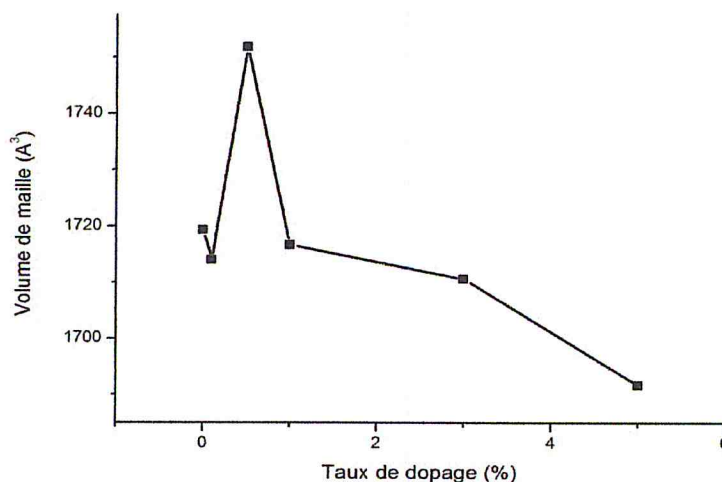


Figure 3.36 : Evolution du volume de maille c en fonction de dopage.

Cette évolution des paramètres de maille et le volume n'est pas en accord avec celle attendue, normalement il y a une augmentation de ces paramètres en fonction de la concentration en Europium, ce qui n'est pas le cas étant donné que le rayon ionique du Eu^{3+} suivant la coordinance (CN) (CN = 6, $R_{\text{Eu}^{3+}} = 0.947 \text{ \AA}$; CN = 7, $R_{\text{Eu}^{3+}} = 1.01 \text{ \AA}$; CN = 8, $R_{\text{Eu}^{3+}} = 1.066 \text{ \AA}$) est supérieur à celui de Lu^{3+} (CN = 6, $R_{\text{Lu}^{3+}} = 0.861 \text{ \AA}$; CN = 8, $R_{\text{Lu}^{3+}} = 0.977 \text{ \AA}$) [40].

3.5. Etude par spectroscopie RAMAN :

3.5.1. Spectres Raman :

Aucun spectre Raman de Lu_2WO_6 n'est disponible dans la bibliographie. Tous les spectres Raman ont été obtenus dans les mêmes conditions de mesure, la figure 3.37 représente la superposition de tous les spectres Raman du Lu_2WO_6 non dopé et Lu_2WO_6 dopé Eu^{3+} avec taux de dopage respectivement : 0.1 ; 0.5 ; 1 ; 2 ; et 3%.

En général la description d'un spectre Raman des oxotungstates de la formule A_2WO_6 en termes de bandes est :

- Les faibles bandes autour de 1000 cm^{-1} et entre 600 et 800 cm^{-1} sont liées aux modes stretching asymétrique l'octaèdre WO_6 .
- Les bandes entre 400 et 600 cm^{-1} sont liées aux modes bending de WO_6 et stretching bending de AO_6 .
- Les bandes entre 190 et 400 cm^{-1} peuvent liées aux modes bending de polyèdre A–O.
- La bande inférieure à 160 cm^{-1} peut être attribuée aux translations des ions A^{3+} et W^{6+} [41].

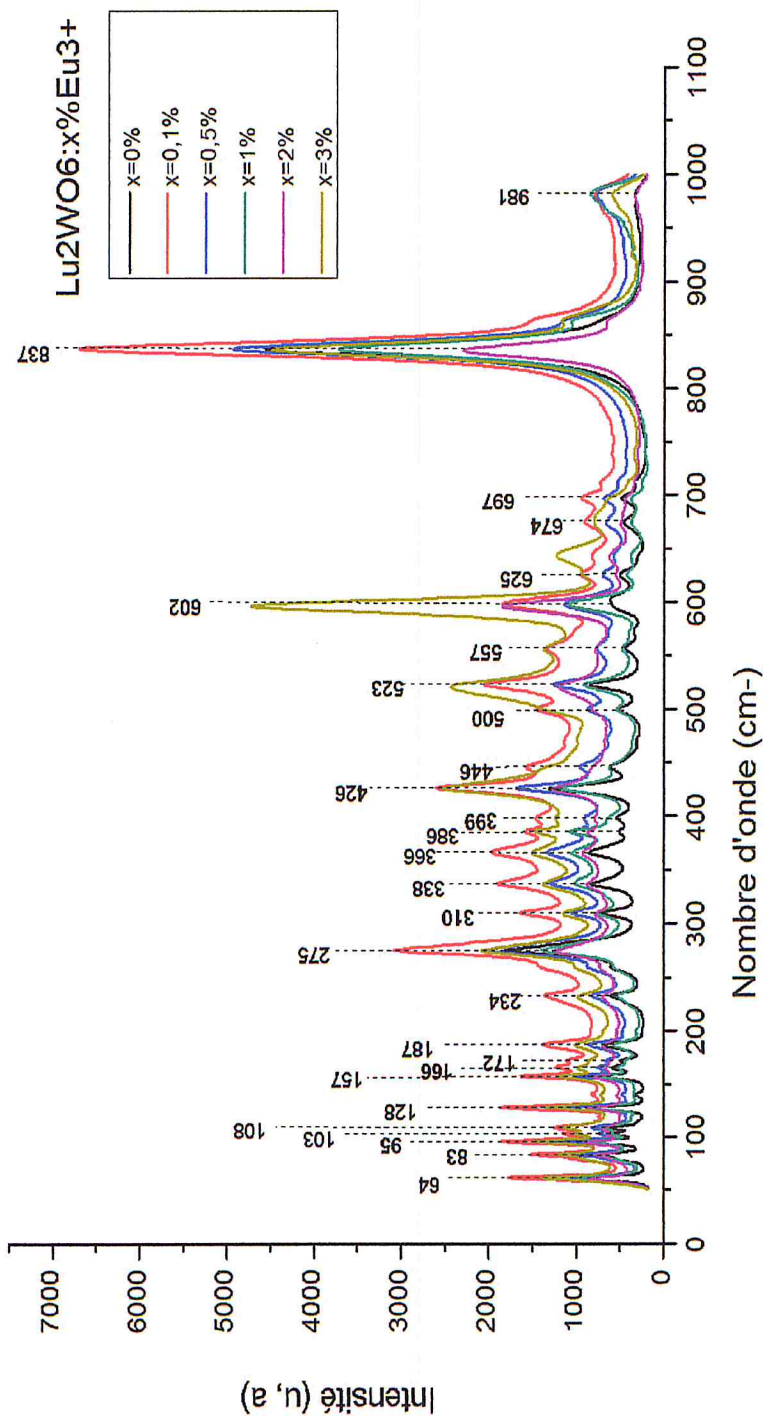


Figure 3.37 : Spectres Raman de Lu₂WO₆ dopé Eu³⁺ et Lu₂WO₆ pur, excité à 633nm.

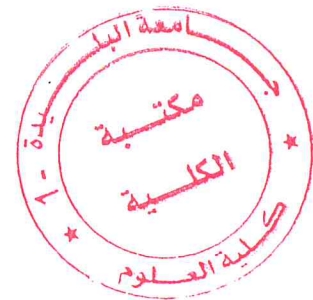
Le pic le plus intense autour de 837 cm^{-1} dans la figure 2.37 est attribué au mode de vibration stretching symétrique de WO_6 c'est le mode ν_1 [42]. La largeur à mi-hauteur relative à ce mode est de $20\text{-}25 \text{ cm}^{-1}$ [41], 20 cm^{-1} pour Y_2WO_6 [43], dans notre composé Lu_2WO_6 non dopé elle est 17.1 cm^{-1} .

Comme il apparait dans la figure 3.37 le pic le plus intense à 981 cm^{-1} correspond au composé Lu_2WO_6 dopé 1% Eu^{3+} , ce composé comporte le plus quantité de la phase $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$ (13 pics) par rapport aux autres composés (4 pic pour le composé non dopé, 7 pic pour 0.1% Eu^{3+} , 9 pic pour 0.5% Eu^{3+} , et 7 pic pour 3% Eu^{3+}). Donc, à partir de là nous pouvons dire que ce pic peut être attribué au tri-tungstate $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$.

Ce pic est observé dans le composé $\text{Sc}_2(\text{MO}_4)_3$ isotype du $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, et ce dernier un isotype du $\text{Lu}_2(\text{WO}_4)_3$, c'est le mode stretching symétrique (ν_1) de WO_4 [44].

Conclusion :

L'étude des caractéristiques structurale, par DRX et affinement Rietveld, à donné un affinement avec paramètres de profil (χ^2 , R_p , R_{wp}) acceptables. La caractérisation par spectroscopie Raman nous à permis de déterminer les modes d'élongation symétrique de WO_6 et WO_4 , malgré le manque de référence dans la matière.



CONCLUSION :

L'oxotungstates de Lutétium de formule Lu_2WO_6 dopé Eu^{3+} a été synthétisé au sein de notre laboratoire sous forme de poudre avec une température de $900\text{ }^\circ\text{C}$. La comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X avec la base de données PDF-2 permet de justifier de présence deux phase, Lu_2WO_6 produit recherche et en minorité le tri-tungstate $\text{Lu}_2(\text{WO}_6)_3$, qu'il apparait dans tous les échantillons. La fiche ICDD N° 00-023-1211 qui nous servi de départ, nous informe que le composé Lu_2WO_6 se cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille suivants :

$a = 10.9\text{ \AA}$; $b = 15.79\text{ \AA}$; $c = 10.00\text{ \AA}$. Dont le groupe d'espace $P2_1/m$. Cependant la détermination de la structure des composées Lu_2WO_6 non dopé et dopé Eu^{3+} par le programme DICVOL06 nous conduisent à une solution monoclinique avec les paramètres de maille et dans le groupe d'espace $P2_1/m$ différents à celle données par la fiche ICDD.

L'affinement de structure de ces oxydes à été effectuée au moyen du programme FULLPROF. La structure cristalline du composé Lu_2WO_6 a été affiné dans le groupe d'espace $P2_1/m$ dans un premier temps avec les paramètres calculé par le programme DICVOL06, et ensuite avec les paramètres données par la fiche ICDD de n° 00-023-1211, afin de comparer les deux modèles structurales.

Les facteurs de confiance trouvés pour notre étude sont sensiblement acceptables.

L'étude de la photoluminescence est une étape essentielle pour évaluer optiquement notre matériau. Les perspectives de ce travail seraient une étude structurale approfondie de cette famille et de poursuivre l'étude des caractéristiques optique de ce matériau.

ANNEXE

Les fichiers d'entrée et de sorties de Lu₂WO₆

Fichier d'entrée .DIC:

```

# Input file for WDICVOL06 (created by WinPLOTTR)
# created by WinPLOTTR: 01-07-2015 at 01:59:47
! DATA FILE: LuWO_pur.DAT
! INSTRM: 0
! WAVE: 1.54060 1.54439 0.5
luwo
20 2 0 0 0 0 1 0          ! N, ITYPE, JC, JT, JH, JO, JM, JTR
25.0 25.0 25.0 0.0 2500.0 90.0 125.0 !
AMAX, BMAX, CMAX, VOLMIN, VOLMAX, BEMIN, BEMAX
1.54060 0.000 0.000 0.000          ! WAVE, POIMOL, DENS, DELDEN
0.030 10.000 0 0 1 0 2          ! EPS, FOM, N_IMP, ZERO_search, ZERO_refinement,
DV06_option, ISUP
18.68448 10081.42680 8589.07813
20.81093 8757.65332 6985.43311
22.75943 6150.99170 5239.15479
23.51978 6944.14551 4519.40527
24.46821 8103.01758 3895.98804
25.78166 7965.69238 3752.53931
28.44952 5683.75049 3907.88770
29.25859 55354.66800 4421.11133
29.91223 57485.80470 4661.80078
32.88520 15995.44340 3377.34277
34.03178 17408.71290 3551.60278
34.58545 6245.58789 3643.95825
35.92300 14444.24610 3576.23486
36.50335 5068.30908 3374.30029
38.63534 3650.51416 2666.46704
42.38423 4101.03662 2170.93433
43.09365 3313.83472 2054.46191
44.48839 3349.07739 2031.24622
45.13669 3433.25391 2097.58740
46.09005 4700.17188 2089.26538
46.47183 3869.23486 2057.64697
48.05703 10195.45410 2241.76270
48.59969 6058.66309 2388.24536
49.63546 4870.75684 2535.88623
50.32230 17693.30860 2491.57642
51.78908 3238.13013 2124.39624
53.25707 4710.90479 1898.83203

```

54.91439	4191.96143	1985.12000
56.09097	3880.39600	1972.75964
57.34680	4792.89746	1894.38293
58.01916	4321.50830	1890.00928
58.34393	6561.48145	1893.75195
58.89581	5080.14209	1901.38220

Données du fichier de OUT:

luwo

INPUT DATA

EXPERIMENTAL

2-THETA

EXPERIMENTAL

ERROR

18.684	0.030
20.811	0.030
22.759	0.030
23.520	0.030
24.468	0.030
25.782	0.030
28.450	0.030
29.259	0.030
29.912	0.030
32.885	0.030
34.032	0.030
34.585	0.030
35.923	0.030
36.503	0.030
38.635	0.030
42.384	0.030
43.094	0.030
44.488	0.030
45.137	0.030
46.090	0.030

----- PARAMETER LIMITS ----- VOLUME LIMITS -----

A MAXIMUM = 25.00 A			
B MAXIMUM = 25.00 A		VOLUME MINIMUM = 0.00 A**3	

```

| C MAXIMUM = 25.00 A | | |
| BETA MINIMUM = 90.00 Deg. | | VOLUME MAXIMUM = 2500.00 A**3 |
| BETA MAXIMUM = 125.00 Deg. | | |
| | | |

```

WAVELENGTH = 1.540600 A

LOWER FIGURE OF MERIT REQUIRED FOR PRINTED SOLUTION(S) : $M(20) = 10.0$
 MAXIMUM NUMBER OF ACCEPTED UNINDEXED LINES AMONG THE FIRST 20 INPUT
 LINES: 0

**

**

** ATTENTION : VOS DONNEES SONT-ELLES IRREPROCHABLES ? **

** WARNING : ARE YOUR DATA IRREPROACHABLE ? **

**

**

SELECTED OPTION =====> DICVOL04

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S)

SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S) WITHIN THE LIMITS ON LINEAR PARAMETERS

(SLIGHT TOLERANCE ACCEPTED): AMAX= 10.006 BMAX= 10.006 CMAX= 10.006

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A**3 HIGHER BOUND = 400.00 A**3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

4345 4858 696 5 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 400.00 A**3 HIGHER BOUND = 800.00 A**3
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

4620 14550 10916 1219 38 5 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 800.00 A**3 HIGHER BOUND = 1200.00 A**3
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

621 3365 5664 1659 93 2 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 1200.00 A**3 HIGHER BOUND = 1600.00 A**3
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

7 6 5 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 1600.00 A**3 HIGHER BOUND = 2000.00 A**3
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 2000.00 A**3 HIGHER BOUND = 2400.00 A**3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 2400.00 A**3 HIGHER BOUND = 2500.00 A**3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

0 0 0 0 0 0 0

NO SOLUTION

----> EXTENSION OF THE SEARCH OF MONOCLINIC SOLUTION(S)

WITHIN THE LIMITS ON LINEAR PARAMETERS :

A MAX = 21.981 B MAX = 18.006 C MAX = 21.981

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 0.00 A**3 HIGHER BOUND = 400.00 A**3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

7759 10651 1813 79 0 0 0

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 400.00 A**3 HIGHER BOUND = 800.00 A**3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

38203 178188 201966 44905 3583 404 75

NO SOLUTION

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

LOWER BOUND = 800.00 A**3 HIGHER BOUND = 1200.00 A**3

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 90.000 Deg. BETA MAX= 95.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN= 95.000 Deg. BETA MAX=100.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=100.000 Deg. BETA MAX=105.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=105.000 Deg. BETA MAX=110.000 Deg.
 ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=110.000 Deg. BETA MAX=115.000 Deg.

MONOCLINIC SYSTEM

DIRECT PARAMETERS : A=14.9168 B= 5.2590 C=11.8130 BETA=113.008 VOLUME= 852.99

STANDARD DEVIATIONS: .0073 .0020 .0056 .030

REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0397 deg. 2-theta

REDUCED CELL : A=11.8130 B= 5.2590 C=14.9168 BETA=113.008 VOLUME= 852.99

H K L DOBS DCAL DOBS-DCAL 2TH.OBS 2TH.CAL DIF.2TH.

0	1	1	4.74523	4.74431	0.00093	18.684	18.688	-0.004
1	1	-1	4.74066	0.00457		18.703	-0.018	
1	1	1	4.26492	4.26603	-0.00111	20.811	20.805	0.005
2	1	-1	4.25810	0.00682		20.845	-0.034	

```

1 0 -3 3.90400 3.90750 -0.00349 22.759 22.739 0.021
2 0 -3      3.90140 0.00261      22.775 -0.015
0 1 2 3.77949 3.78623 -0.00674 23.520 23.477 0.042
2 1 -2      3.77883 0.00065      23.524 -0.004
0 0 3 3.63509 3.63021 0.00488 24.468 24.502 -0.033
2 0 2      3.63329 0.00180      24.481 -0.012
3 1 0 3.45280 3.45767 -0.00487 25.782 25.745 0.037
1 1 -3 3.13479 3.13730 -0.00251 28.450 28.426 0.023
2 1 -3      3.13414 0.00065      28.456 -0.006
3 1 1 3.04992 3.04604 0.00388 29.259 29.297 -0.038
0 1 3 2.98474 2.98821 -0.00347 29.912 29.877 0.036
0 0 4 2.72138 2.72151 -0.00013 32.885 32.884 0.002
0 2 0 2.63227 2.63249 -0.00021 34.032 34.029 0.003
3 1 2 2.59139 2.59225 -0.00086 34.585 34.574 0.012
4 0 2 2.49791 2.49805 -0.00014 35.923 35.921 0.002
2 2 0 2.45952 2.45813 0.00139 36.503 36.525 -0.021
2 2 1 2.32856 2.32866 -0.00010 38.635 38.634 0.002
3 2 -1      2.32651 0.00205      38.671 -0.035
0 2 3 2.13087 2.13028 0.00059 42.384 42.396 -0.012
2 2 2      2.13090 -0.00003      42.384 0.001
7 0 -2      2.13174 -0.00088      42.366 0.018
4 1 -5 2.09742 2.09720 0.00021 43.094 43.098 -0.005
1 2 3 2.03484 2.03551 -0.00066 44.488 44.473 0.015
7 0 -4 2.00711 2.00713 -0.00002 45.137 45.136 0.000
4 2 1 1.96779 1.96692 0.00087 46.090 46.112 -0.022
5 2 -2      1.96764 0.00015      46.094 -0.004

```

* NUMBER OF LINES

```

.- LINES INPUT   = 20
.- LINES INDEXED = 20
.- LINES CALCULATED = 149

```

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

```

<Q> =0.8284E-04
<DELTA(2-THETA)> =0.1119E-01
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

```

* FIGURES OF MERIT

```

1.- M( 20) = 10.5
2.- F( 20) = 12.0(0.0112, 149)

```

THE SOLUTION IS NOW USED TO TRY TO INDEX ALL INPUT 33 LINES :

```

-----
DIRECT PARAMETERS : A=14.9337 B= 5.2645 C=11.8228 BETA=112.996 VOLUME= 855.62
STANDARD DEVIATIONS: .0049 .0012 .0035 .030
REFINED ZERO-POINT SHIFT : 0.0005 deg. 2-theta

```

REDUCED CELL : A=11.8228 B= 5.2645 C=14.9337 BETA=112.996 VOLUME= 855.62

H K L DOBS DCAL DOBS-DCAL 2TH.OBS 2TH.CAL DIF.2TH.

0	1	1	4.74523	4.73927	0.00596	18.684	18.708	-0.024
1	1	-1	4.73559	0.00964		18.723	-0.038	
1	1	1	4.26492	4.26262	0.00230	20.811	20.822	-0.011
1	0	-3	3.90400	3.90419	-0.00018	22.759	22.758	0.001
2	0	-3	3.89802	0.00598		22.795	-0.035	
0	1	2	3.77949	3.78371	-0.00423	23.520	23.493	0.027
2	1	-2	3.77623	0.00325		23.540	-0.021	
2	0	2	3.63509	3.63162	0.00348	24.468	24.492	-0.024
3	1	0	3.45280	3.45644	-0.00364	25.782	25.754	0.028
1	1	-3	3.13479	3.13594	-0.00115	28.450	28.439	0.011
2	1	-3	3.13274	0.00205		28.469	-0.019	
3	1	1	3.04992	3.04555	0.00436	29.259	29.301	-0.043
0	1	3	2.98474	2.98724	-0.00250	29.912	29.887	0.026
0	0	4	2.72138	2.72087	0.00051	32.885	32.892	-0.006
0	2	0	2.63227	2.63227	0.00000	34.032	34.032	0.000
3	1	2	2.59139	2.59232	-0.00093	34.585	34.573	0.013
4	0	2	2.49791	2.49836	-0.00045	35.923	35.916	0.007
2	2	0	2.45952	2.45818	0.00134	36.503	36.524	-0.021
2	2	1	2.32856	2.32888	-0.00032	38.635	38.630	0.005
3	2	-1	2.32669	0.00187		38.668	-0.032	
0	2	3	2.13087	2.13052	0.00034	42.384	42.391	-0.007
2	2	2	2.13128	-0.00042		42.376	0.009	
7	0	-2	2.13230	-0.00143		42.354	0.030	
4	1	-5	2.09742	2.09721	0.00021	43.094	43.098	-0.004
1	2	3	2.03484	2.03588	-0.00104	44.488	44.465	0.024
7	0	-4	2.00711	2.00749	-0.00037	45.137	45.128	0.009
4	2	1	1.96779	1.96753	0.00026	46.090	46.097	-0.006
5	2	-2	1.96814	-0.00035		46.081	0.009	
2	0	-6	1.95251	1.95207	0.00044	46.472	46.483	-0.011
0	2	4	1.89174	1.89183	-0.00009	48.057	48.055	0.003
5	0	-6	1.89135	0.00039		48.068	-0.011	
(2	0	5)	1.87188	*****	48.600	-0.086	
(7	1	0)	1.83521	*****	49.635	-0.138	
4	2	2	1.81176	1.81209	-0.00033	50.322	50.313	0.010
7	0	1	1.81286	-0.00109		50.290	0.032	
(2	1	5)	1.76385	*****	51.789	-0.077	
8	0	0	1.71864	1.71839	0.00025	53.257	53.265	-0.008
0	3	2	1.67062	1.67014	0.00048	54.914	54.932	-0.017
2	3	-2	1.66950	0.00113		54.955	-0.040	
3	1	5	1.63834	1.63714	0.00119	56.091	56.135	-0.044

3	3	0	1.63878	-0.00044	56.074	0.016			
2	0	6	1.60541	1.60589	-0.00049	57.347	57.328	0.019	
3	1	-7	1.60598	-0.00058	57.324	0.022			
4	1	-7	1.60498	0.00043	57.363	-0.017			
3	3	1	1.58839	1.58817	0.00022	58.019	58.028	-0.009	
6	1	3	1.58799	0.00041	58.035	-0.016			
0	3	3	1.58032	1.57972	0.00060	58.344	58.368	-0.024	
2	3	2	1.58004	0.00029	58.356	-0.012			
4	0	5	1.58080	-0.00048	58.325	0.019			
4	2	-6	1.56682	1.56635	0.00047	58.896	58.915	-0.019	
5	1	4	1.56576	0.00106	58.940	-0.044			

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 33

.- LINES INDEXED = 30

.- LINES CALCULATED = 294

* AVERAGE 2-Theta DIFFERENCE FOR INDEXED LINES = -0.0036

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> = 0.1209E-03

<DELTA(2-THETA)> = 0.1373E-01

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) = 0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT

1.- $M(20) = 7.9$

2.- $F(20) = 9.1(0.0145, 151)$

3.- $F(30) = 7.4(0.0137, 294)$

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=115.000 Deg. BETA MAX=120.000 Deg.

ANGLE RANGE SCANNED : BETA MIN=120.000 Deg. BETA MAX=125.000 Deg.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL :

33615 241981 598408 341757 59140 8506 3040

END OF SEARCH FOR MONOCLINIC SOLUTIONS

--- TOTAL CALCULATION TIME : 229.440 SEC

DICVOL04 : USEFUL REFERENCES

- * BOULTIF, A. & LOUER, D. J. APPL. CRYST. (2004) 37, 724-731
- * LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.
- * BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

Fichier PCR brut :

COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 1 25 2 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 1

!

!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 0 0 0 3 0 0 0 -2 0 0 0

! >>> WARNING: Please check CTHM value <<<

!lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz

1.540600 1.544390 0.5000 40.0000 7.0000 0.0000 0.0000 30.0000 0.0000

!

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

10 0.30 1.00 1.00 1.00 1.00

!

! >>> WARNING: Select manually background points to improve the quality of the background <<<

! 2Theta/TOF Background

16.700 9403.000

17.895 9041.000

20.096 7509.333

21.795 6199.000

23.304 4708.333

25.191 3707.333

27.078 3860.333

27.770 3699.000

30.538 4433.333

30.789 4182.333

35.570 3653.667

37.520 2964.667

39.218 2543.667

40.161 2362.667

41.482 2295.333

43.873 1993.333

45.571 2116.667

47.081 2049.667

49.093 2491.667

51.358 2259.333

52.427 1956.667

54.125 1948.000

56.515 1944.000

56.704 1927.667

59.409 1902.333

!

! >>> WARNING: Extend the angular range to the whole measured pattern <<<

! Excluded regions (LowT HighT)

```

0.00 14.66
62.92 180.00
!
0 !Number of refined parameters
!
! Zero Code Sycos Code Sysin Code Lambda Code
-0.0397 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
!
phase 1:
!
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
0 0 0.0 0.0 0.0 2 0 0 0 0 0.00 0 5 0
! >>> WARNING: The following space group corresponds to the Lauë group <<<
! >>> in the crystal system that has been found by WDICVOL06. Please check <<<
! >>> carefully possible extinctions and Bravais lattice to find the <<<
! >>> correct space group. <<<
P 2/m <--Space group symbol
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
.10000E-03 0.25 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0
0.00000 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.0080 -0.0080 0.0090 0.0000 0.0000 0.00000 0.00000 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma
14.916800 5.259000 11.813000 90.000000 113.008003 90.000000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

Fichier PCR adapté pour l'affinement :

```

COMM WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1379.
! Files => DAT-file: LuWO_pur.DAT, PCR-file: luwo_pur_1
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 5 1 25 2 0 1 1 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 1 0 4 0 0 3 0 0 0 -2 0 0 0
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
  1.540600 1.544390 0.50000 40.000 7.0000 0.9100 0.0000 30.00 0.0000 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  10 0.30 1.00 1.00 1.00 1.00 15.0015 0.062900 60.0246 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
  16.7000 9403.0000 0.00
  17.8950 9041.0000 0.00
  20.0960 7509.3330 0.00
  21.7950 6199.0000 0.00
  23.3040 4708.3330 0.00
  25.1910 3707.3330 0.00
  27.0780 3860.3330 0.00
  27.7700 3699.0000 0.00
  30.5380 4433.3330 0.00
  30.7890 4182.3330 0.00
  35.5700 3653.6670 0.00
  37.5200 2964.6670 0.00
  39.2180 2543.6670 0.00
  40.1610 2362.6670 0.00
  41.4820 2295.3330 0.00
  43.8730 1993.3330 0.00
  45.5710 2116.6670 0.00
  47.0810 2049.6670 0.00
  49.0930 2491.6670 0.00
  51.3580 2259.3330 0.00
  52.4270 1956.6670 0.00
  54.1250 1948.0000 0.00
  56.5150 1944.0000 0.00
  56.7040 1927.6670 0.00
  59.4090 1902.3330 0.00
!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1

```



```

0.00 14.66
62.92 180.00
!
!
11 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.05127 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 57.85
!-----
phase 1:
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
0 0 0 0.0 0.0 1.0 2 0 0 0 0 0.000 0 5 0
!
P 21/m <--Space group symbol
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.10000E-03 0.25000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.00000 91.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.006994 -0.008000 0.017145 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
71.000 81.000 61.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
14.916797 5.259000 11.812999 90.000000 113.008003 90.000000
21.00000 31.00000 41.00000 0.00000 51.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 101.00 111.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
15.002 60.025 1

```

Fichier de sortie .SUM:

```

*****
** PROGRAM FullProf.2k (Version 5.60 - Jan2015-ILL JRC) **
*****

      M U L T I -- P A T T E R N
Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity
Refinement of X-ray and/or Neutron Data

Date: 12/09/2015 Time: 22:16:02.819

=> PCR file code: luwo_pur_1
=> DAT file code: LuWO_pur.DAT      -> Relative contribution: 1.0000
=> Title: WDICVOL04 solution (Automatic generated PCR file)

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

=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data
=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data
    Bragg-Brentano(X-rays) or Debye-Scherrer geometry(Neutrons)
=> The 5th default profile function was selected

=> Data supplied in free format for pattern: 1
=> Wavelengths: 1.54060 1.54439
=> Cos(Monochromator angle)= 0.9100
=> Absorption correction (AC), muR-eff = 0.0000 0.0000
=> Base of peaks: 2.0*HW* 7.00
==> Angular range, step and number of points:
    2Thmin: 15.001500 2Thmax: 60.024601 Step: 0.062900 No. of points: 717
=>-----> Pattern# 1
=> Profile Matching (fixed scale) for phase: 1
=> Scor: 1.8053

==> RESULTS OF REFINEMENT:

=> No. of fitted parameters: 2

-----
=> Phase No. 1 phase 1:                P 21/m
-----

=> No. of reflections for pattern#: 1: 580/2

```

--> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

-> Cell parameters :

14.94961 0.00000
5.25963 0.00000
11.85342 0.00000
90.00000 0.00000
112.99747 0.00000
90.00000 0.00000

-> overall scale factor : 0.000100000 0.000000000

-> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.77715 0.01868

-> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

-> Halfwidth parameters : 0.01150 0.00000

-0.00850 0.00000
0.01956 0.00000

-> Preferred orientation: 1.00000 0.00000

0.00000 0.00000

-> Asymmetry parameters : -0.09890 0.00000

-0.00793 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000

-> X and y parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

-> Strain parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000
0.00000 0.00000

-> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

--> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1

-> Zero-point: -0.0672 0.0009

-> Cos(theta)-shift parameter : 0.0000 0.0000

-> Sin(2theta)-shift parameter : 0.0000 0.0000

--> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR PATTERN: 1

-> Cycle: 12 -> MaxCycle: 20

-> N-P+C: 715

-> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1

-> Rp: 5.44 Rwp: 8.20 Rexp: 1.38 Chi2: 35.1 L.S. refinement

-> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1

-> Rp: 19.5 Rwp: 19.6 Rexp: 3.32 Chi2: 35.1

-> Deviance: 0.278E+05 Dev* : 38.91

=> DW-Stat.: 0.7929 DW-exp: 1.7723

=> N-sigma of the GoF: 645.086

--> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR PATTERN:

1

=> N-P+C: 712

=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1

=> Rp: 5.43 Rwp: 8.22 Rexp: 1.39 Chi2: 35.1 L.S. refinement

=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1

=> Rp: 19.4 Rwp: 19.6 Rexp: 3.31 Chi2: 35.1

=> Deviance: 0.277E+05 Dev* : 38.88

=> DW-Stat.: 0.7971 DW-exp: 1.7718

=> N-sigma of the GoF: 642.979

=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 35.3

BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1

=> Phase: 1 phase 1:

=> Bragg R-factor: 1.91 Vol: 857.952(0.000) Fract(%): 0.00(0.00)

=> Rf-factor= 1.60 ATZ: 0.000 Brindley: 1.0000

CPU Time: 5.098 seconds

0.085 minutes

=> Run finished at: Date: 12/09/2015 Time: 22:16:07.965

Fiche ICDD du Lu₂WO₆

Name and formula

Reference code: 00-023-1211
 PDF index name: Lutetium Tungsten Oxide
 Empirical formula: Lu₂O₆W
 Chemical formula: Lu₂WO₆
 Second chemical formula: Lu₂O₃ · WO₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: P21/m
 Space group number: 11
 a (Å): 10,9000
 b (Å): 15,7900
 c (Å): 10,0000
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 91,8700
 Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 1720,19

RIR: 6,10

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Corrosion
 Quality: Indexed (I)

Comments

Color: White
 Sample preparation: Prepared by heating Lu₂O₃ and WO₃ in air at 1200 C for 60 hours.

References

Primary reference: Gooden, McCarthy, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1971)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	5,44000	16,281	1,0
2	-1	3	0	4,73000	18,745	1,0
3	1	3	1	4,26000	20,835	2,0
4	1	2	2	3,90000	22,783	2,0
5	2	3	0	3,78000	23,517	3,0
6	3	0	0	3,63000	24,503	5,0
7	-3	0	1	3,44000	25,879	4,0
8	-3	1	1	3,37000	26,426	1,0
9	-3	2	0	3,30000	26,998	1,0
10	-1	1	3	3,15000	28,309	1,0
11	-2	3	2	3,05000	29,258	100,0
12	-3	0	2	2,98400	29,920	100,0
13	-3	2	2	2,79100	32,043	1,0
14	-1	3	3	2,74300	32,619	10,0
15	4	0	0	2,72300	32,865	20,0
16	0	6	0	2,63200	34,035	25,0
17	1	5	2	2,58200	34,715	4,0
18	1	6	0	2,55800	35,051	2,0
19	-3	0	3	2,49700	35,937	20,0
20	-3	1	3	2,46400	36,435	3,0
21	-4	3	1	2,36700	37,984	1,0
22	-3	5	1	2,33000	38,610	1,0
23	2	1	4	2,22200	40,568	1,0
24	4	3	2	2,15200	41,948	1,0
25	-2	5	3	2,13000	42,402	5,0
26	-2	3	4	2,10600	42,909	1,0
27	2	5	3	2,09500	43,146	2,0
28	-1	6	3	2,03600	44,462	1,0
29	4	2	3	2,00700	45,139	3,0
30	3	2	4	1,96800	46,085	5,0
31	1	0	5	1,95400	46,434	3,0
32	5	2	2	1,91400	47,464	1,0
33	3	3	4	1,89200	48,050	20,0
34	-4	0	4	1,87100	48,624	10,0
35	4	0	4	1,81200	50,315	50,0
36	-4	3	4	1,76300	51,816	3,0
37	6	3	0	1,71600	53,345	6,0
38	0	0	6	1,66700	55,044	5,0
39	1	0	6	1,63800	56,103	4,0
40	1	2	6	1,60500	57,363	5,0
41	-2	9	2	1,58900	57,995	5,0
42	-3	9	0	1,58000	58,357	7,0

Fiche ICDD du Y_2WO_6

Name and formula

Reference code: 00-023-1489
 PDF index name: Yttrium Tungsten Oxide
 Empirical formula: O_6WY_2
 Chemical formula: Y_2WO_6

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: P21/m
 Space group number: 11
 a (Å): 11,0100
 b (Å): 15,9600
 c (Å): 10,0800
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 91,7700
 Gamma (°): 90,0000
 Volume of cell (10^6 pm^3): 1770,41
 RIR: 2,90

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Corrosion
 Quality: Star (S)

Comments

Color: White
 Sample preparation: Prepared by heating Y_2O_3 and WO_3 in air at 1200 C for 60 hours.
 Additional pattern: To replace 15-546.
 Unit cell: Brixner et al. give refined cell dimensions of a smaller cell: $a=11.362$, $b=5.336$, $c=7.591$, $\beta=104.39^\circ$. [J. Solid State Chem., 7, p. 418 (1973)].

References

Primary reference: Gooden, McCarthy, Penn State University, University Prk, Pennsylvania, USA., *Private Communication*, (1971)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	5,03000	17,618	3,0
2	1	3	0	4,79000	18,508	4,0
3	1	3	1	4,30000	20,639	3,0
4	-2	2	1	4,17000	21,290	2,0
5	2	2	1	4,09000	21,712	1,0
6	-1	2	2	4,00000	22,206	1,0
7	1	2	2	3,93000	22,607	5,0
8	-2	3	0	3,82000	23,267	6,0
9	2	0	2	3,66000	24,299	10,0
10	-3	0	1	3,48000	25,577	5,0
11	3	1	1	3,34000	26,668	2,0
12	-2	3	2	3,08000	28,967	100,0
13	2	3	2	3,01500	29,605	100,0
14	3	3	1	2,87300	31,104	1,0
15	-3	2	2	2,81600	31,751	1,0
16	-1	3	3	2,76700	32,328	7,0
17	4	0	0	2,75100	32,521	20,0
18	0	6	0	2,66000	33,666	15,0
19	1	5	2	2,60900	34,345	5,0
20	0	0	4	2,51900	35,612	10,0
21	-3	4	2	2,40400	37,377	1,0
22	-3	5	1	2,35400	38,201	2,0
23	4	3	2	2,17500	41,484	2,0
24	2	6	2	2,15200	41,948	4,0
25	-2	3	4	2,12400	42,528	5,0
26	-4	2	3	2,08700	43,320	2,0
27	-1	6	3	2,05600	44,007	2,0
28	4	2	3	2,02900	44,623	3,0
29	-1	1	5	1,97800	45,839	3,0
30	1	0	5	1,97100	46,011	4,0
31	-1	2	5	1,93400	46,943	1,0
32	-4	6	0	1,91200	47,516	15,0
33	-4	0	4	1,88700	48,185	10,0
34	1	3	5	1,84800	49,269	2,0
35	4	0	4	1,83000	49,787	35,0
36	-3	1	5	1,77800	51,347	4,0
37	3	1	5	1,73300	52,781	4,0
38	0	7	4	1,69000	54,233	3,0
39	-6	3	2	1,65500	55,477	2,0
40	-6	1	3	1,62300	56,669	4,0
41	0	6	5	1,60600	57,324	3,0
42	-6	2	3	1,59800	57,637	5,0

Fiche ICDD du Lu₂(WO₄)₃

Name and formula

Reference code: 00-053-0216
 PDF index name: Lutetium Tungsten Oxide
 Empirical formula: Lu₂O₁₂W₃
 Chemical formula: Lu₂W₃O₁₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
 Space group: Pbcn
 Space group number: 60

a (Å): 13,7847
 b (Å): 9,8716
 c (Å): 9,9564
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,36
 Volume of cell (10⁶ pm³): 1354,84
 Z: 4,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Ceramic
 Corrosion
 Quality: Star (S)

Comments

Color: White
 General comments: Data collected in transmission mode.
 Hygroscopic.
 Sample source: Sample provided by Velikodnyi, Yu., Moscow State Univ., Russia.
 Sample preparation: Synthesized from Lu₂O₃ and WO₃ by annealing at 900 C for 2 days
 in air.
 Temperature: Pattern taken at room temperature.

References

Primary reference: Shpanchenko, R., Antipov, E., Moscow State Univ., Russia., *ICDD Grant-in-Aid*, (2002)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	6,89275	12,833	13,0
2	1	1	1	6,24920	14,161	35,0
3	0	0	2	4,97676	17,808	14,0
4	2	1	1	4,91544	18,032	46,0
5	1	0	2	4,68228	18,938	25,0
6	0	2	1	4,42176	20,065	54,0
7	1	1	2	4,23033	20,983	47,0
8	1	2	1	4,21010	21,085	49,0
9	3	1	0	4,16538	21,314	100,0
10	2	0	2	4,03612	22,005	13,0
11	2	2	0	4,01217	22,138	8,0
12	3	1	1	3,84278	23,127	36,0
13	2	1	2	3,73546	23,801	62,0
14	0	2	2	3,50490	25,392	71,0
15	4	0	0	3,44606	25,833	32,0
16	1	2	2	3,39657	26,216	12,0
17	3	0	2	3,37520	26,385	1,0
18	1	3	0	3,19887	27,868	25,0
19	3	2	1	3,18743	27,970	10,0
20	2	2	2	3,12388	28,551	16,0
21	4	1	1	3,09218	28,850	7,0
22	1	1	3	3,06680	29,094	32,0
23	2	1	3	2,86156	31,232	36,0
24	2	3	1	2,84513	31,417	79,0
25	4	0	2	2,83326	31,552	32,0
26	4	2	0	2,82515	31,645	20,0
27	3	2	2	2,78647	32,096	4,0
28	0	2	3	2,75391	32,486	8,0
29	4	1	2	2,72390	32,854	4,0
30	4	2	1	2,71786	32,929	5,0
31	1	2	3	2,70041	33,148	4,0
32	1	3	2	2,69172	33,258	5,0
33	5	1	0	2,65521	33,729	4,0
34	3	1	3	2,59572	34,526	10,0
35	3	3	1	2,58331	34,697	14,0
36	5	1	1	2,56405	34,966	3,0
37	2	3	2	2,55105	35,150	4,0
38	4	2	2	2,45726	36,538	2,0
39	5	0	2	2,41179	37,252	6,0
40	0	4	1	2,39561	37,513	2,0
41	1	1	4	2,37747	37,810	18,0
42	3	2	3	2,36105	38,083	5,0
43	3	3	2	2,35599	38,168	2,0
44	5	1	2	2,34082	38,425	11,0
45	2	4	0	2,32326	38,727	4,0
46	4	3	1	2,31561	38,860	1,0
47	1	3	3	2,30252	39,090	1,0
48	6	0	0	2,29698	39,188	3,0
49	2	1	4	2,27789	39,530	2,0
50	2	4	1	2,26295	39,802	1,0
51	0	2	4	2,22213	40,565	2,0
52	2	3	3	2,21216	40,756	5,0
53	1	2	4	2,19377	41,113	5,0
54	1	4	2	2,18300	41,325	23,0
55	5	2	2	2,16667	41,651	5,0
56	4	2	3	2,15123	41,964	9,0

57	3	1	4	2,13737	42,249	1,0
58	2	2	4	2,11475	42,723	6,0
59	2	4	2	2,10569	42,916	1,0
60	6	0	2	2,08538	43,355	5,0
61	6	2	0	2,08158	43,438	3,0
62	5	1	3	2,07237	43,641	3,0
63	6	1	2	2,03969	44,377	11,0
64	4	0	4	2,01761	44,889	4,0
65	3	2	4	2,00105	45,281	5,0
66	3	4	2	1,99230	45,491	7,0
67	1	4	3	1,96031	46,276	2,0
68	1	5	0	1,95401	46,434	4,0
69	5	3	2	1,94665	46,620	3,0
70	4	3	3	1,93288	46,972	5,0
71	1	5	1	1,91817	47,354	1,0
72	2	4	3	1,90371	47,736	2,0
73	7	1	1	1,89586	47,946	2,0
74	2	1	5	1,87804	48,430	11,0
75	4	2	4	1,86707	48,733	21,0
76	4	4	2	1,86183	48,879	19,0
77	6	1	3	1,85549	49,057	12,0
78	6	3	1	1,85072	49,192	18,0
79	7	0	2	1,83040	49,775	4,0
80	3	3	4	1,82197	50,021	6,0
81	3	5	0	1,81457	50,239	3,0
82	5	4	1	1,80778	50,441	1,0
83	7	1	2	1,79958	50,687	3,0
84	2	2	5	1,78298	51,193	3,0
85	2	5	2	1,77335	51,491	7,0
86	6	3	2	1,76293	51,818	1,0
87	0	4	4	1,75252	52,149	14,0
88	1	4	4	1,73836	52,606	4,0
89	5	2	4	1,72991	52,883	2,0
90	5	4	2	1,72383	53,084	12,0
91	4	4	3	1,71634	53,334	5,0
92	3	5	2	1,70409	53,748	2,0
93	1	3	5	1,69057	54,213	11,0
94	1	5	3	1,68360	54,456	3,0
95	8	1	1	1,67305	54,828	3,0
96	7	1	3	1,66867	54,984	4,0
97	6	4	1	1,65809	55,365	2,0
98	2	5	3	1,64714	55,765	10,0
99	6	3	3	1,63769	56,115	3,0
100	8	0	2	1,62765	56,492	3,0
101	4	5	2	1,61992	56,786	1,0
102	1	6	1	1,61140	57,114	3,0
103	8	1	2	1,60584	57,330	3,0
104	6	2	4	1,59786	57,643	4,0
105	6	4	2	1,59276	57,845	6,0
106	5	5	1	1,58476	58,165	1,0
107	2	6	1	1,58020	58,349	1,0
108	0	2	6	1,57295	58,644	2,0
109	1	2	6	1,56182	59,103	11,0
110	8	2	2	1,54626	59,758	7,0
111	3	1	6	1,54184	59,947	3,0
112	5	2	5	1,53400	60,285	4,0
113	7	1	4	1,52600	60,634	9,0
114	2	4	5	1,51232	61,241	1,0
115	7	3	3	1,50602	61,525	2,0
116	9	1	1	1,49590	61,987	1,0
117	3	2	6	1,48759	62,372	5,0

118	4	6	0	1,48436	62,523	6,0
119	3	6	2	1,47979	62,738	5,0
120	0	6	3	1,47349	63,037	5,0
121	3	5	4	1,46652	63,371	8,0
122	9	0	2	1,46356	63,514	1,0
123	2	3	6	1,44802	64,277	3,0
124	6	5	2	1,43383	64,991	2,0
125	5	0	6	1,42202	65,598	4,0
126	4	4	5	1,41285	66,078	1,0
127	5	1	6	1,40695	66,391	1,0
128	5	6	1	1,39912	66,811	2,0
129	7	5	0	1,39401	67,088	4,0
130	1	7	1	1,38855	67,387	3,0
131	7	5	1	1,38038	67,840	1,0
132	9	3	1	1,37588	68,092	1,0
133	0	2	7	1,36607	68,649	3,0
134	1	2	7	1,35986	69,007	1,0
135	5	4	5	1,35053	69,552	1,0
136	2	6	4	1,34558	69,845	1,0
137	3	5	5	1,34062	70,141	2,0
138	6	1	6	1,33306	70,598	1,0

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: A. Cleve, Z. Anorg. Chem. 32, 129 (1902).
- [2]: H.J. Borchardt, J. Chem. Phys. 39, 3, 504 (1964).
- [3]: G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1488 (1966).
- [4]: L.G. Sillen and K. Lundborg, Z. Anorg. allg. Chem. 252, 2 (1943).
- [5]: A.N. Pokrovskii, V.K. Rybakov and V.K. Trunov, Zh. Neorg. Khim., 2342 (1969) [Eng. Trans. , 1233 (1969)].
- [6]: H. Kharbache, " Propriétés de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_5$: analyse des couplages Eu^{3+} - Eu^{3+} et des mécanismes de division de photons" . Thèse de doctorat, université Blaise Pascal –Clermont-Ferrand II, 2008. French.
- [7]: G. Boulon. Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications. Revue de Physique Appliquée, 1986, 21 (11), P.689-707.
- [8]: Xiang-Yang Chen, Zhi-Jun Zhang Ang Feng, MengXu, Jing-Tai Zhao, Fang-Fang Xu. Materials Research Bulletin 70 (2015): 26–31.
- [9]: C. VARONA : "Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour micro lasers bleu et infrarouge"
- [10]: Image via Springer Materials.
- [11]: Z. Zhang, H. Zhang, et al. "Structure refinement of Lu_2WO_6 and luminescent properties of Eu^{+3} , Pr^{+3} doped Lu_2WO_6 ". Journal of alloys and compounds 466 (2008): 258-263.
- [12]: J. Hanuza, M. Maczaka et al. "The structure and spectroscopic properties of $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{WO}_4)_3$ crystals in orthorhombic and monoclinic phases". Journal of solid state chemistry 105 (1993):49-69.
- [13] 2. M-H.Chambriera, S. Kodjikiana, R.M. Ibbersonb, F. Goutenoirea (February 2009) Journal of Solid State Chemistry Volume 182, Issue 2, P: 209–214.

- [14]: O. Beury et al. (1978). "Investigation of a new structural type for Y_2WO_6 ". *Journal of Mat. Res. Bull* (13): 953-957.
- [15]: L.H. Brixner, A.W. Sleight and M.S. Liciš, *J. Solid State Chem.* 186, (1972).
- [16]: L.H. Brixner, A.W. Sleight and C.M. Foris, *J. Solid State Chem.* 418, (1973).
- [17]: T.M. Polyanskaya, S.V. Borisov and N.V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* 193, 83 (1970) *IEng. Trans.* 15, 636 (1971).
- [18]: Xiang-Yang Chen, Zhi-Jun Zhang, Ang Feng, Meng Xu, Jing-Tai Zhao, Fang-Fang Xu. *Materials Research Bulletin* 70 (2015):26–31.
- [19]: J. Huang, J. Xu, et al. *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011): 843–847.
- [20]: X.Yang Chen, Z.J. Zhang, et al. "Electronic structure, optical and thermal /concentration quenching properties of $Lu_{2-2x}Eu_{2x}WO_6$ ($0 < x < 0.2$)". *Materials Research Bulletin*,70 (2015): 26–31.
- [21]: Lianhua Tian, Ping Yang, Hao Wu, Fengyue Li. *Journal of Luminescence* 130 (2010): 717–721.
- [22]: G. ANDROZ, " Etude d'un laser à fibre de ZBLAN dopée au thulium émettant dans le proche infrarouge". Thèse de doctorat, faculté des Sciences et de Génie université LAVAL QUÉBEC (2010).
- [23]: N. WEIBEL, " Marqueurs Luminescents à Base d'Ions Lanthanides : Synthèse, Propriétés et Marquage de Protéine". Thèse de doctorat, université Louis Pasteur - Strasbourg I (2005).
- [24]: L. Guerbous, "Etude des propriétés spectroscopiques de quelques composés en vue d'applications dans le domaine des matériaux scintillateurs et des lasers accordables dans l'ultra-violet". Thèse de doctorat ès sciences, université FERHAT ABBAS, Sétif.
- [25]: A. JARRY, "Optimisation et caractérisation des propriétés de transport de nouveaux électrolytes céramiques pour pile à combustible conductrice protonique et anionique dérivés de $BaIn_{0.8}Ti_{0.2}O_{2.6-n}(OH)_{2n}$ (BITO2)". Thèse de doctorat, université de Nantes (2012).

[26] : J. J. Rousseau, A. Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie. Dunod, (2007) Paris (France), p. 122-133.

[27] : S. BEKHBEKH, "Etude structurale par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique". Mémoire de magister, université de Constantine.

[28] : M. H. CHAMBRIER, "Analyse structural au sein du diagramme de phase $\text{La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ et exploration des propriétés de conduction ionique". Thèse de doctorat, université de Maine (France), 2009.

[29] : C. TARIFA, "Synthèse, caractérisation et structure par diffraction des RX d'oxalates mixtes de baryum, calcium et strontium". Thèse de doctorat, université de Constantine (2005).

[30] : [http : //www.ill.eu/sites/fullprof/php/programs/d87c.html ?pagina=Winplotr](http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/programs/d87c.html?pagina=Winplotr).

[31] : K. BEBELGACEM, "Influence de l'erreur expérimentale sur la détermination de la symétrie de la maille cristalline". Mémoire de magister, université de Constantine.

[32] : G. GBABODE, "Etude du polymorphisme et de la miscibilité à l'état solide dans la série des acides gras saturés". Thèse de doctorat, université de Bordeaux 1 (France) (2005).

[33] : N. KOZHAYA, "Croissance et caractérisation de fibres monocristallines de nouveaux matériaux pour micro-lasers bleus et UV". Thèse de doctorat, université de Metz (UPVM) (2011) : 75-77.

[34] : C. DAHER, "Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications". Thèse de doctorat, université de Pierre et Marie Curie (France), (2012).

[35] : A. Boultif, D. Louer, J. Appl. Cryst., 24, (1991), 987-993.

[36] : H. M. Van Noort, T. J. A. Popma (1985). "Concentration dependent site occupancy in Europium doped Y_2WO_6 as studied by ^{151}Eu Mossbauer spectroscopy". Solide State Communications, Vol. 55, No. 1: 77-79.

[37] : J. A. W. v. d. Does de Bye, J. Hornstra, et al. (1989). "Luminescence of $\text{Y}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_6$ ". Journal of Luminescence, 43 :339-353.

- [38]: H. Gao, Y. Bai, et al. (2015). "Microsphere morphology tuning and photoluminescence properties of monoclinic Y_2WO_6 ". Journal of Crystal Growth, 416: 148-153.
- [39]: J. R. CARVAJAL, an introduction to the program Fullprof 2000 (2001), Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) (France).
- [40]: X. Yang Chen et al. (2014). "Preparation, and characterizations of a novel luminescence $Lu_2WO_6 : Eu^{3+}$ film as potential scintillator". Applied surface science. (317): 730-736
- [41]: H. AitAhaain, A. Taoufyd, et al., Journal of solid state chemistry 218 (2014) 124-130.
- [42]: J. H. G. Bode, H.R. Kujjt, et al., Journal of solid state chemistry 8, (1973) : 114-119.
- [43]: B. Ding, C. Han et al. "Tuning oxygen vacancy photoluminescence in monoclinic Y_2WO_6 by selectively occupying yttrium sites using lanthanum". Scientific reports, 5: 9443, DOI: 10.1038/srep09443 (2015).
- [44]: A. K. Arora, R. Nithya, et al..Journal of solid state communications 129 (2004): 9-13.

