



**HAL**  
open science

**Etudes structurales et propriétés de luminescence de  
nouveaux composés des systèmes Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln  
= terres rares)**

Veronique Jubera

► **To cite this version:**

Veronique Jubera. Etudes structurales et propriétés de luminescence de nouveaux composés des systèmes Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = terres rares). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT : 2001BOR12363 . tel-00135418

**HAL Id: tel-00135418**

**<https://theses.hal.science/tel-00135418>**

Submitted on 7 Mar 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° D'ORDRE : 2363

# THESE

PRESENTEE A  
**L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **Veronique JUBERA**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

(arrêté du 30 mars 1992)

SPECIALITE : **PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE**

---

Structures cristallines et propriétés de luminescence  
de nouveaux composés des systèmes  
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}$  = terres rares)

---

SOUTENUE LE : 11 Juillet 2001

APRES AVIS DE :

MM. Marc LEBLANC.....RAPPORTEURS  
Daniel VIVIEN

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN FORMEE DE :

MM. Jean ETOURNEAU.....PRESIDENT  
Jeannette DEXPERT.....RAPPORTEUR  
Jean-Pierre CHAMINADE.....EXAMINATEUR  
Claude FOUASSIER.....EXAMINATEUR  
Marc LEBLANC.....EXAMINATEUR  
Daniel VIVIEN.....EXAMINATEUR



A mes parents, à mes sœurs, Marie et Nelly

**ZEIN DÄ DENEN ARTEÄN ÄBERÄTSENÄ ?  
FÄMILIÄZ GOGOBETETZEN DENÄ.**

"Quelle est la plus grande des richesses entre toutes ?  
Se remplir l'esprit de sa famille."



Ce travail de recherche a été mené à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Que Mr. Jean Etourneau, Directeur de l'ICMCB, trouve ici le témoignage de toute ma gratitude pour m'avoir accueillie dès janvier 98 dans les locaux de l'institut et pour avoir accepté de tenir la présidence de mon jury de thèse.

Messieurs Marc Leblanc, Professeur à l'Université du Maine, Le Mans et Daniel Vivien, Professeur à l'ENSCP, Paris ont été les rapporteurs de ce travail. Ils composent le jury avec Mme Jeannette Dexpert, Chargée de Recherche au CEMES, Toulouse. Je les remercie tous vivement d'avoir accepté de juger ce travail.

Ces trois années passées sous le suivi de Messieurs Jean-Pierre Chamínade, Claude Fouassier et Alain Garcia ont été pour moi des plus révélatrices et formatrices. En plus des nombreuses connaissances qu'ils m'ont transmises, ils m'ont appris ce qu'est la rigueur scientifique. Je leur témoigne ici toute ma reconnaissance pour leurs compétences respectives, leur disponibilité et leur gentillesse.

Toute ma gratitude s'adresse à Mr Pierre Gravereau pour les heures qu'il m'a consacrées et pour son aide précieuse dans les études cristallographiques. Je remercie aussi toute l'équipe des "rayons X", Messieurs Jean-Pierre Cazorla, Eric Lebraud et Stanislas Pechev pour leur contribution et leur savoir-faire.

Toute ma sympathie va à Mr François Guillen pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée et la place qu'il m'a faite dans son "antre". Je peux à présent affirmer que le fonctionnement du cryostat à azote n'a plus de secret pour moi!

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs François Weill, Michel Couzi (LPCM), Gérard Villeneuve (CRPAA) et Bernard Moine (LPCMD) pour leur participation dans les domaines de la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie par diffusion Raman, l'interprétation des spectres R.P.E. et l'enregistrement de spectres V.U.V. ainsi qu'à Messieurs Pierre Durand et Joël Villot que j'ai sollicités à maintes reprises.

Je ne saurais oublier toutes les personnes du groupe V, les permanents, Mesdames Evelyne Fargin et Geneviève Leduc et Messieurs Thierry Cardinal, et Gilles Le Flem, Roger Olazcuaga et Claude Parent, les étudiants, Brito F., Laeticia P. et Ilias B. ainsi que les personnes qui ont partagé avec moi le bureau D07, "Mr Dinh" et les trois "postdocs Rhodia", Stéphanie B., François L. et le tout dernier, Wilfried B.. Je les remercie tous pour leur accueil et les nombreuses discussions scientifiques ou non que nous avons pu échanger.

Toute ma sympathie à Stéphane Toulon, notre bibliothécaire grâce à qui les recherches bibliographiques sont devenues un jeu d'enfants!

Un petit mot pour Monsieur Léopold Fournes qui m'a donné la chance de faire des heures d'enseignement.

Pour finir, un gros clin d'œil à Christophe V., Philippe L., Stéphane D., J-B. M., Stéphanie U., Franck J. et les filles de la Salle, Céline G., Myriam D. pour leur soutien au quotidien.

SOMMAIRE	1
INTRODUCTION	7

---

**1. ÉTUDES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSÉS DES  
DIAGRAMMES TERNAIRES  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$   
(*Ln* : LANTHANIDE ET YTTRIUM).**

---

<b>1.1.</b>	<b>LES BORATES DE LITHIUM ET DE TERRE RARE.</b>	<b>11</b>
1.1.1.	Composés rencontrés dans la littérature - Rappel des descriptions structurales.	11
1.1.1.1.	Les phases de formulation $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ ( <i>Ln</i> : Nd-Lu, Y).	11
1.1.1.2.	Les phases de formulation $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$ ( <i>Ln</i> : La-Yb, Y).	13
1.1.2.	Une nouvelle composition : les borates de lithium et de terre rare de type $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ ( <i>Ln</i> : Gd, Y, Er, Yb, Lu...).	17
1.1.2.1.	Méthode de préparation.	17
1.1.2.2.	Données cristallographiques de $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ .	19
1.1.2.3.	Description structurale de $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ .	23
1.1.2.4.	Comparaison avec les phases homologues $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ ( <i>Ln</i> : La, Nd).	25
<b>1.2.</b>	<b>LES OXYBORATES DE LITHIUM ET DE TERRE RARE.</b>	<b>27</b>
1.2.1.	Les composés de formulation $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ ( <i>Ln</i> : Pr-Tm, Y).	27
1.2.1.1.	Méthode de préparation.	27
1.2.1.2.	Détermination structurale.	28
1.2.1.3.	Description de la structure.	33
1.2.1.4.	Etendue de cette nouvelle famille de composés.	38



<b>1.2.2.</b>	<b>Les composés de formulation <math>\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3</math> (<math>\text{Ln}</math> : Yb, Lu).</b>	<b>41</b>
1.2.2.1.	Méthode de préparation.	41
1.2.2.2.	Détermination de la structure.	42
1.2.2.3.	Description de la structure.	47
<b>1.2.3.</b>	<b>Les composés de formulation <math>\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3</math> (<math>\text{Ln}</math> : La, Nd-Gd).</b>	<b>52</b>
1.2.3.1.	Méthode de préparation.	52
1.2.3.2.	Etude structurale.	52
$\alpha$ )	<i>Détermination de la structure.</i>	53
$\beta$ )	<i>Description de la structure.</i>	56
$\gamma$ )	<i>Etendue de la famille de composés <math>\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3</math>.</i>	60
1.2.3.3.	Etude de microscopie électronique en transmission.	60
1.2.3.4.	Etude par spectroscopie Raman.	64
$\alpha$ )	<i>Détermination des modes de vibration attendus.</i>	64
$\beta$ )	<i>Analyse des résultats obtenus.</i>	67
$\gamma$ )	<i>Bilan des observations faites en spectroscopie Raman.</i>	71
1.2.3.5.	Synthèse des résultats obtenus.	71
<b>1.3.</b>	<b>POINTS REMARQUABLES SUR LES DIFFÉRENTES STRUCTURES CRISTALLINES - COMPARAISON.</b>	<b>73</b>
<b>1.3.1.</b>	<b>Etendue des différentes familles.</b>	<b>73</b>
<b>1.3.2.</b>	<b>Environnement de la terre rare.</b>	<b>74</b>
1.3.2.1.	Nature des polyèdres de coordination de la terre rare.	74

1.3.2.2.	Agencement des polyèdres de coordination de la terre rare.	79
$\alpha$ )	Assemblage monodimensionnel des polyèdres $LnO_n$ .	79
$\beta$ )	Assemblage bidimensionnel des polyèdres $LnO_n$ .	79
$\gamma$ )	Assemblage tridimensionnel des polyèdres $LnO_n$ .	79
<b>1.3.3.</b>	<b>Environnement des atomes de bore.</b>	<b>80</b>
<b>1.3.4.</b>	<b>Environnement des atomes de lithium.</b>	<b>81</b>
<b>1.3.5.</b>	<b>Environnement des atomes d'oxygène dans les oxyborates.</b>	<b>83</b>
1.3.5.1.	Description des phases $LiLn_6O_5(BO_3)_3$ .	85
1.3.5.2.	Description des phases $Li_2Ln_5O_4(BO_3)_3$ .	85
1.3.5.3.	Description des phases $LiLn_2O_2BO_3$ .	87
1.3.5.4.	Bilan.	87
<b>1.3.6.</b>	<b>Remarque.</b>	<b>88</b>
<b>PARTIE I - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		<b>89</b>

---

## 2. ETUDE DE LA LUMINESCENCE DES IONS LANTHANIDES DANS LES BORATES ET OXYBORATES DE LITHIUM ET DE TERRE RARE.

---

<b>2.G.</b>	<b>GENERALITES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>91</b>
<b>2.G.1.</b>	<b>La luminescence - Généralités</b>	<b>91</b>
2.G.1.1.	Introduction	91
2.G.1.2.	Transitions électroniques	93
$\alpha$ )	Règles de sélection	93
$\beta$ )	Nature des transitions électroniques des ions lanthanides mises en jeu dans le processus de luminescence	95

---

2.G.1.3. Les rendements quantiques de luminescence	98
<b>2.G.2. Techniques expérimentales</b>	<b>100</b>
2.G.2.1. Types d'appareillages employés pour les mesures optiques	100
2.G.2.2. Méthodes de préparation	101
<b>2.1. LUMINESCENCE DE LA PHASE <math>\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3</math>.</b>	<b>103</b>
2.1.1. Travaux antérieurs.	103
2.1.2. Le composé $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .	103
<b>2.2. LUMINESCENCE DE L'ION <math>\text{Yb}^{3+}</math> DANS <math>\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3</math>.</b>	<b>109</b>
2.2.1. Travaux antérieurs.	109
2.2.2. L'oxyborate $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}^{3+}$ .	111
<b>2.3. LUMINESCENCE DES COMPOSÉS ACTIVÉS À L'EUROPIUM TRIVALENT.</b>	<b>113</b>
2.3.1. Absorption des composés activés à l'euporium.	113
2.3.2. Transitions $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ - Excitations sélectives.	113
2.3.3. Répartition spectrale de l'émission de l'euporium trivalent dans les borates et les oxyborates.	117
2.3.4. Spectres d'excitation des borates et oxyborates activés à l'euporium trivalent.	120
2.3.5. Influence de la concentration en euporium sur les caractéristiques de la luminescence.	123
2.3.6. Etude des durées de vie.	127

2.3.7.	<b>Rendements quantiques de luminescence.</b>	128
2.3.8.	<b>Remarque : émission de <math>\text{Eu}^{3+}</math> dans <math>\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3</math>.</b>	132
2.3.9.	<b>Synthèse des résultats obtenus sur la luminescence de <math>\text{Eu}^{3+}</math>.</b>	137
<b>2.4.</b>	<b>LUMINESCENCE DES COMPOSÉS ACTIVÉS AU THULIUM TRIVALENT.</b>	<b>139</b>
2.4.1.	<b>Nature des transitions.</b>	<b>140</b>
2.4.1.1.	Spectres d'absorption.	140
2.4.1.2.	Spectres d'excitation.	141
2.4.1.3.	Spectres d'émission.	145
$\alpha$ )	<i>Les borates de lithium et de terre rare.</i>	145
$\beta$ )	<i>Les oxyborates de lithium et de terre rare.</i>	148
2.4.2.	<b>Influence de la concentration sur la luminescence du thulium.</b>	<b>154</b>
2.4.3.	<b>Coordonnées trichromatiques de l'émission de <math>\text{Tm}^{3+}</math>.</b>	<b>155</b>
2.4.4.	<b>Etude des durées de vie.</b>	<b>156</b>
2.4.5.	<b>Evaluation des rendements.</b>	<b>157</b>
2.4.6.	<b>Synthèse des résultats obtenus sur la luminescence de <math>\text{Tm}^{3+}</math>.</b>	<b>158</b>
<b>2.5.</b>	<b>LUMINESCENCE DES COMPOSÉS ACTIVÉS AU CÉRIUM.</b>	<b>161</b>
2.5.1.	<b>Propriétés optiques des borates de lithium et de terre rare activés au cérium.</b>	<b>162</b>
2.5.1.1.	Spectres optiques.	162
$\alpha$ )	<i>Spectres d'absorption.</i>	162
$\beta$ )	<i>Spectres d'émission.</i>	162
$\gamma$ )	<i>Spectres d'excitation.</i>	164
2.5.1.2.	Influence de la concentration en cérium sur l'intensité de luminescence.	164

2.5.1.3.	Calculs de rendements.	165
2.5.1.4.	Déclins de luminescence.	165
<b>2.5.2.</b>	<b>Propriétés optiques des oxyborates de lithium et de terre rare activés au cérium.</b>	<b>167</b>
2.5.2.1.	Spectres de réflexion diffuse.	167
2.5.2.2.	Spectres d'émission et d'excitation.	168
$\alpha$ )	<i>L'oxyborate <math>LiY_6O_5(BO_3)_3: Ce.</math></i>	168
$\beta$ )	<i>L'oxyborate <math>LiLa_2O_2BO_3: Ce.</math></i>	172
$\gamma$ )	<i>L'oxyborate <math>Li_2Lu_5O_4(BO_3)_3: Ce.</math></i>	175
<b>2.5.3.</b>	<b>Synthèse des résultats obtenus sur la luminescence de <math>Ce^{3+}</math>.</b>	<b>177</b>
PARTIE II - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		179
CONCLUSION GENERALE		185
ANNEXE 1 -LA CHROMATICITE		189
ANNEXE 2 -DEFINITION DES DIFFERENTS FACTEURS DE MERITE		191

## INTRODUCTION

### LES MATERIAUX LUMINESCENTS.

Un **luminophore** est un solide qui transforme un certain type d'énergie en radiations électromagnétiques. L'utilisation des terres rares au sein de matériaux appelés luminophores a véritablement débuté avec l'augmentation de la pureté des produits de départ. Considérées comme coûteuses il y a quelques décennies, les **terres rares** font, à ce jour, partie de notre quotidien. Les lampes fluorescentes actuelles peuvent contenir jusqu'à cinq éléments des terres rares. La couleur bleue est obtenue avec le composé  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ , le vert avec  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$  et le rouge avec  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . Les domaines d'applications des matériaux à base de terres rares sont aujourd'hui nombreux et variés puisqu'ils concernent l'éclairage (lampes fluorescentes...), la visualisation (écrans à tube cathodique, écrans électroluminescents, panneaux à plasma...), mais aussi l'équipement médical (écrans renforceurs de rayons X, gamma caméras, tomographie d'émission de positons...), scientifique (détection en physique des particules hautes énergies, calorimétrie électromagnétique...) et industriel (contrôle de procédés, systèmes de sécurité...) [I1-I6].

### LES BORATES [I7, 8].

Suite aux premières études ciblées sur les propriétés de luminescence des orthoborates activés par des terres rares telles que l'europium et le terbium ( $M\text{BO}_3$ ,  $M$ : Sc, Y, In, La, Gd, Lu), on a assisté à une résurgence des activités de recherche portant sur ces matériaux pour des applications en tant que luminophores pour la visualisation. Un nouveau type d'écrans est, en effet, récemment apparu sur le marché. Ces dispositifs appelés panneaux à plasma, P.D.P. (Plasma Display Pannel) utilisent un mode d'excitation par rayonnement dans l'ultraviolet du vide (V.U.V. : vacuum ultraviolet). Une décharge électrique envoyée au sein d'un mélange gazeux contenant du xénon et du néon en certaine proportion crée un rayonnement V.U.V. entre 147 et 190nm avec un maximum d'intensité à 168nm ( $\sim 7,4\text{eV}$ , valeur proche de la bande interdite des borates). Ce rayonnement est ensuite absorbé par trois luminophores qui ré-émettent des radiations bleues ( $\text{BaMg}_x\text{Al}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{2+}$ ), vertes ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ) et rouges ( $(\text{Gd},\text{Y})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ). Un rendement élevé de conversion des photons V.U.V. en photons visibles nécessite une forte absorption dans le domaine de longueurs d'onde d'excitation. Deux mécanismes en sont à l'origine : l'absorption peut se faire soit par le biais de transitions

permises telles que les bandes de transfert de charge (B.T.C.) ou des transitions 4f-5d de l'ion luminescent, soit par les transitions bande de valence → bande de conduction de la matrice ; dans le second cas, elle doit être suivie par un transfert efficace de l'énergie de recombinaison des paires électron-trou créées aux ions luminescents.

Outre un rendement de conversion élevé, les critères de choix des luminophores en visualisation sont :

- des durées de vie suffisamment courtes pour éviter les phénomènes de rémanence à l'écran,

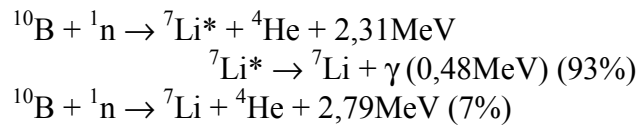
- une répartition spectrale appropriée pour la visualisation (Annexe 1: la chromaticité).

A chaque couleur correspondent deux coordonnées trichromatiques x et y qui doivent être comprises dans une plage de valeurs bien précises. Dans le diagramme de chromaticité, les points représentatifs de la couleur de l'émission des luminophores bleu, vert et rouge doivent constituer les sommets d'un triangle englobant la quasi-totalité des couleurs naturelles. Dans le cas du bleu et du rouge, l'émission doit se situer dans un étroit domaine de longueurs d'onde, autour de 450nm et 610-620nm respectivement, la sensibilité de l'œil devenant très faible aux limites du spectre visible.

$\text{GdBO}_3: \text{Eu}^{3+}$  est actuellement le luminophore rouge le plus efficace pour une excitation par un plasma néon-xénon mais il donne une couleur un peu trop orangée pour la visualisation. Une caractéristique favorable du borate  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3: \text{Eu}^{3+}$  est la largeur de la bande interdite, environ 7,5eV [19], valeur proche du maximum de la bande d'émission du plasma. C'est en effet pour les transitions conduisant aux états inférieurs de la bande de conduction que l'efficacité d'une excitation par l'intermédiaire du réseau est généralement la plus grande. Aux énergies plus élevées, le rendement diminue en raison d'une part de la dissociation des paires électron-trou et d'autre part de l'augmentation des pertes dues aux défauts de surface, conséquence de l'augmentation de l'absorption. La fraction de grande longueur d'onde du rayonnement plasma est absorbée par la bande de transfert de charge de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

En raison de l'existence d'un centre de symétrie,  $\text{InBO}_3: \text{Tb}^{3+}$  donne une émission plus verte que celle généralement observée dans les borates activés au terbium ; il est utilisable pour les projections par tubes cathodiques mais présente un faible rendement sous excitation dans le V.U.V..

L'utilisation des borates est d'autre part envisagée pour la détection des neutrons. L'absorption de neutrons conduit à la formation de particules ionisantes secondaires suivant les réactions :



Au sein des matériaux scintillateurs, l'énergie de recombinaison des paires électron-trou créées est transférée à l'ion luminescent. L'ion le plus approprié est le cérium en raison de la rapidité de son déclin.

Enfin, ce sont aussi des matériaux qui présentent parfois des propriétés en optique non-linéaire (matériaux non centro-symétriques). Certains associent effet laser et doubleur de fréquence [I10-I14].

## OBJECTIFS DE CE TRAVAIL

L'intérêt des borates pour les différentes applications explicitées précédemment nous a amené à explorer en détail des diagrammes ternaires  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} =$  lanthanides, yttrium).

Outre l'existence de deux types de borates de formulation  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}-\text{Yb}, \text{Y}$ ) et  $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Yb}$ ) découverts dès 1977 par Abdullæv et al, cette étude a révélé la présence de quatre nouvelles familles de composés définis : les borates  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) et les oxyborates  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Tm}$ ),  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ ) et  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}-\text{Gd}$ ).

L'étude des structures de chacune de ces familles de composés constitue la première partie de ce mémoire. La structure d'un représentant de chacune d'entre elles a été déterminée par diffraction X sur monocristal. Une synthèse des résultats obtenus permet d'établir un classement entre les divers arrangements structuraux observés. Ainsi les polyèdres de coordination anioniques des terres rares constituent des réseaux mono, bi et tridimensionnels. Une autre description sera basée sur l'assemblage des polyèdres de coordination cationiques  $\text{OLn}_4$ , dans le cas des oxyborates de lithium et de terre rare.

La seconde partie de ce travail porte sur la luminescence d'ions activateurs tels que l'euporium trivalent, le thulium trivalent et le cérium au sein de ces différentes familles de composés. Afin d'évaluer leurs intérêts en vue d'une utilisation dans les applications précédemment décrites, la nature des émissions, les temps de déclin, les coordonnées trichromatiques et enfin les rendements quantiques ont été déterminés. Nous décrirons également la luminescence de l'oxyborate  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ , utilisé comme réseau-hôte, et celle de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  dans  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ , toutes deux dues à des transitions électroniques entre l'oxygène et la terre rare.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [I1] G. Blasse et B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Ed. Springer-Verlag (1994).
- [I2] J. Koike, T. Kojima, R. Toyonago, A.Kagami, T. Hase et S. Inaho, *J. Electrochem. Soc.*, 126(6) (1979) 1008.
- [I3] I. Koiwa, Y.Terao et H. Sawai, *J.Electrochem. Soc.*, 138(7) (1991) 2075.
- [I4] A. Morell et N. El Khiati, *J. Electrochem. Soc.*, 140(7) (1993) 2019.
- [I5] P. Maestro et D. Huguenin, *J. Alloys Compd.*, 225 (1995) 520.
- [I6] G. Blasse, *J. Alloys Compd.*, 225 (1995) 529.
- [I7] K.C. Mishra, B.G. DeBoer, P.C. Schmidt, I. Osterloh, M. Stephan, V. Eyert et K.H. Johnson, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 102(12) (1998) 1772.
- [I8] J. Li, C.G. Duan, Z.Q. Gu et D.S. Wang, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, 57(12) (1998) 6925.
- [I9] A. Mayolet, Thèse de doctorat, "Etude des processus d'absorption et de transfert d'énergie au sein de matériaux inorganiques luminescents dans le domaine U.V. et V.U.V.", Université de Paris XI, Orsay (1995).
- [I10] D.A. Keszler, A. Akella, K.I. Schaffers et T. Alekel III, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 329 (1994) 15.
- [I11] C. Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zeng et L. Yui, *Nature*, 373 (1995) 322.
- [I12] G. Aka, A. Kahn-Arari, D. Vivien, J.M. Benitez, F. Salin et J. Godard, *Eur. J. Solid State Inorg Chem.*, 333 (1996) 727.
- [I13] A. Majchrowski et J. Zmija, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1378 (1997) 52.
- [I14] E.V. Koporulina, N.I. Leonyuk, S.N. Barilo, L.A., Kurnevich, G.L. Bychkov, A.V. Mokhov, G. Bocelli, L. Righi, *J. Cryst. Growth*, 198/199 (1999) 460.

# 1-ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSES DES DIAGRAMMES TERNAIRES $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ (*Ln* : LANTHANIDE ET YTTRIUM).

## Types d'appareillage.

Les diffractogrammes X effectués sur des poudres microcristallines ont été enregistrés sur un diffractomètre en mode Bragg-Brentano (Philips PW304  $\theta-\theta$ ) en utilisant l'anticathode  $\text{CuK}\alpha$ .

Un diffractomètre de type quatre cercles (Enraf-Nonius CAD-4) a permis la collecte des réflexions aboutissant à la résolution complète sur monocristal des différentes structures étudiées. La radiation employée était l'anticathode  $\text{MoK}\alpha$ .

## 1.1. LES BORATES DE LITHIUM ET DE TERRE RARE.

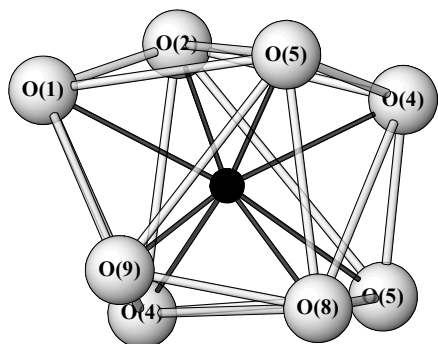
### 1.1.1. Composés rencontrés dans la littérature - Rappel des descriptions structurales.

#### 1.1.1.1. Les phases de formulation $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ (*Ln* : Nd-Yb, Y) .

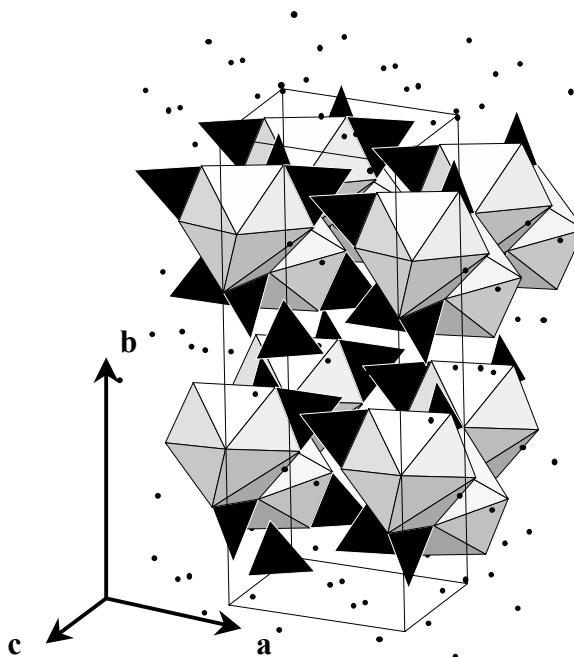
Des phases de type  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$  ont été mises en évidence par G.K. Abdullæv et al. en 1977. La résolution structurale a été réalisée sur un monocristal de  $\text{Li}_6\text{Ho}(\text{BO}_3)_3$  et de  $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$  [1.1/1, 2]. Ces composés cristallisent dans le groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{b}$ ,  $Z=4$ , avec une maille de type monoclinique, les paramètres de maille étant égaux à  $a=7,17(3)\text{Å}$ ,  $b=6,64(2)\text{Å}$ ,  $c=16,46(7)\text{Å}$  et  $\gamma=105,0(5)^\circ$  dans le cas de l'holmium. La densité calculée est de 3,38.

Un certain nombre de phases isotypes ont par la suite été préparées au laboratoire (L.C.S.) avec différentes terres rares (Nd, Sm, Gd, Y, Dy) par J. Mascetti et al. et M. Kbala et al. [1.1/3, 4].

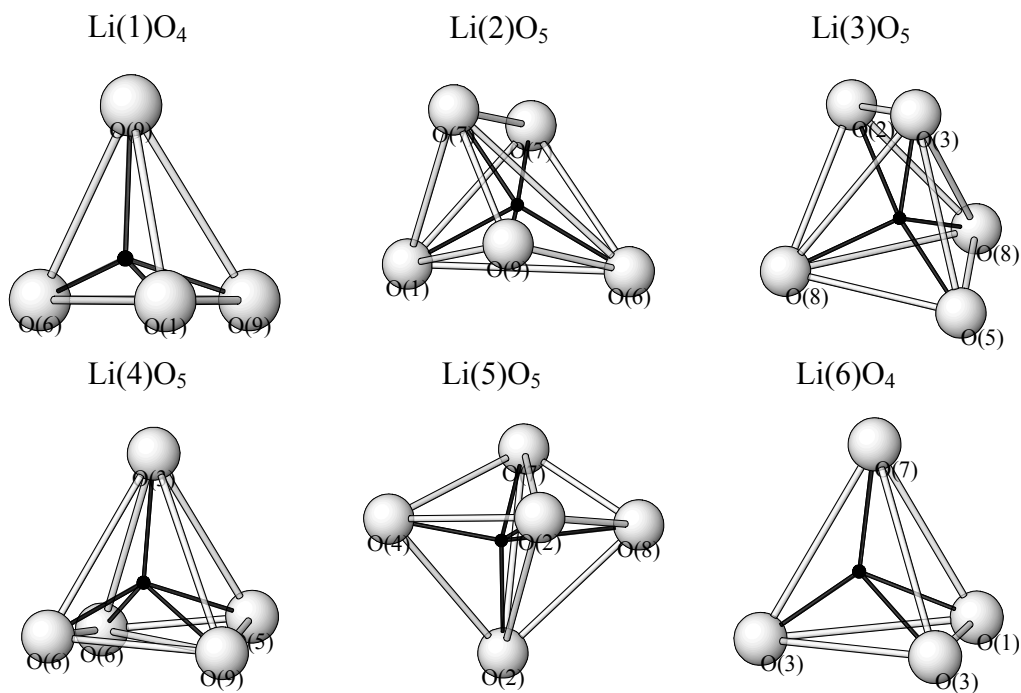
### Composé $\text{Li}_6\text{Ho}(\text{BO}_3)_3$



(Fig.1.1/1)  
Polyèdre de coordination  
 $\text{HoO}_8$ .



(Fig.1.1/2) Assemblage des polyèdres  $\text{HoO}_8$  en chaînes suivant c.  
(Groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ : triangles noirs, atomes de lithium : cercles noirs)



(Fig.1.1/3) Polyèdres de coordination  $\text{LiO}_n$ .

Remarque:

Les conventions de cristallographie imposent de travailler aujourd'hui avec des groupes d'espace dits standards. Dans le système monoclinique :  $a \neq b \neq c$  et  $\beta \neq 90^\circ$ . L'inversion des paramètres  $b$  et  $c$  permet de donner la maille selon les conventions requises ( $\vec{a}_2 = \vec{a}_1; \vec{b}_2 = -\vec{c}_1; \vec{c}_2 = \vec{b}_1$  et  $\beta_2 = \gamma_1$ ). Le symbole du groupe d'espace des phases  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$  devient  $\text{P2}_1/\text{c}$ .

Afin de rester homogène tout au long de ce manuscrit, les descriptions des structures seront basées sur les mailles conformes à ces conventions.

Les phases  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$  se décrivent comme suit :

- l'atome de terre rare se trouve au centre d'un cube fortement distordu formé par les atomes d'oxygène (Fig.1.1/1). Les polyèdres de coordination anioniques de la terre rare partagent entre eux deux arêtes communes (O(4)-O(5) et O(4)'-O(5)') et forment des chaînes qui se développent selon l'axe  $c$  (Fig.1.1/2).

- Les atomes de bore sont entourés par trois atomes d'oxygène formant des triangles quasi-équilatéraux. Les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  ainsi formés se situent dans des plans légèrement désorientés les uns par rapport aux autres.

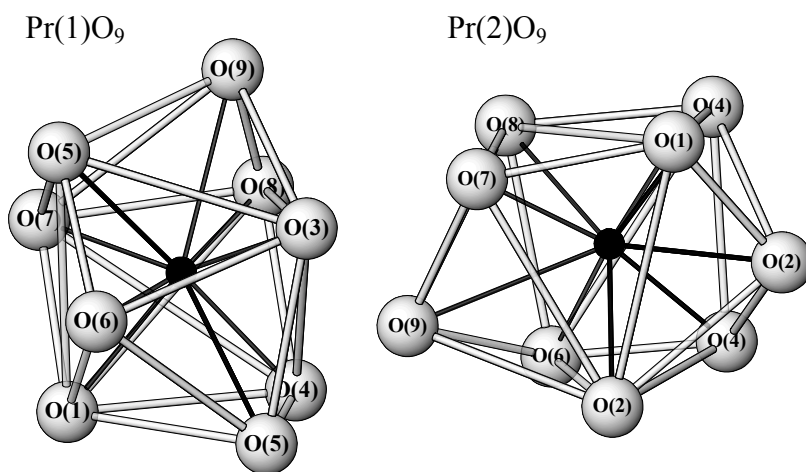
- Les atomes de lithium occupent six sites cristallographiques différents dont deux de coordinence quatre et quatre de coordinence cinq (Fig.1.1/3). Ces polyèdres s'enchaînent dans les trois directions de l'espace par des arêtes et des sommets communs.

#### 1.1.1.2. Les phases de formulation $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$ ( $\text{Ln} : \text{La}-\text{Yb}, \text{Y}$ ).

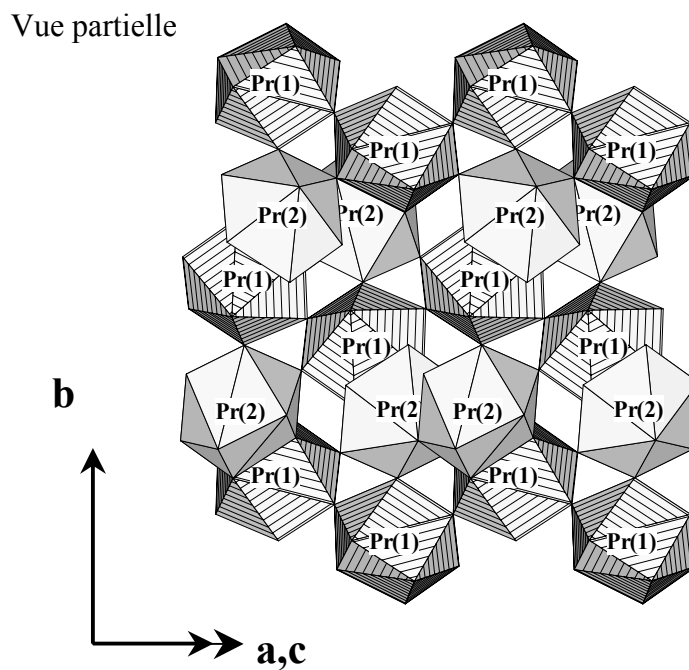
L'existence des borates de formulation  $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$  a, elle aussi, été annoncée par G.K. Abdullæv et al. en 1977 [1.1/5]. L'étude structurale fut réalisée sur un monocristal de  $\text{Li}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_3$ . Ce composé possède une maille de symétrie monoclinique avec pour dimensions  $a = 8,816(4)\text{Å}$ ,  $b = 14,127(8)\text{Å}$ ,  $c = 5,812(3)\text{Å}$  et  $\beta = 103,72(4)^\circ$  qui comporte quatre groupements formulaires. Le groupe d'espace est  $\text{P2}_1/\text{n}$ . La densité calculée est de 4,55.

Les composés formés avec les autres terres rares ont été mis en évidence par la suite [1.1/6, 7].

### Composé $\text{Li}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_3$



(Fig.1.1/4) Polyèdres de coordination PrO<sub>9</sub>.



(Fig.1.1/5) Assemblage des polyèdres de coordination PrO<sub>9</sub>.

Remarque:

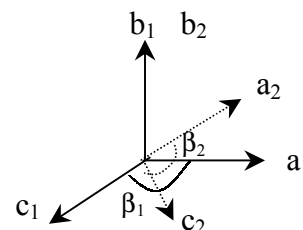
Le groupe d'espace standard correspondant aux Tables Internationales de Cristallographie associé à cette maille est le groupe  $P2_1/c$ . L'application d'une matrice de passage est nécessaire pour recalculer les paramètres de maille dans le groupe d'espace standard. Les relations vectorielles utilisées sont les suivantes:

$$\vec{a}_2 = -\vec{c}_1; \vec{b}_2 = \vec{b}_1; \vec{c}_2 = \vec{a}_1 + \vec{c}_1$$

$\beta_2$  est obtenu en calculant le produit vectoriel :

$$\vec{a}_2 \wedge \vec{c}_2 = \|\vec{a}_2\| \cdot \|\vec{c}_2\| \sin \beta_2$$

Passage entre le groupe d'espace  $P2_1/n$  (maille 1)  
et le groupe d'espace  $P2_1/c$  (maille 2).



Les dimensions de la maille obtenue dans le groupe  $P2_1/c$  sont les suivantes:

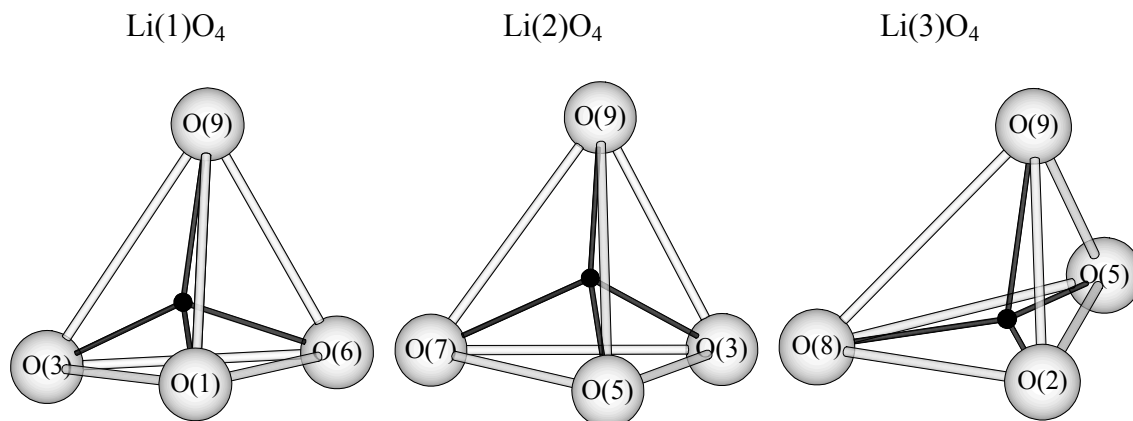
$$a = 5,812(3) \text{ \AA}, b = 14,127(8) \text{ \AA}, c = 9,338 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 113,48^\circ.$$

Dans cette structure, les atomes de terre rare se trouvent en coordination neuf au sein de deux types de polyèdres très fortement distordus (Fig.1.1/4).

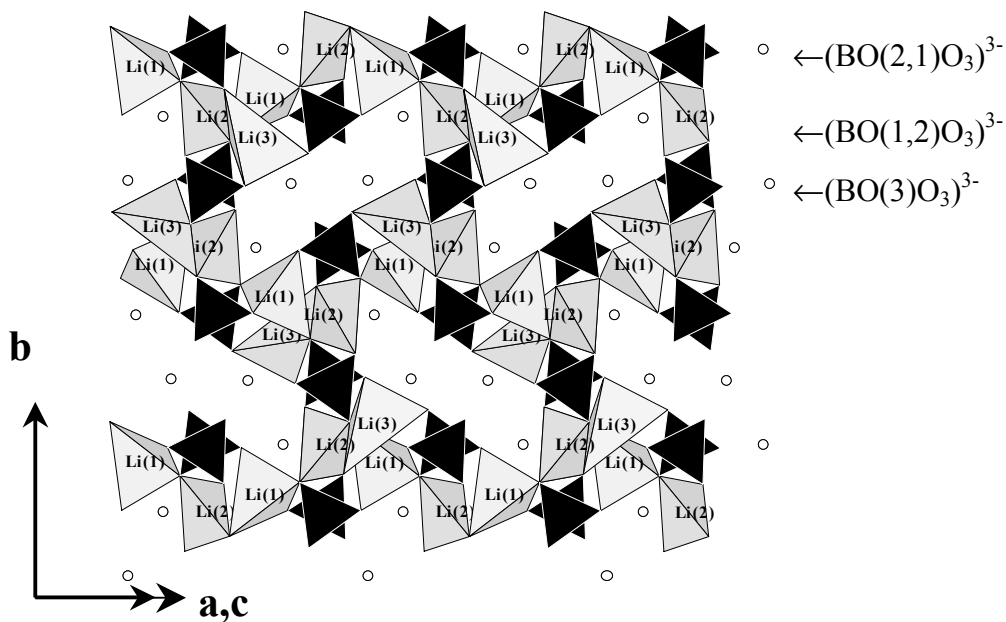
Les polyèdres de coordination de la terre rare  $LnO_9$  sont reliés entre eux par des sommets et des arêtes. Ils se développent dans les trois directions de l'espace (Fig.1.1/5). Si l'on reprend la nomenclature des auteurs, les polyèdres de coordination anionique autour de Pr(1) partagent entre eux deux sommets (O(5) et O(5)'), les polyèdres anioniques Pr(2)O<sub>9</sub>, deux arêtes (O(2)-O(2)' et O(4)-O(4)'). Les polyèdres de type Pr(1)O<sub>9</sub> et Pr(2)O<sub>9</sub> ont en commun des arêtes (O(1)-O(7) et O(4)-O(8)) et deux sommets (O(6) et O(9)).

Les atomes de bore se trouvent au centre de triangles quasi-équilatéraux. Les trois groupements  $(BO_3)^{3-}$  se disposent dans un plan parallèle au plan  $(\bar{1}01)$ .

Les atomes de lithium se placent dans des sites de coordination quatre au centre de tétraèdres distordus (Fig.1.1/6). Les tétraèdres LiO<sub>4</sub> s'enchaînent les uns les autres par des sommets formant des feuillettes en zigzag qui se propagent parallèlement au plan (010). La connexion entre ces feuillettes se fait par le biais du groupement  $(B(3)O_3)^{3-}$  (Fig.1.1/7).



(Fig.1.1/6) Polyèdres de coordination LiO<sub>4</sub>.



(Fig.1.1/7) Enchaînement des tétraèdres de coordination LiO<sub>4</sub>  
(Groupements (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> : triangles noirs, atomes de praséodyme : cercles vides)

### 1.1.2. Une nouvelle composition : les borates de lithium et de terre rare de type $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ ( $\text{Ln} : \text{Gd, Y, Er, Yb, Lu...}$ ).

L'étude des diagrammes ternaires  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}$  : lanthanide ou yttrium) nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une nouvelle famille de borates, les phases de type  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  [1.1/8].

La structure a été résolue sur un monocristal de la phase au gadolinium. Ce nouveau borate cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{c}$ ,  $Z=4$ ). Les paramètres de maille sont :  $a=8,724(2)\text{\AA}$ ,  $b=6,425(2)\text{\AA}$ ,  $c=10,095(2)\text{\AA}$  et  $\beta=116,85(2)^\circ$ .

#### 1.1.2.1. Méthode de préparation.

Le composé  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$  a été préparé à partir d'un mélange d'hydroxyde de lithium  $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ , d'acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et d'oxyde de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  en proportions stœchiométriques :



Les tentatives de préparation classique de ce composé en phase solide se sont avérées infructueuses. Il a été obtenu par trempe d'un mélange fondu ou partiellement fondu des composés de départ maintenus 10h à une température de  $920^\circ\text{C}$ .

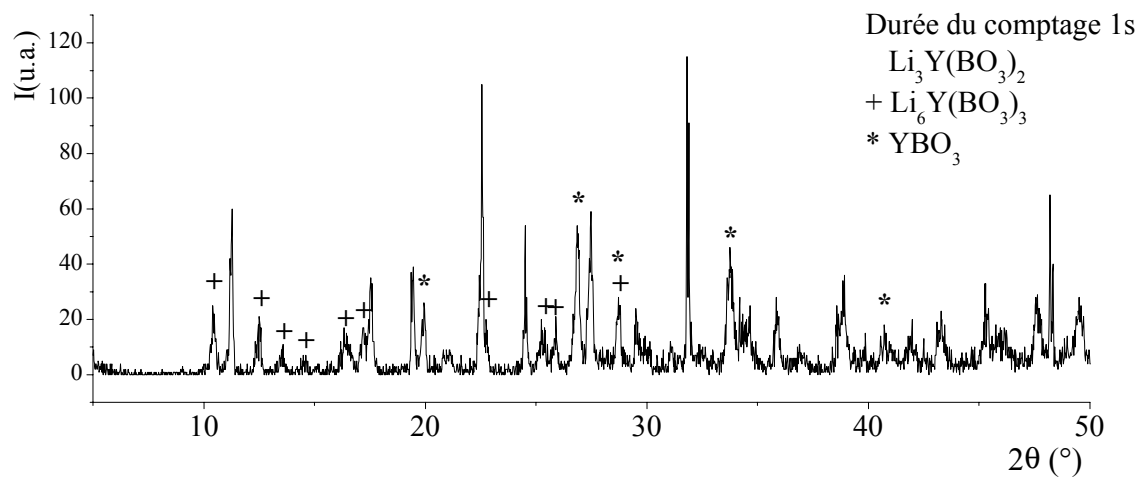
Une étude par diffraction des rayons X effectuée en fonction de la température a mis en évidence une décomposition du composé  $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$  en  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{YBO}_3$  pour des températures excédant  $700^\circ\text{C}$  (Fig.1.1/8). On peut donc conclure que  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$  se forme lors du refroidissement à partir du produit (partiellement) fondu et qu'il est obtenu à l'état métastable à 300K. A des températures supérieures au point de fusion de  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ , seuls les pics de diffraction de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ainsi que ceux du porte échantillon de platine) sont détectables en raison vraisemblablement de la volatilisation de borates de lithium.

Les monocristaux de  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$  ont été obtenus par des voies de préparation similaires. Ils se présentent sous un aspect transparent et incolore.

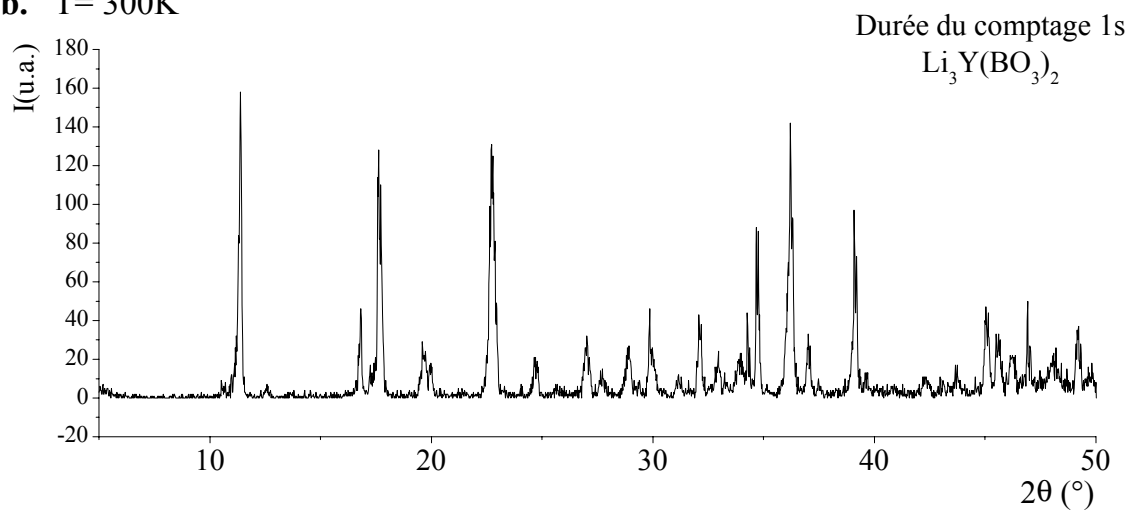
En plus de la phase  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ , les composés à base d'erbium, d'yttrium, d'ytterbium et de lutécium ont été identifiés sur les diagrammes de poudre obtenus par diffraction des rayons X. Cependant, l'affinement des différents paramètres de maille s'est avéré impossible en raison de la faible qualité des données enregistrées (mélange de phases).



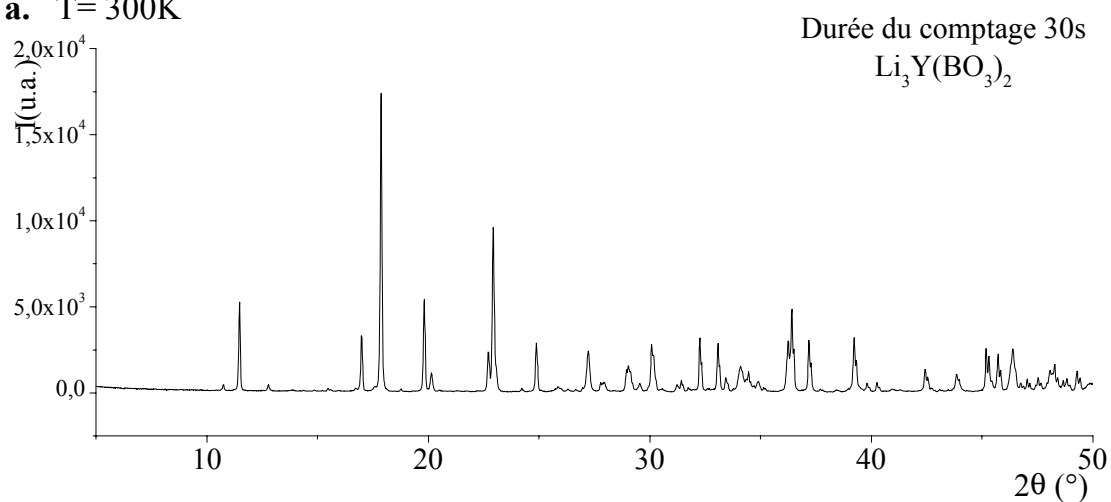
c. T= 1070K



b. T= 300K



a. T= 300K



(Fig.1.1/8) Etude par diffraction X de l'effet de la température sur  $\text{Li}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$  : diffractogrammes à 300 et 1070K.

1.1.2.2. Données cristallographiques de  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ .

Les règles d'existence déduites des réflexions observées sur les clichés de type Buerger et Weissenberg ( $(h0l)$ ,  $l=2n$ ,  $(0k0)$ ,  $k=2n$ ) correspondent au groupe d'espace  $P2_1/c$ .

Les données ont été collectées sur le demi-espace réciproque. 5675 réflexions d'intensité  $I > 2\sigma(I)$  ont été enregistrées. La maille élémentaire a été affinée au moyen de 25 réflexions indépendantes dans un domaine  $\theta$  compris entre  $4,5^\circ$  et  $13,4^\circ$ .

Les paramètres de maille sont respectivement égaux à  $a=8,724(2)\text{\AA}$ ,  $b=6,425(2)\text{\AA}$ ,  $c=10,095(2)\text{\AA}$  et  $\beta=116,85(2)^\circ$ . Les acquisitions ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation. Des corrections d'absorption empiriques ont été réalisées par la méthode des Psi-scans sur six réflexions comprises dans un domaine de  $\theta$  de  $14,25$  à  $29,72^\circ$ . Le calcul des valeurs des intensités moyennes conduit à une valeur de  $R_{\text{int}}$  (Annexe 2) égale à 0,041 et à 2924 réflexions indépendantes avec ( $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ ). Les données cristallographiques et les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau 1.1/I. Les positions atomiques de l'atome de gadolinium ont été déterminées par déconvolution de la fonction de Patterson au moyen du programme SHELXS86 [1.1/9]. La position des atomes plus légers, l'oxygène, le bore et le lithium, a été déterminée par des fonctions différences de Fourier successives au moyen du programme de calcul (SHELXL93 [1.1/10]). La totalité des atomes se trouve dans la position générale  $4e$  ( $x, y, z$ ) du groupe d'espace  $P2_1/c$  (Tableau 1.1/II). L'affinement final réalisé avec les paramètres de déplacement atomique anisotrope pour tous les atomes et un facteur d'extinction secondaire a convergé vers la valeur  $R_1=0,028$  ( $wR_2=0,058$ ) (Annexe 2) (Tableau 1.1/III). Les longueurs de liaisons et les angles sont reportés dans le tableau 1.1/IV.

Tableau 1.1/I Détermination de la structure de la phase  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$  : données cristallographiques et conditions expérimentales.Caractéristiques du monocristal

Formule empirique	$\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$
Masse correspondante	295,69g
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/c$
Dimensions de la maille élémentaire	$a = 8,724(2)\text{Å}$ $b = 6,425(2)\text{Å}$ $c = 10,095(2)\text{Å}$ $\beta = 116,85(2)^\circ$
Volume	$504,8(2)\text{Å}^3$
Z	4
F(000)	500
Température	293(2) K
$\rho_{\text{cal}}$	$3,890\text{Mg/m}^3$
Coefficient d'absorption	$13,2\text{ mm}^{-1}$
Forme du cristal	bloc parallélépipédique
Couleur du cristal	transparent, incolore
Taille du cristal	0,17 x 0,15 x 0,30 mm

Données collectées

Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073\text{Å}$ )
Monochromateur	Graphite
Domaine de $\theta$	2,6- 40 ( $^\circ$ ).
Fourchette des indices	$-15 \leq h \leq 15$ $0 \leq k \leq 11$ $-18 \leq l \leq 18$
Type de balayage	$\omega/\theta$
Largeur de balayage	$1,25 + 0,35 \tan \theta$ ( $^\circ$ )
Réflexions collectées ( $I > 2\sigma(I)$ )	5675
Réflexions indépendantes ( $I > 2\sigma(I)$ )	2924 ( $R_{\text{int}} = 0,041$ )

Affinement

Correction d'absorption	Psi-scan
Max. et min. de transmission	0,140 et 0,080
Méthode d'affinement	matrice L.S. basée sur $F^2$
Données / paramètres affinés	2924 / 110
Schéma de pondération	$\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0.0233P)^2 + 0.63P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Coefficient d'extinction	0,0272(7)
$\chi^2$ sur $F^2$ (S)	1,21
Indices finaux R ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,028$ , $wR_2 = 0,058$
Max $\Delta/\sigma$	<0,001
Densité électronique résiduelle	4,84 et -3,36e. $\text{Å}^{-3}$

Tableau 1.1/II Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique équivalent ( $\text{\AA}^2$ ) au sein de  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ .

Atomes	Site	x	y	z	Ueq
Gd(1)	4e	0,81802(1)	0,02739(2)	0,80038(1)	0,00500(4)
Li(1)	4e	0,1644(6)	0,2188(8)	0,4601(5)	0,0113(7)
Li(2)	4e	0,2966(7)	0,0615(8)	0,8340(6)	0,0127(8)
Li(3)	4e	0,6036(6)	0,2446(9)	0,9773(5)	0,0144(8)
B(1)	4e	0,4596(3)	0,1631(4)	0,1772(3)	0,0071(3)
B(2)	4e	0,9476(3)	0,1713(4)	0,6070(2)	0,0067(3)
O(1)	4e	0,6188(2)	0,2091(3)	0,1891(2)	0,0095(3)
O(2)	4e	0,4103(2)	0,2092(3)	0,2871(2)	0,0089(3)
O(3)	4e	0,3362(2)	0,0607(3)	0,0526(2)	0,0079(2)
O(4)	4e	0,7971(2)	0,0642(3)	0,5605(2)	0,0073(2)
O(5)	4e	0,9899(2)	0,2147(3)	0,0133(2)	0,0079(2)
O(6)	4e	0,0585(2)	0,1812(3)	0,7579(2)	0,0091(3)

$U(eq)$  est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal  $U_{ij}$ .

Tableau 1.1/III Paramètres de déplacement atomique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) dans  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd(1)	0,00380(5)	0,00595(6)	0,00454(5)	0,00031(2)	0,00126(3)	-0,00020(2)
Li(1)	0,013(2)	0,010(2)	0,012(2)	-0,003(2)	0,006(2)	-0,002(2)
Li(2)	0,015(2)	0,006(2)	0,018(3)	0,001(2)	0,009(2)	0,000(2)
Li(3)	0,011(2)	0,016(2)	0,014(2)	-0,002(2)	0,004(2)	-0,001(2)
B(1)	0,0061(7)	0,0063(8)	0,0084(7)	-0,0002(7)	0,0029(6)	-0,0003(6)
B(2)	0,0066(7)	0,0060(8)	0,0073(7)	0,0001(6)	0,0029(6)	-0,0004(6)
O(1)	0,0064(5)	0,0102(7)	0,0129(6)	-0,0021(5)	0,0054(5)	-0,0030(5)
O(2)	0,0072(5)	0,0115(7)	0,0089(5)	-0,0038(5)	0,0044(5)	-0,0019(5)
O(3)	0,0060(5)	0,0084(6)	0,0074(5)	-0,0013(5)	0,0013(4)	-0,0007(5)
O(4)	0,0065(5)	0,0068(5)	0,0081(5)	0,0000(5)	0,0029(4)	-0,0010(5)
O(5)	0,0079(5)	0,0077(6)	0,0085(5)	-0,0018(5)	0,0041(5)	0,0005(5)
O(6)	0,0071(5)	0,0130(7)	0,0057(5)	-0,0002(5)	0,0014(4)	-0,0012(5)

Les facteurs de déplacement atomique anisotrope sont de la forme

$$\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} + \dots)]$$

Tableau 1.1/IV Longueurs de liaison [ $\text{\AA}$ ] et angles des liaisons [ $^\circ$ ] dans  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ .

B(1)-O(1)	1,371(3)	B(2)-O(4)	1,364(3)
B(1)-O(2)	1,390(3)	B(2)-O(5) <sup>1</sup>	1,372(3)
B(1)-O(3)	1,397(3)	B(2)-O(6) <sup>5</sup>	1,389(3)
$\langle B(1)-O \rangle$	1,386	$\langle B(2)-O \rangle$	1,375
O(2)-B(1)-O(3)	115,4(2)	O(5) <sup>1</sup> -B(2)-O(6) <sup>5</sup>	117,4(2)
O(1)-B(1)-O(3)	121,2(2)	O(4)-B(2)-O(6) <sup>5</sup>	119,1(2)
O(1)-B(1)-O(2)	123,4(2)	O(4)-B(2)-O(5) <sup>1</sup>	123,3(2)
$\langle O-B(1)-O \rangle$	120,0	$\langle O-B(2)-O \rangle$	119,9

Li(1)-O(5) <sup>7</sup>	1,877(5)	Li(2)-O(1) <sup>3</sup>	1,944(5)	Li(3)-O(2) <sup>1</sup>	1,921(5)
Li(1)-O(4) <sup>3</sup>	1,878(5)	Li(2)-O(2) <sup>1</sup>	1,950(5)	Li(3)-O(4) <sup>1</sup>	1,945(5)
Li(1)-O(6) <sup>8</sup>	1,932(5)	Li(2)-O(6)	2,013(5)	Li(3)-O(3) <sup>3</sup>	2,087(6)
Li(1)-O(3) <sup>1</sup>	1,965(5)	Li(2)-O(3) <sup>2</sup>	2,074(5)	Li(3)-O(1) <sup>2</sup>	2,095(5)
$\langle Li(1)-O \rangle$	1,913	$\langle Li(2)-O \rangle$	1,995	$\langle Li(3)-O \rangle$	2,012

O(3) <sup>1</sup> -Li(1)-O(6) <sup>8</sup>	99,2(2)	O(3) <sup>2</sup> -Li(2)-O(6)	93,1(2)
O(5) <sup>7</sup> -Li(1)-O(6) <sup>8</sup>	99,5(2)	O(2) <sup>1</sup> -Li(2)-O(6)	99,7(2)
O(4) <sup>3</sup> -Li(1)-O(6) <sup>8</sup>	103,2(2)	O(1) <sup>3</sup> -Li(2)-O(3) <sup>2</sup>	103,6(2)
O(3) <sup>1</sup> -Li(1)-O(5) <sup>7</sup>	104,1(2)	O(1) <sup>3</sup> -Li(2)-O(2) <sup>1</sup>	112,6(3)
O(4) <sup>3</sup> -Li(1)-O(5) <sup>7</sup>	117,5(3)	O(2) <sup>1</sup> -Li(2)-O(3) <sup>2</sup>	113,7(3)
O(3) <sup>1</sup> -Li(1)-O(4) <sup>3</sup>	127,9(3)	O(1) <sup>3</sup> -Li(2)-O(6)	132,7(3)
$\langle O-Li(1)-O \rangle$	108,6	$\langle O-Li(2)-O \rangle$	109,2

O(1) <sup>2</sup> -Li(3)-O(4) <sup>1</sup>	89,2(2)
O(1) <sup>2</sup> -Li(3)-O(3) <sup>3</sup>	98,1(2)
O(2) <sup>1</sup> -Li(3)-O(3) <sup>3</sup>	99,5(2)
O(3) <sup>3</sup> -Li(3)-O(4) <sup>1</sup>	115,4(2)
O(2) <sup>1</sup> -Li(3)-O(4) <sup>1</sup>	122,2(3)
O(1) <sup>2</sup> -Li(3)-O(2) <sup>1</sup>	131,2(3)
$\langle O-Li(3)-O \rangle$	109,3

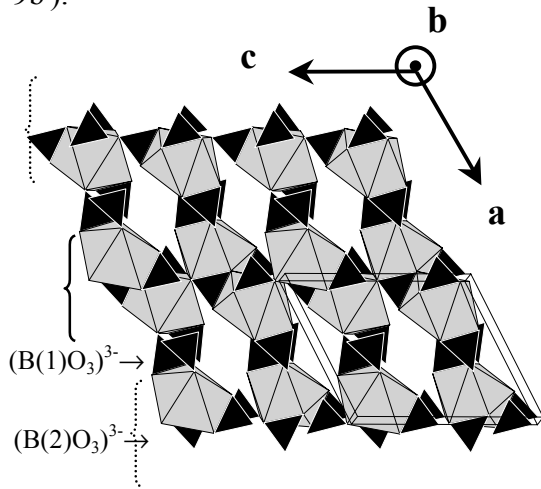
Gd(1)-O(1) <sup>1</sup>	2,321(2)
Gd(1)-O(5) <sup>2</sup>	2,325(2)
Gd(1)-O(2) <sup>3</sup>	2,339(2)
Gd(1)-O(4)	2,357(2)
Gd(1)-O(5) <sup>4</sup>	2,433(2)
Gd(1)-O(3) <sup>3</sup>	2,477(2)
Gd(1)-O(6) <sup>5</sup>	2,525(2)
Gd(1)-O(6) <sup>6</sup>	2,650(2)
$\langle Gd(1)-O \rangle$	2,428

Opérations de symétrie utilisées pour générer les positions équivalentes:

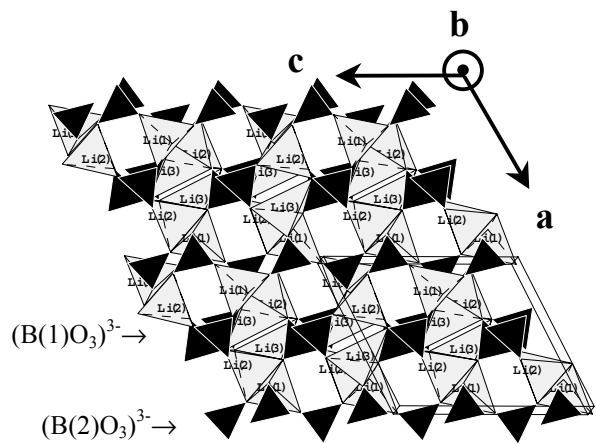
1:  $x, -y+1/2, z+1/2$ ; 2:  $x, y, z+1$ ; 3:  $-x+1, -y, -z+1$ ;  
 4:  $-x+2, -y, -z+1$ ; 5:  $x+1, y, z$ ; 6:  $-x+1, y-1/2, -z+3/2$ ;  
 7:  $x-1, -y+1/2, z+1/2$ ; 8:  $x, -y+1/2, z-1/2$ .

1.1.2.3. Description structurale de  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ .

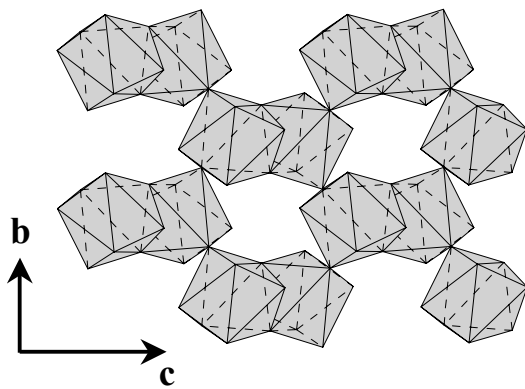
Les ions gadolinium possèdent une coordinence huit ; les atomes de bore et de lithium présentent respectivement des coordinences triangulaires et tétraédriques. L'agencement des polyèdres  $\text{GdO}_8$  constitue des feuillets parallèles à (100) (Fig.1.1/9a). Une projection dans le plan (100) (Fig.1.1/9a') montre l'assemblage des polyèdres au sein d'une même couche. La connexion entre les différents feuillets est assurée par les groupements borates  $(\text{B}(1)\text{O}_3)^{3-}$  et par des chaînes de tétraèdres  $(\text{LiO}_4)^{7-}$  qui se propagent dans la direction de l'axe b (Fig.1.1/9b, 9b').



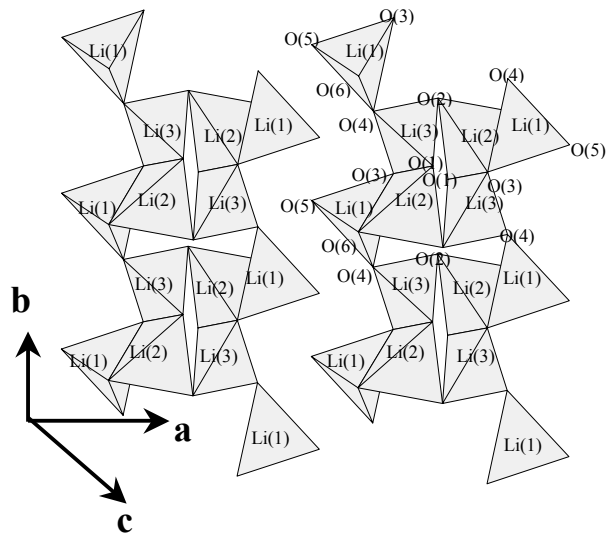
1.1/9a. Projection sur le plan (010) montrant les feuillets de polyèdres  $\text{GdO}_8$  parallèles au plan (100) et leur connexion par les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ .



1.1/9b. Projection sur le plan (010) montrant la connexion des rubans de tétraèdres  $\text{LiO}_4$  par les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ .



1.1/9a'. Projection d'un feuillet plissé de polyèdres  $\text{GdO}_8$  dans le plan (100).

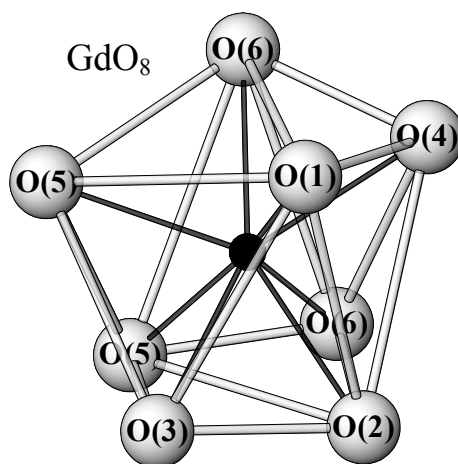


1.1/9b'. Assemblage en rubans de tétraèdres  $\text{LiO}_4$  suivant b.

(Fig.1.1/9) Projection des polyèdres anioniques de  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ .

### Les atomes de gadolinium

L'atome de gadolinium occupe le centre d'un anti-prisme à base carrée (Fig.1.1/10). Les distances Gd-O sont comprises entre 2,321Å et 2,650Å. Chaque polyèdre de coordination du gadolinium partage avec un polyèdre voisin une arête (O(5)-O(5)) (les distances Gd-Gd sont égales à 3,858Å) et deux sommets (2×O(6)) (les distances Gd-Gd sont égales à 4,935Å) (Fig.1.1/9a').



(Fig.1.1/10) Polyèdre de coordination du gadolinium.

### Les atomes de bore

La maille élémentaire contient deux types de groupements plans isolés  $(B(i)_{(i=1,2)}O_3)^{3-}$ . Les distances B-O varient de 1,364Å à 1,397Å (Tableau 1.1/IV).

Les triangles  $(B(1)O_3)^{3-}$  s'unissent à deux polyèdres  $GdO_8$  appartenant à des feuillet différents en partageant une arête O(2)-O(3) avec l'un et un sommet O(1) avec l'autre alors que les triangles  $(B(2)O_3)^{3-}$  partagent deux arêtes, O(4)-O(6) et O(5)-O(6), avec des polyèdres  $GdO_8$  contenus dans une même couche (Fig.1.1/9a).

### Les atomes de lithium

Les atomes de lithium se répartissent dans trois sites tétraédriques (Fig.1.1/9b'). Les tétraèdres  $(LiO_4)^{7-}$  sont liés par des arêtes, (O(3)-O(6) entre Li(1) et Li(2); O(1)-O(3) entre Li(2) et Li(3)) et des sommets (O(3) et O(4) entre Li(1) et Li(3) ; O(2) entre Li(2) et Li(3)). L'ensemble forme des rubans de formulation  $((Li_3O_6)^{-9})_n$  qui se développent parallèlement à l'axe b (Fig.1.1/9b, 9b'). Les connexions entre les tétraèdres  $(LiO_4)^{7-}$  et les groupements  $(BO_3)^{3-}$  sont assurées par des sommets communs (Fig.1.1/9b).

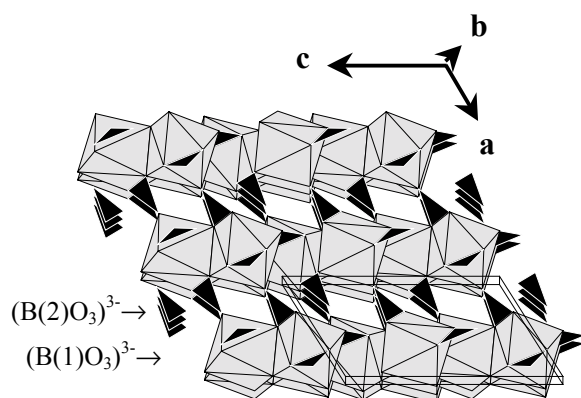
1.1.2.4. Comparaison avec les phases homologues  $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  ( $\text{Ln}$  : La, Nd).

J. Mascetti et al. ont préparé en 1981 des borates de sodium de formulation  $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  [1.1/11]. La structure des borates  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  présente des similitudes avec celle de ces composés au sein de laquelle les polyèdres de coordination de la terre rare,  $\text{LnO}_8$ , forment aussi un réseau bidimensionnel.

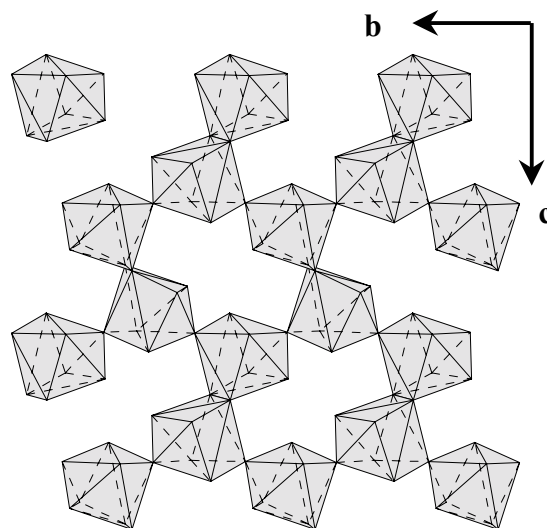
La structure a été résolue sur un monocristal du composé  $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{BO}_3)_2$ . Les paramètres de maille obtenus sont :  $a=6,618\text{\AA}$ ,  $b=8,810\text{\AA}$ ,  $c=12,113\text{\AA}$  et  $\beta=122,27^\circ$  (groupe d'espace  $\text{P}2_1/c$ ,  $Z=4$ ).

De la même façon que pour les phases au lithium, la terre rare occupe un site de coordination huit assimilable à un anti-prisme à base carrée. L'assemblage de ces polyèdres constitue des feuillets qui se développent parallèlement au plan (100) et confère ainsi un caractère bidimensionnel à la structure (Fig.1.1/11a). Les polyèdres  $\text{NdO}_8$  forment ici non plus des feuillets doubles mais des feuillets simples (Fig.1.1/11b) au sein desquels chaque polyèdre est relié à trois autres par une arête (les distances Nd-Nd sont alors égales à  $4,152\text{\AA}$ ) et deux sommets (les distances Nd-Nd sont égales à  $5,029\text{\AA}$ ) (Fig.1.1/11b) [1.1/11].

Comme dans le cas des phases au lithium, la connexion interfeuille se fait par le biais d'un seul type de groupement  $(\text{BO}_3)^{3-}$ , le second type de groupement n'étant lié qu'aux polyèdres d'un même feuillet (Fig.1.1/9a, 11a).



1.1/11a. Projection dans le plan (010) montrant les connexions des feuillets de polyèdres  $\text{NdO}_8$  par les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ .



1.1/11b. Projection dans le plan (100) montrant l'assemblage des polyèdres  $\text{NdO}_8$  au sein d'un feuillet.

(Fig.1.1/11) Phase  $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{BO}_3)_2$ -Projections des polyèdres  $\text{NdO}_8$ .



Les distances les plus courtes entre deux feuillets consécutifs, dans la direction de [100] sont de 6,086Å et de 6,618Å respectivement pour les phases  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$  et  $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{BO}_3)_2$ .

Les différences essentielles viennent de l'environnement des ions alcalins. En effet, les ions sodium sont localisés au centre de polyèdres de coordinence quatre mais aussi six et sept. L'agencement de ces différents polyèdres par des arêtes et des sommets communs constitue un réseau tridimensionnel.

Cette différence d'environnement provient certainement d'un effet stérique lié aux tailles des atomes alcalins dont les rayons ioniques sont égaux à 0,59Å pour  $\text{Li}^+$  et 0,99Å pour  $\text{Na}^+$ , en coordinence quatre [1.1/12].

## 1.2. LES OXYBORATES DE LITHIUM ET DE TERRE RARE.

L'étude systématique des systèmes ternaires  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  a montré la présence de composés définis non relatés dans la littérature dans la partie riche en oxyde de terre rare des diagrammes. Les compositions de formulation  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln}$  : Pr-Tm, Y),  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln}$  : Yb, Lu) et  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  ( $\text{Ln}$  : La, Nd, Sm) ont été déterminées par des études structurales sur les monocristaux obtenus, dans chacun des cas, par une méthode de flux à partir d'une composition excédentaire en oxyde de lithium. En effet, la fusion de ces différentes phases étant de nature non-congruente, l'obtention de monocristaux par tirage Czochralski adoptée pour les borates  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$  n'était pas envisageable.

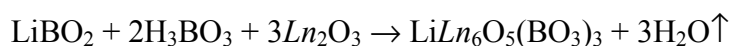
### 1.2.1. Les composés de formulation $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ ( $\text{Ln}$ : Pr-Tm, Y).

L'obtention d'un monocristal de  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  de qualité satisfaisante a conduit à la résolution structurale complète de ce nouvel oxyborate de lithium et de terre rare [1.2/1]. La maille de type monoclinique (groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{c}$ ,  $Z=4$ ) a pour paramètres :  $a=8,489(4)\text{Å}$ ,  $b=15,706(3)\text{Å}$ ,  $c=12,117(6)\text{Å}$  et  $\beta=132,27(2)^\circ$ .

L'appellation "oxyborate de lithium et de terre rare" provient du fait qu'une partie des atomes d'oxygène n'appartient pas aux groupements borates et n'est liée qu'aux atomes de gadolinium.

#### 1.2.1.1. Méthode de préparation.

La préparation de la nouvelle phase a été effectuée à partir d'un mélange dans des proportions stœchiométriques du borate de lithium  $\text{LiBO}_2$ , ainsi que de l'acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et de l'oxyde de terre rare  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , suivant la réaction:



Un traitement thermique de 3h à  $700^\circ\text{C}$  puis de 20h à  $900^\circ\text{C}$  sous atmosphère contrôlée selon le caractère redox de la terre rare permet l'obtention des nouveaux composés. Les produits obtenus sont contrôlés par diffraction des rayons X.

## 1.2.1.2. Détermination structurale.

Les clichés de type Buerger et Weissenberg ont révélé un certain nombre d'extinctions systématiques. Les règles d'existence (h0l):  $l=2n$  ; (0k0):  $k=2n$  indiquent le groupe d'espace  $P2_1/c$ .

Les acquisitions ont été corrigées des effets Lorentz-polarisation d'une part et des corrections d'absorption empiriques ont été effectuées par la méthode des Psi-scans d'autre part sur 10 réflexions dans l'intervalle de  $\theta$  compris entre 10,1 et 26,9°. Le calcul des valeurs des intensités moyenne conduit à une valeur de  $R_{int}$  de 0,058 et à 4402 réflexions indépendantes avec  $F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$ . Les données expérimentales et les caractéristiques du cristal sont reportées au tableau 1.2/I.

La structure a été résolue par déconvolution de la fonction de Patterson portant sur les atomes les plus lourds (SHELX86 [1.1/9]). Dans un premier temps, seuls quatre sites du gadolinium ont été identifiés. Les positions des autres atomes ont été déterminées par affinements successifs ainsi que par des fonctions différences de Fourier (SHELX93 [1.1/10] (Tableau 1.2/II)). Finalement, l'affinement avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope ou isotrope a convergé vers des valeurs de  $R_1 = 0,037$  ( $wR_2 = 0,087$ ) (Tableau 1.2/III). Un résidu de densité électronique a été décelé pour des distances variant de 0,7 à 1,0Å à proximité des atomes de gadolinium, le long de toutes les liaisons Gd-O. Ceci s'explique par des erreurs systématiques telles que les corrections empiriques effectuées sur l'absorption ou par le fait que les facteurs de diffusion sont basés sur des atomes parfaitement sphériques : les effets de liaison telle que l'orientation du nuage électronique ne sont alors pas pris en compte.

Les distances cation-anion ainsi que les angles de certains polyèdres sont rassemblés au Tableau 1.2/IV.

Tableau 1.2/I Détermination de la structure de la phase  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  : données cristallographiques et conditions expérimentales.Caractéristiques du monocristal

Formule empirique	$\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$
Masse correspondante	1206,9g
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P 2_1/c$
Dimensions de la maille élémentaire	$a = 8,489(4)\text{Å}$ $b = 15,706(3)\text{Å}$ $c = 12,117(6)\text{Å}$ $\beta = 132,27(2)^\circ$
Volume	$1195,5(8)\text{Å}^3$
Z	4
F(000)	2036
Température	293(2) K
$\rho_{\text{cal}}$	$6,706\text{ Mg/m}^3$
Coefficient d'absorption	$33,07\text{ mm}^{-1}$
Forme du cristal	plaquette parallélépipédique
Couleur	transparent incolore
Taille du cristal	0,250 x 0,200 x 0,040 mm

Données collectées

Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073\text{Å}$ )
Monochromator	Graphite
Domaine de $\theta$	$2,5 - 35^\circ$ ,
Fourchette des indices	$-13 \leq h \leq 13$ $0 \leq k \leq 25$ $-19 \leq l \leq 19$
Type de balayage	$\omega/2\theta$
Largeur de balayage	$1,40 + 0,35\tan\theta^\circ$
Réflexions collectées ( $I > 3\sigma(I)$ )	8435
Réflexions indépendantes ( $I > 3\sigma(I)$ )	4402 ( $R_{\text{int}} = 0,058$ )

Affinement

Correction d'absorption	Psi-scan
Max. et min. de transmission	0,270 et 0,054
Méthode d'affinement	matrice L.S. basée sur $F^2$
Données / paramètres affinés	4402 / 198
Schéma de pondération	$\omega = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0262P)^2 + 20,10P]$ avec $P = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Coefficient d'extinction	$0,00403(14)$
$\chi^2$ sur $F^2$ (S)	1,145
Indices finaux $R(I > 3\sigma(I))$	$R_1 = 0,037$ , $wR_2 = 0,087$
Max $\Delta/\sigma$	$< 0,001$
Densité électronique résiduelle	$4,64$ et $-2,89\text{ e.Å}^{-3}$

Tableau 1.2/II Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique ( $\text{\AA}^2$ ) (isotrope pour B et Li) de  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ .

Atomes	site	x	y	z	Ueq/Uiso*
Gd(1)	4e	0,23742(5)	0,00436(2)	0,93759(4)	0,00510(7)
Gd(2)	4e	0,66450(5)	0,01372(2)	0,71676(4)	0,00554(7)
Gd(3)	4e	0,15169(5)	0,14376(2)	0,42384(4)	0,00637(8)
Gd(4)	4e	0,41069(5)	0,16556(2)	0,83286(4)	0,00662(8)
Gd(5)	4e	0,01204(6)	0,17531(2)	0,05306(4)	0,00811(8)
Gd(6)	4e	0,55262(5)	0,17795(2)	0,19408(4)	0,00495(7)
Li	4e	0,880(3)	0,1036(12)	0,560(2)	0,023(3)*
B(1)	4e	0,7920(12)	0,0005(5)	0,3552(9)	0,007(1)*
B(2)	4e	0,5449(13)	0,1735(5)	0,4733(9)	0,009(1)*
B(3)	4e	0,9585(13)	0,1926(5)	0,7792(9)	0,007(1)*
O(1)	4e	0,8527(9)	0,0846(3)	0,3824(6)	0,0075(8)
O(2)	4e	0,3039(10)	0,0323(4)	0,5954(7)	0,0158(11)
O(3)	4e	0,1764(9)	0,0504(3)	0,7192(6)	0,0105(9)
O(4)	4e	0,4476(10)	0,2311(3)	0,4962(6)	0,0108(9)
O(5)	4e	0,5249(14)	0,0890(4)	0,4901(8)	0,0244(16)
O(6)	4e	0,6412(9)	0,2039(4)	0,4254(6)	0,0126(10)
O(7)	4e	0,9480(11)	0,1081(4)	0,7992(9)	0,0190(13)
O(8)	4e	0,0544(11)	0,2250(4)	0,7297(8)	0,0156(11)
O(9)	4e	0,8821(9)	0,2494(3)	0,3214(6)	0,0091(9)
O(10)	4e	0,5274(9)	0,0896(3)	0,0356(6)	0,0064(8)
O(11)	4e	0,0656(9)	0,0791(3)	0,2207(6)	0,0087(9)
O(12)	4e	0,7020(9)	0,0982(3)	0,8941(6)	0,0087(9)
O(13)	4e	0,2868(10)	0,0855(3)	0,1241(6)	0,0102(9)
O(14)	4e	0,2771(8)	0,2315(3)	0,6223(6)	0,0070(8)

*U(eq) est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal  $U_{ij}$ .*

Tableau 1.2/III Paramètres de déplacement atomique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) au sein de  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Gd(1)	0,0041(1)	0,0054(1)	0,0054(1)	-0,0005(1)	0,0030(1)	-0,0006(1)
Gd(2)	0,0049(1)	0,0063(1)	0,0048(1)	-0,0002(1)	0,0029(1)	0,0000(1)
Gd(3)	0,0054(1)	0,0081(1)	0,0047(1)	-0,0014(1)	0,0030(1)	-0,0009(1)
Gd(4)	0,0055(1)	0,0082(1)	0,0057(1)	0,0025(1)	0,0036(1)	0,0015(1)
Gd(5)	0,0064(1)	0,0093(1)	0,0052(1)	0,0000(1)	0,0025(1)	-0,0033(1)
Gd(6)	0,0041(1)	0,0057(1)	0,0039(1)	-0,0006(1)	0,0022(1)	-0,0004(1)
O(1)	0,006(2)	0,007(2)	0,006(2)	-0,001(2)	0,003(2)	-0,001(2)
O(2)	0,008(2)	0,021(3)	0,016(3)	0,012(2)	0,007(2)	0,005(2)
O(3)	0,010(2)	0,011(2)	0,005(2)	0,000(2)	0,003(2)	0,001(2)
O(4)	0,014(2)	0,012(2)	0,011(2)	0,000(2)	0,010(2)	-0,002(2)
O(5)	0,041(4)	0,011(2)	0,013(3)	-0,001(2)	0,014(3)	0,000(2)
O(6)	0,010(2)	0,020(3)	0,011(2)	0,003(2)	0,008(2)	0,005(2)
O(7)	0,016(3)	0,006(2)	0,040(4)	0,001(2)	0,021(3)	0,000(2)
O(8)	0,016(3)	0,019(3)	0,020(3)	0,006(2)	0,016(3)	0,006(2)
O(9)	0,007(2)	0,010(2)	0,009(2)	0,001(2)	0,005(2)	-0,002(2)
O(10)	0,007(2)	0,006(2)	0,005(2)	-0,001(2)	0,003(2)	-0,001(2)
O(11)	0,007(2)	0,010(2)	0,007(2)	0,000(2)	0,004(2)	-0,001(2)
O(12)	0,008(2)	0,009(2)	0,009(2)	-0,001(2)	0,006(2)	0,000(2)
O(13)	0,016(3)	0,007(2)	0,013(2)	-0,001(2)	0,012(2)	0,000(2)
O(14)	0,005(2)	0,008(2)	0,007(2)	-0,001(2)	0,004(2)	-0,001(2)

Les facteurs de déplacement atomique anisotrope sont de la forme  

$$\exp[-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} + \dots )]$$

Tableau 1.2/IV Distances interatomiques [Å] et angles des liaisons [°] dans LiGd<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

B(1)-O(3) <sup>3</sup>	1,360(9)	B(2)-O(6)	1,367(10)	B(3)-O(7)	1,363(9)
B(1)-O(1)	1,375(9)	B(2)-O(5)	1,370(10)	B(3)-O(8) <sup>10</sup>	1,393(10)
B(1)-O(2) <sup>3</sup>	1,393(10)	B(2)-O(4)	1,374(10)	B(3)-O(9) <sup>7</sup>	1,399(9)
<B(1)-O>	1,376	<B(2)-O>	1,370	<B(3)-O>	1,385
O(1)-B(1)-O(2) <sup>3</sup>	119,0(6)	O(4)-B(2)-O(5)	117,1(7)	O(7)-B(3)-O(8) <sup>10</sup>	124,0(7)
O(1)-B(1)-O(3) <sup>3</sup>	120,9(7)	O(4)-B(2)-O(6)	117,9(6)	O(7)-B(3)-O(9) <sup>7</sup>	117,9(7)
O(2) <sup>3</sup> -B(1)-O(3)	120,0(7)	O(5)-B(2)-O(6)	124,8(7)	O(8) <sup>10</sup> -B(3)-O(9) <sup>7</sup>	117,9(6)
<O-B(1)-O>	119,9	<O-B(2)-O>	119,9	<O-B(3)-O>	119,9

Li-O(1)	2,03(2)	Li-B(2)	2,52(2)
Li-O(3) <sup>10</sup>	2,06(2)	Li-B(1)	2,62(2)
Li-O(6)	2,19(2)	Li-B(3)	2,66(2)
Li-O(8) <sup>10</sup>	2,44(2)	Li-B(1) <sup>11</sup>	2,76(2)
Li-O(5)	2,53(2)		
Li-O(7)	2,55(2)		
Li-O(2) <sup>3</sup>	2,57(2)		
<Li-O>	2,33		

Gd(1)-O(10) <sup>1</sup>	2,309(5)	Gd(2)-O(13) <sup>3</sup>	2,290(5)	Gd(3)-O(11)	2,281(6)
Gd(1)-O(11) <sup>2</sup>	2,318(6)	Gd(2)-O(12)	2,358(5)	Gd(3)-O(14)	2,317(5)
Gd(1)-O(10) <sup>3</sup>	2,323(5)	Gd(2)-O(2)	2,359(6)	Gd(3)-O(2)	2,333(6)
Gd(1)-O(12) <sup>4</sup>	2,369(5)	Gd(2)-O(11) <sup>3</sup>	2,369(6)	Gd(3)-O(9) <sup>5</sup>	2,389(6)
Gd(1)-O(13) <sup>1</sup>	2,373(5)	Gd(2)-O(7)	2,398(6)	Gd(3)-O(1) <sup>5</sup>	2,417(6)
Gd(1)-O(3)	2,439(6)	Gd(2)-O(5)	2,443(7)	Gd(3)-O(4)	2,450(6)
Gd(1)-O(7) <sup>5</sup>	2,441(6)	Gd(2)-O(5) <sup>3</sup>	2,460(7)	Gd(3)-O(8) <sup>6</sup>	2,802(7)
				Gd(3)-O(5)	2,828(9)
<Gd(1)-O>	2,367	<Gd(2)-O>	2,382	<Gd(3)-O>	2,477

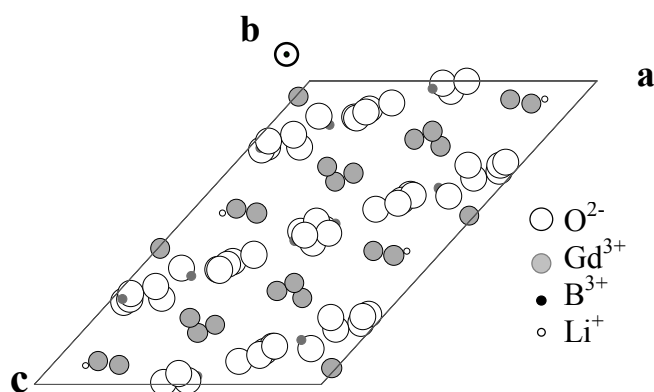
Gd(4)-O(14)	2,231(5)	Gd(5)-O(12) <sup>8</sup>	2,299(6)	Gd(6)-O(10)	2,259(5)
Gd(4)-O(10) <sup>1</sup>	2,273(5)	Gd(5)-O(14) <sup>6</sup>	2,318(5)	Gd(6)-O(13)	2,313(6)
Gd(4)-O(12)	2,306(6)	Gd(5)-O(11)	2,318(5)	Gd(6)-O(14) <sup>6</sup>	2,348(5)
Gd(4)-O(3)	2,332(6)	Gd(5)-O(13)	2,339(6)	Gd(6)-O(9)	2,379(6)
Gd(4)-O(4) <sup>7</sup>	2,411(6)	Gd(5)-O(8) <sup>6</sup>	2,475(6)	Gd(6)-O(4) <sup>6</sup>	2,390(6)
Gd(4)-O(6) <sup>7</sup>	2,517(6)	Gd(5)-O(9) <sup>9</sup>	2,516(6)	Gd(6)-O(6)	2,399(6)
Gd(4)-O(8)	2,549(6)	Gd(5)-O(7) <sup>8</sup>	2,937(8)	Gd(6)-O(1)	2,455(5)
		Gd(5)-O(6) <sup>9</sup>	3,058(6)		
<Gd(4)-O>	2,374	<Gd(5)-O>	2,533	<Gd(6)-O>	2,363

Opérations de symétrie utilisées pour générer les positions équivalentes:

1:x,y,z+1; 2:-x,-y,-z+1; 3:-x+1,-y,-z+1; 4:-x+1,-y,-z+2; 5:x-1,y,z; 6:x,-y+1/2,z-1/2 ;  
7:x,-y+1/2,z+1/2; 8:x-1,y,z-1; 9:x-1,-y+1/2,z-1/2;10:x+1,y,z; 11:-x+2,-y,-z+1.

## 1.2.1.3. Description de la structure.

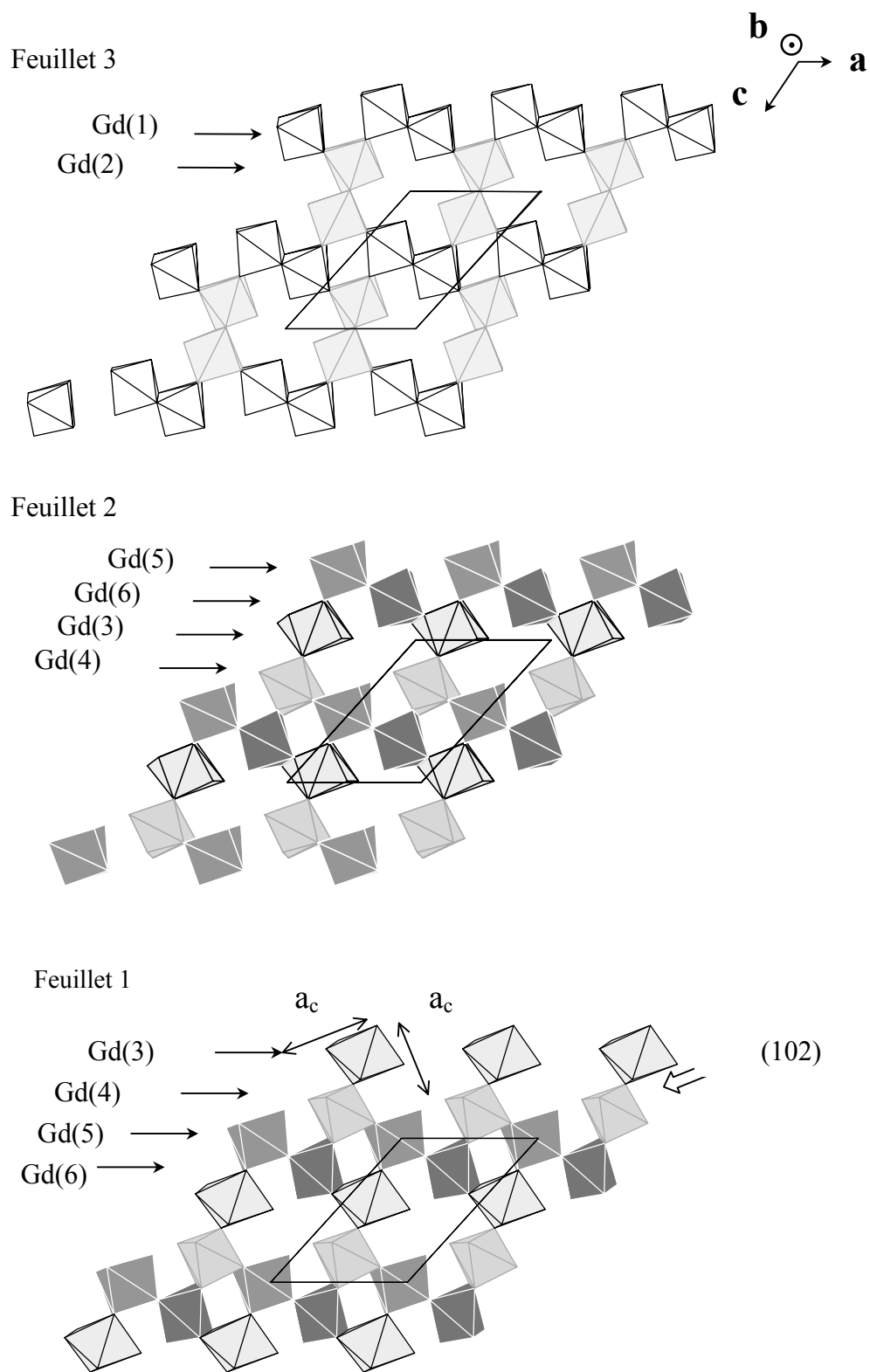
Chaque atome occupe quatre positions équivalentes du groupe d'espace  $P2_1/c$ . La projection de la structure sur le plan (010) met en évidence deux types de couches parallèles au plan (102) ; la première est constituée d'atomes de bore et d'oxygène, la seconde uniquement des atomes de gadolinium et de lithium (Fig.1.2/1).



(Fig.1.2/1) Projection de la maille élémentaire de la phase  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  dans le plan (010).

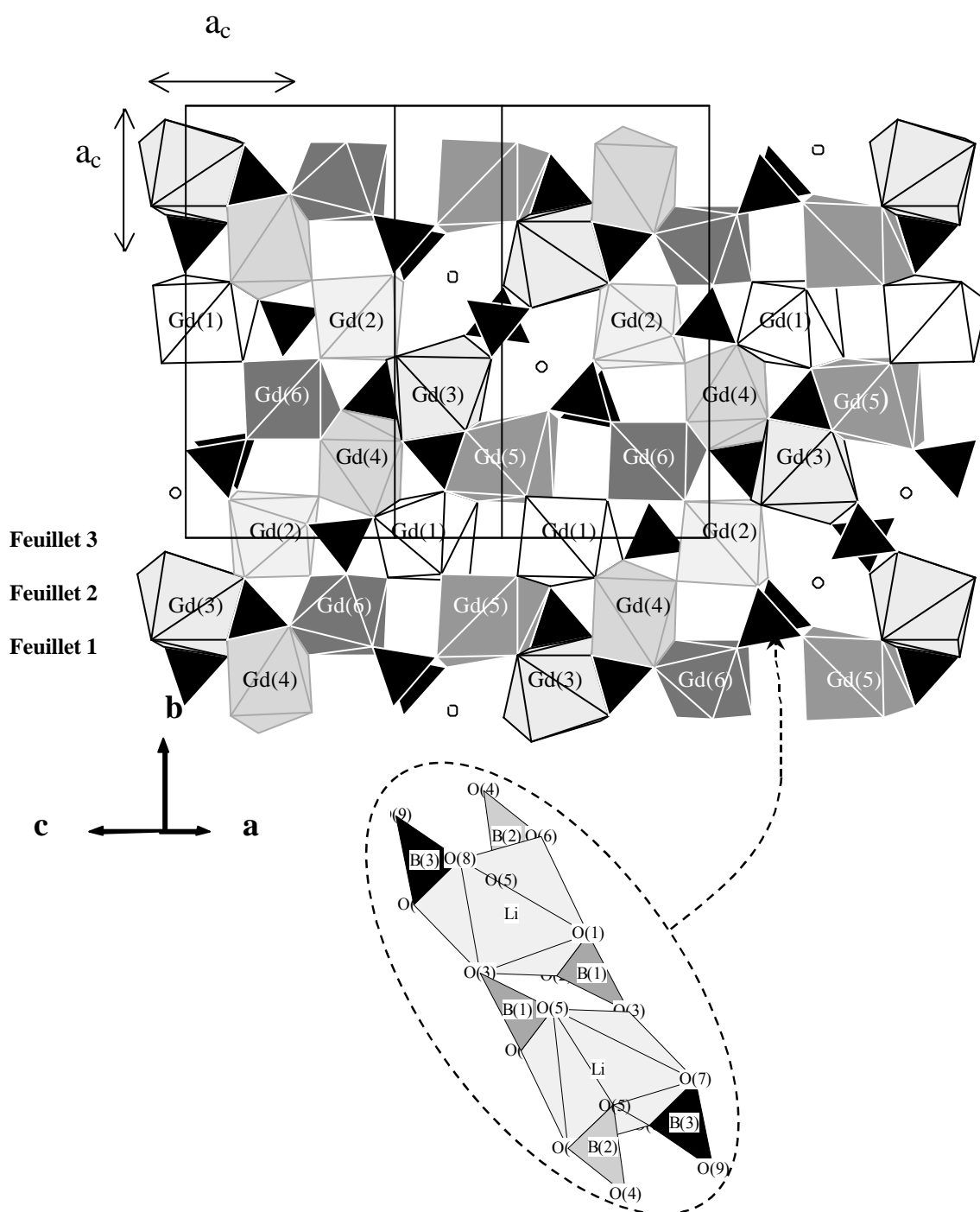
La structure de  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  peut être décrite sur la base d'un réseau tridimensionnel de polyèdres de coordination du gadolinium connectés entre eux soit par des arêtes soit par des sommets. La maille comporte six feuillets de polyèdres de gadolinium parallèles au plan (010) (Fig.1.2/2). Les feuillets 1, 2, 4 et 5 sont formés par les polyèdres contenant les atomes de gadolinium de type 3, 4, 5 et 6, les feuillets 3 et 6, par ceux contenant les atomes de type 1 et 2. Les feuillets 1 et 2 d'une part, les feuillets 4 et 5 d'autre part, se déduisent l'un de l'autre par le plan de glissement  $c$ . Les feuillets 4, 5 et 6 se déduisent des couches 1, 2 et 3 par l'axe hélicoïdal  $2_1$ . L'assemblage des feuillets forme un réseau tridimensionnel contenant des cavités dans lesquelles se logent les atomes de lithium et de bore (Fig.1.2/3).





(Fig.1.2/2) Feuilletes constitués par les polyèdres GdO<sub>n</sub> perpendiculaires à l'axe b.

(a<sub>c</sub> représente le paramètre de la maille de type fluorine ;  
 les feuilletes 4, 5 et 6 se déduisent des feuilletes 1, 2 et 3 par l'axe hélicoïdal 2<sub>1</sub>)

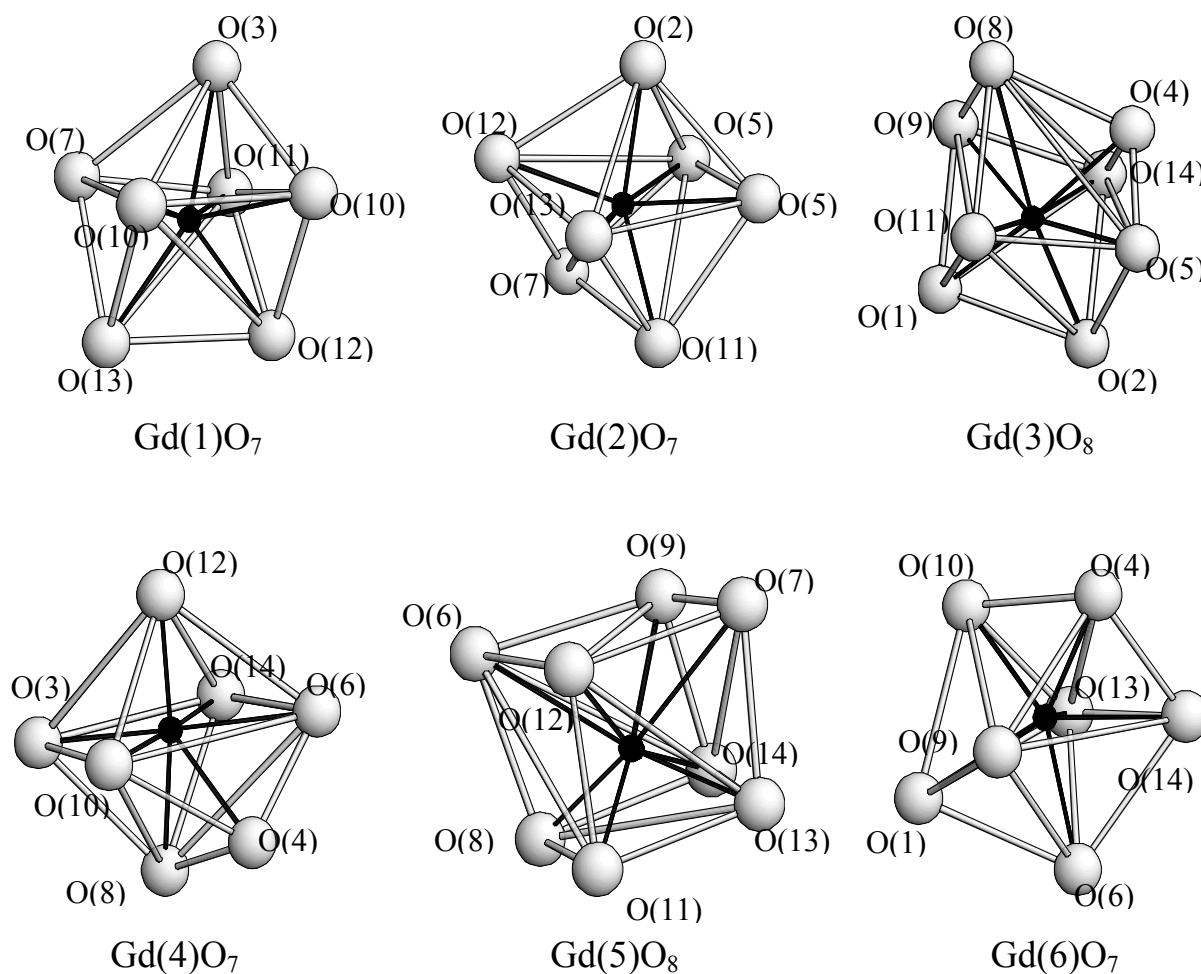


(Fig.1.2/3) Empilement des polyèdres  $GdO_n$  dans le plan (102)  
( $a_c$ , paramètres de la maille fluorine)

et motifs  $(Li_2B_6O_{18})^{16-}$ .

### Les atomes de gadolinium

Les atomes de gadolinium possèdent différents environnements. En effet, les atomes de gadolinium Gd(1), Gd(2), Gd(4) et Gd(6) ont une coordination égale à sept alors que les atomes Gd(3) et Gd(5) sont en coordination huit au centre de sites cubiques fortement distordus (Fig.1.2/4). Les sites de coordination sept peuvent être décrits comme des octaèdres monocappés. Les longueurs des liaisons Gd-O au sein de ces sites sont comprises entre 2,231 et 2,549Å.



(Fig.1.2/4) Polyèdres de coordination du gadolinium

Les sites de coordination huit présentent six distances courtes comprises entre 2,281 et 2,516Å et deux distances longues variant de 2,802 à 3,058Å.

La mise en commun d'arêtes avec un groupement  $(\text{BO}_3)^{3-}$  est une cause majeure de la distorsion des polyèdres de coordination. Le tableau 1.2/V indique à titre d'exemple les longueurs des arêtes des cubes distordus Gd(3)O<sub>8</sub> et Gd(5)O<sub>8</sub> qui partagent respectivement deux et une arêtes avec des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ . Alors que les moyennes des distances

oxygène-oxygène (arêtes) sont de 2,87 et de 2,92Å pour chacun des deux polyèdres, la longueur des arêtes mises en commun est de 2,32 et 2×2,38Å.

Tableau 1.2/V Distances oxygène-oxygène en Å

Gd(3)O <sub>8</sub>	Gd(5)O <sub>8</sub>	
Arêtes :	Arêtes :	
<u>O(4)-O(5) : 2,32</u>	<u>O(7)-O(9) : 2,38</u>	<b>Gd(3)O<sub>8</sub></b>
<u>O(8)-O(9) : 2,38</u>	O(11)-O(13) : 2,80	O(4)-O(5) : arête commune avec (B(2)O <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup>
O(4)-O(14) : 2,74	O(9)-O(14) : 2,83	O(8)-O(9) : arête commune avec (B(3)O <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup>
O(1)-O(9) : 2,75	O(13)-O(14) : 2,87	
O(4)-O(8) : 2,77	O(8)-O(14) : 2,93	Moyenne des distances O-O = 2,87Å
O(9)-O(14) : 2,85	O(6)-O(8) : 2,93	
O(5)-O(11) : 2,94	O(7)-O(13) : 2,94	<b>Gd(5)O<sub>8</sub></b>
O(1)-O(2) : 2,94	O(11)-O(12) : 2,97	O(7)-O(9) : arête commune avec (B(3)O <sub>3</sub> ) <sup>3-</sup>
O(2)-O(5) : 3,03	O(2)-O(7) : 2,99	
O(8)-O(11) : 3,08	O(6)-O(9) : 3,08	Moyenne des distances O-O = 2,92Å
O(2)-O(14) : 3,15	O(8)-O(11) : 3,08	
O(1)-O(11) : 3,45	O(2)-O(6) : 3,21	

Chacun des polyèdres de coordination autour du gadolinium est lié à six ou sept polyèdres GdO<sub>n</sub> soit par des arêtes, soit par des sommets. L'empilement des polyèdres GdO<sub>n</sub> s'apparente à celui de la structure fluorine. Dans CaF<sub>2</sub>, les anions forment des cubes dont le centre est occupé pour un site sur deux par un cation. Dans LiGd<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, l'arrangement des polyèdres de gadolinium en site cubique distordu ou octaédrique monocappé dans les trois directions de l'espace est similaire mais la présence des atomes de lithium et de bore implique une occupation partielle des sites cationiques par le gadolinium. Cette analogie avec la structure fluorine est illustrée à la figure 1.2/2 par la disposition des polyèdres GdO<sub>n</sub> au sein des sous-couches parallèles au plan (010) ainsi que par la projection dans le plan (102) (Fig.1.2/3a). La maille élémentaire de type CaF<sub>2</sub> (paramètre a<sub>c</sub>) y est indiquée. Dans chacun des feuillet, les atomes de gadolinium occupent 4/5 des sites cationiques si l'on se réfère aux rangées de la structure fluorine. Les cavités laissées libres par les atomes de terre rare sont occupées par un ensemble constitué de deux polyèdres de coordination du lithium connectés entre eux par des groupements (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> (Fig.1.2/3a, 3b).

### Les atomes de bore

La maille élémentaire contient trois types de groupements (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup>. L'atome de bore et les trois atomes d'oxygène sont situés dans un même plan. Les liaisons bore-oxygène varient entre 1,360 et 1,399Å, les angles O-B-O sont voisins de 120°.

Les triangles (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> sont connectés soit par des sommets, soit par des arêtes aux polyèdres de coordination du lithium et du gadolinium ; alors que les triangles (B(2)O<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> et

$(B(3)O_3)^{3-}$  ne partagent qu'une arête avec un polyèdre de lithium voisin, le triangle  $(B(1)O_3)^{3-}$  partage une arête avec un polyèdre  $LiO_7$  et un sommet opposé avec le second polyèdre  $LiO_7$  (Fig.1.2/3b). L'orientation des groupement  $BO_3^{3-}$  est parallèle au plan (102).

### Les atomes de lithium

La maille élémentaire ne contient qu'un type d'atomes de lithium. L'ion alcalin compte sept atomes d'oxygène dans son environnement. Les distances Li-O sont comprises entre 2,03 et 2,57Å. Le polyèdre formé par les atomes d'oxygène est fortement distordu avec deux distances courtes égales à 2,03 et 2,06Å, une distance intermédiaire de 2,19Å et quatre distances longues de 2,44, 2,53, 2,55 et 2,57Å. En raison de la nature ionique de la liaison Li-O, la forme du polyèdre de coordination dépend fortement du réseau formé par les atomes de gadolinium et de bore. Les polyèdres  $LiO_7$  sont reliés entre eux par les groupements  $(BO_3)^{3-}$  précédemment décrits. L'ensemble forme un groupement anionique de formule  $(Li_2B_6O_{18})^{16-}$  (Fig.1.2/3b).

### Les atomes d'oxygène

Les atomes d'oxygène se répartissent en trois groupes selon la nature des liaisons avec les cations. Les atomes d'oxygène O(1), O(2), O(3), O(5), O(6), O(7) et O(8) appartiennent à la fois aux polyèdres de coordination du lithium, du bore et du gadolinium alors que O(4) et O(9) ne sont liés qu'aux atomes de bore et de gadolinium. Les atomes O(10), O(11), O(12), O(13) et O(14) ne voient dans leur environnement que des atomes de gadolinium qui forment les sommets de tétraèdres (Tableau 1.2/VI) ce qui nous autorise à parler d'oxyborate de lithium et de gadolinium. Notons que les liaisons Gd-O correspondent aux plus courtes distances (2,231-2,348Å) calculées au sein des polyèdres de coordination de la terre rare. En raison du caractère fortement covalent de la liaison B-O, les liaisons Gd-O formées avec les atomes d'oxygène communs aux groupements  $(BO_3)^{3-}$  sont plus faibles et de ce fait, plus longues.

#### 1.2.1.4. Etendue de cette nouvelle famille de composés.

Des phases homologues au composé  $LiGd_6O_5(BO_3)_3$  ont pu être préparées pour un certain nombre de terres rares à savoir Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er ainsi que pour Y dont le rayon cationique est proche de celui du holmium. Chacune de ces compositions a été

caractérisée par diffraction des rayons X. Les paramètres de ces mailles ont été affinés en "full pattern matching" [1.2/2]. L'ensemble des valeurs est donné dans le tableau 1.2/VII.

Tableau 1.2/VI Distances O-Gd (Å) et angles des liaisons (°) au sein des tétraèdres de type (OGd<sub>4</sub>)<sup>10+</sup> dans LiGd<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

O(10)-Gd(6)	2,259(5)	O(11)-Gd(3)	2,281(6)	O(12)-Gd(5) <sup>13</sup>	2,299(6)
O(10)Gd(4) <sup>12</sup>	2,273(5)	O(11)-Gd(1) <sup>2</sup>	2,318(5)	O(12)-Gd(4)	2,306(6)
O(10)-Gd(1) <sup>12</sup>	2,309(5)	O(11)-Gd(5)	2,318(5)	O(12)-Gd(2)	2,358(5)
O(10)-Gd(1) <sup>3</sup>	2,323(5)	O(11)-Gd(2) <sup>3</sup>	2,369(6)	O(12)-Gd(1) <sup>4</sup>	2,369(5)
<O(10)-Gd>	2,291	<O(11)-Gd>	2,321	<O(12)-Gd>	2,333
O(13)-Gd(2) <sup>3</sup>	2,290(5)	O(14)-Gd(4)	2,231(5)		
O(13)-Gd(6)	2,313(6)	O(14)-Gd(3)	2,317(5)		
O(13)-Gd(5)	2,339(6)	O(14)-Gd(5) <sup>7</sup>	2,318(5)		
O(13)-Gd(1) <sup>12</sup>	2,373(5)	O(14)-Gd(6) <sup>7</sup>	2,348(5)		
<O(13)-Gd>	2,329	<O(14)-Gd>	2,303		
Gd(1) <sup>3</sup> -O(10)-Gd(4) <sup>12</sup>	101,2(2)	Gd(1) <sup>2</sup> -O(11)-Gd(5)	100,9(2)		
Gd(1) <sup>12</sup> -O(10)-Gd(4) <sup>12</sup>	102,1(2)	Gd(1) <sup>2</sup> -O(11)-Gd(2) <sup>3</sup>	102,3(2)		
Gd(1) <sup>3</sup> -O(10)-Gd(1) <sup>12</sup>	102,8(2)	Gd(2) <sup>3</sup> -O(11)-Gd(5)	105,0(2)		
Gd(1) <sup>12</sup> -O(10)-Gd(6)	104,6(2)	Gd(3)-O(11)-Gd(5)	112,7(2)		
Gd(4) <sup>12</sup> -O(10)-Gd(6)	108,6(2)	Gd(2) <sup>3</sup> -O(11)-Gd(3)	112,9(2)		
Gd(1) <sup>3</sup> -O(10)-Gd(6)	133,6(2)	Gd(1) <sup>2</sup> -O(11)-Gd(3)	121,1(2)		
<Gd-O(10)-Gd>	108,8	<Gd-O(11)-Gd>	109,2		
Gd(1) <sup>4</sup> -O(12)-Gd(4)	98,8(2)	Gd(1) <sup>12</sup> -O(13)-Gd(6)	101,0(2)		
Gd(1) <sup>4</sup> -O(12)-Gd(5) <sup>13</sup>	100,0(2)	Gd(5)-O(13)-Gd(6)	104,0(2)		
Gd(1) <sup>4</sup> -O(12)-Gd(2)	102,7(2)	Gd(1) <sup>12</sup> -O(13)-Gd(2) <sup>3</sup>	104,6(2)		
Gd(4)-O(12)-Gd(5) <sup>13</sup>	113,8(2)	Gd(2) <sup>3</sup> -O(13)-Gd(5)	106,9(2)		
Gd(2)-O(12)-Gd(5) <sup>13</sup>	115,9(2)	Gd(1) <sup>12</sup> -O(13)-Gd(5)	118,7(2)		
Gd(2)-O(12)-Gd(4)	120,5(2)	Gd(2) <sup>3</sup> -O(13)-Gd(6)	122,6(3)		
<Gd-O(12)-Gd>	108,6	<Gd-O(13)-Gd>	109,6		
Gd(5) <sup>7</sup> -O(14)-Gd(6) <sup>7</sup>	103,5(2)				
Gd(4)-O(14)-Gd(6) <sup>7</sup>	104,1(2)				
Gd(4)-O(14)-Gd(5) <sup>7</sup>	109,2(2)				
Gd(3)-O(14)-Gd(5) <sup>7</sup>	110,1(2)				
Gd(3)-O(14)-Gd(6) <sup>7</sup>	113,1(2)				
Gd(3)-O(14)-Gd(4)	115,9(2)				
<Gd-O(14)-Gd>	109,3				

Opérations de symétrie utilisées pour générer les positions équivalentes (complément du Tableau VIII):

- 1:x,y,z+1; 2:-x,-y,-z+1; 3:-x+1,-y,-z+1; 4:-x+1,-y,-z+2; 5:x-1,y,z; 6:x,-y+1/2,z-1/2 ;  
7:x,-y+1/2,z+1/2; 8:x-1,y,z-1; 9:x-1,-y+1/2,z-1/2; 10:x+1,y,z; 11:-x+2,-y,-z+1; 12:x,y,z-1;  
13:x+1,y,z+1.

Tableau 1.2/VII Paramètres de maille affinés à partir des collectes effectuées sur poudres.

	Rayon (Å)*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
LiPr <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,126	8,683(1)	15,996(2)	12,339(1)	131,986(4)	1274(4)
LiNd <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,109	8,654(1)	15,953(1)	12,311(1)	132,042(3)	1262(3)
LiSm <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,079	8,571(1)	15,808(1)	12,193(1)	132,228(2)	1223(4)
LiEu <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,066	8,511(1)	15,726(1)	12,120(1)	132,262(1)	1200(4)
LiGd <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> **	1,053	8,489(4)	15,706(3)	12,117(6)	132,270(2)	1195(8)
LiTb <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,040	8,429(1)	15,606(1)	12,030(1)	132,399(1)	1169(4)
LiDy <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,027	8,396(1)	15,552(1)	11,984(1)	132,441(1)	1155(3)
LiY <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,019	8,334(1)	15,472(1)	11,924(1)	132,469(1)	1135(2)
LiHo <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,015	8,355(1)	15,491(1)	11,945(1)	132,472(2)	1140(2)
LiEr <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,004	8,305(1)	15,414(1)	11,889(1)	132,507(1)	1122(2)
LiTm <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,994	8,297(2)	15,359(4)	11,859(3)	133,26(1)	1100(7)

\*Ions terre rare en coordinence huit [1.1/12].

\*\*Dimensions de la maille obtenue à partir du monocristal.

### 1.2.2. Les composés de formulation $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ ( $\text{Ln} : \text{Yb, Lu}$ ).

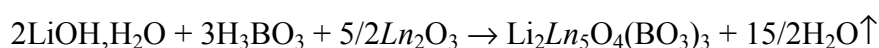
La famille de composés  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  se forme du praséodyme au thulium. En revanche, pour des terres rares de petite taille telles que l'ytterbium ou le lutécium, les produits obtenus pour cette composition sont un mélange de phases. L'étude de la partie riche en oxyde de terre rare du diagramme ternaire  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$  montre l'existence d'une nouvelle composition de formulation  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  [1.2/3]. Une phase homologue a été obtenue avec le lutécium.

La structure de ces nouveaux oxyborates  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  a été résolue à partir d'un monocristal de la phase à l'ytterbium. La maille monoclinique obtenue a pour dimensions  $a=10,095(2)\text{Å}$ ,  $b=3,519(2)\text{Å}$ ,  $c=15,647(11)\text{Å}$  et  $\beta=105,45(3)^\circ$ . Le groupe d'espace est  $\text{P}2_1/\text{m}$ ,  $Z=2$ .

#### 1.2.2.1. Méthode de préparation.

##### *Préparation des poudres*

Les poudres polycristallines des phases à l'ytterbium et au lutécium ont été obtenues à partir d'un mélange en proportions stœchiométriques des composés de départ suivant la réaction :



L'ensemble a subi un traitement thermique de 3h à  $700^\circ\text{C}$  puis 15h à  $900^\circ\text{C}$  à l'air. La pureté des produits finaux a été contrôlée par diffraction des rayons X.

##### *Préparation des monocristaux*

Les monocristaux de la phase  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  ont été obtenus par une méthode de flux dans le système  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ , la fusion du composé étant de nature non-congruente. Des tentatives ont été effectuées en partant de différentes compositions comportant un excès de  $\text{Li}_2\text{O}$  et de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Ces préparations ont été portées à  $1200^\circ\text{C}$  dans un creuset en platine pendant 6h puis refroidies de  $2^\circ\text{C}/\text{h}$  jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  et de  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  jusqu'à température ambiante. Des monocristaux ont ensuite été sélectionnés. Ils se présentent sous forme d'aiguilles transparentes.



### 1.2.2.2. Détermination de la structure.

Les clichés de type Buerger et Weissenberg ont indiqué que le composé appartenait au système monoclinique avec pour groupes d'espace possibles  $P2_1/m$  ou  $P2_1$  ( $(0k0)$ ,  $k=2n$ ). La collecte a été effectuée sur le demi-espace réciproque ( $\theta=40^\circ$ ) soit un total de 6304 réflexions telles que  $I > 2\sigma(I)$ . La maille élémentaire a été affinée sur 25 réflexions dans une fourchette de valeurs de  $\theta$  de 1 à  $23^\circ$ . Les paramètres de maille obtenus et les données expérimentales utilisées pour déterminer la structure sont reportés dans le tableau 1.2/VIII. Les données ont été corrigées des effets de Lorentz-polarisation et des corrections d'absorption empiriques ont été effectuées au moyen de la méthode du Psi-scan sur huit réflexions dans un domaine  $\theta$  de 6 à  $27^\circ$ . 3298 réflexions telles que  $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$  ont conduit à une valeur de  $R_{int}$  égale à 0,036.

La structure a été résolue par déconvolution de la fonction de Patterson et par la méthode des atomes lourds appliquée dans le groupe d'espace  $P2_1/m$ . Le programme SHELXS86 [1.1/9] a donné cinq positions pour les atomes d'ytterbium. Les atomes d'oxygène, de bore et de lithium ont été placés à l'aide des fonctions différences de Fourier (programme SHELXL93 [1.1/10]). Tous les atomes occupent la position spéciale  $2e$  ( $x; 1/4, z$ ) du groupe d'espace centro-symétrique  $P2_1/m$  (Tableau 1.2/IX). Le tableau 1.2/IX contient également les facteurs de déplacement atomique isotropes. Les paramètres de déplacement atomique anisotropes de l'ytterbium sont donnés au tableau 1.2/X. Ces facteurs ainsi que le facteur d'extinction secondaire font converger la valeur  $R_1$  vers 0,037 ( $wR_2=0,091$ ). Les paramètres de déplacement atomique anisotropes n'ont pas été affinés pour les atomes d'oxygène, de bore et de lithium : les valeurs obtenues semblaient être dues à des artefacts de calculs et n'amélioreraient pas de façon significative les valeurs de  $R_1$  et de  $wR_2$ .

Les distances inter-atomiques et les angles des liaisons figurent au tableau 1.2/XI. Des maxima de résidus de densité électronique sont détectables au voisinage des atomes de terre rare à des distances de l'ytterbium variant de 0,45 à 1,15Å. Ceux-ci sont localisés sur les liaisons ytterbium-oxygène. De la même façon que pour  $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ , ceci provient vraisemblablement d'erreurs systématiques dans les corrections d'absorption. De plus, les facteurs de diffusion sont calculés sur la base d'atomes parfaitement sphériques, omettant ainsi les effets de liaison sur l'orientation du nuage électronique.

Tableau 1.2/VIII Détermination de la structure de la phase  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  : données cristallographiques et conditions expérimentales.Caractéristiques du monocristal

Formule empirique	$\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$
Masse correspondante	1119,5g
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/m$
Dimensions de la maille élémentaire	$a = 10,095(2)\text{Å}$ $b = 3,519(2)\text{Å}$ $c = 15,647(11)\text{Å}$ $\beta = 105,45(3)^\circ$
Volume	$535,7(5)\text{Å}^3$
Z	2
F(000)	916
Température	293(2) K
$\rho_{\text{cal}}$	$6,93\text{ Mg/m}^3$
Coefficient d'absorption	$43,2\text{ mm}^{-1}$
Forme du cristal	plaquette parallélépipédique
Couleur	incolore
Taille du cristal	0,100 x 0,050 x 0,180 mm

Données collectées

Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073\text{Å}$ )
Monochromateur	Graphite
Domaine de $\theta$	$1 - 40^\circ$ ,
Fourchette des indices	$-18 \leq h \leq 18$ $0 \leq k \leq 6$ $-28 \leq l \leq 28$
Type de balayage	$\omega/\theta$
Largeur de balayage	$1,15 + 0,35\tan\theta^\circ$
Réflexions collectées ( $I > 2\sigma(I)$ )	6304
Réflexions indépendantes ( $I > 2\sigma(I)$ )	3298 ( $R_{\text{int}} = 0,036$ )

Affinement

Correction d'absorption	Psi-scan
Max. et min. de transmission	0,116 et 0,050
Méthode d'affinement	matrice L.S. basée sur $F^2$
Données / paramètres affinés	3298 / 86
Schéma de pondération	$\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,0351P)^2 + 18,04P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
Coefficient d'extinction	0,0067(3)
$\chi^2$ sur $F^2$ (S)	1,19
Indices finaux R ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,037$ , $wR_2 = 0,091$
Max $\Delta/\sigma$	<0,001
Densité électronique résiduelle	4,91 et -5,48 e.Å <sup>-3</sup>

Tableau 1.2/IX Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique ( $\text{\AA}^2$ ) (isotrope pour B, Li et O) au sein de  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

Atomes	site	x	y	z	Ueq/Uiso*
Li(1)	2e	0,614(2)	1/4	0,053(2)	0,015(4)*
Li(2)	2e	0,246(4)	1/4	0,752(2)	0,034(4)*
Yb(1)	2e	0,0351(1)	1/4	0,3731(1)	0,0052(1)
Yb(2)	2e	0,5195(1)	1/4	0,3018(1)	0,0035(1)
Yb(3)	2e	0,1449(1)	1/4	0,9992(1)	0,0029(1)
Yb(4)	2e	0,6400(1)	1/4	0,5626(1)	0,0024(1)
Yb(5)	2e	0,8134(1)	1/4	0,7941(1)	0,0025(1)
B(1)	2e	0,4100(11)	1/4	0,1104(7)	0,0077(14)*
B(2)	2e	0,2144(10)	1/4	0,5760(6)	0,0054(13)*
B(3)	2e	0,9061(10)	1/4	0,1824(6)	0,0058(13)*
O(1)	2e	0,3798(7)	1/4	0,0195(4)	0,0075(10)*
O(2)	2e	0,2972(7)	1/4	0,1489(4)	0,0065(9)*
O(3)	2e	0,5417(9)	1/4	0,1634(6)	0,0168(14)*
O(4)	2e	0,0803(7)	1/4	0,5837(5)	0,0081(10)*
O(5)	2e	0,2365(7)	1/4	0,4930(5)	0,0075(10)*
O(6)	2e	0,3221(7)	1/4	0,6528(4)	0,0065(9)*
O(7)	2e	0,8298(7)	1/4	0,0959(5)	0,0087(10)*
O(8)	2e	0,8465(8)	1/4	0,2527(5)	0,0106(11)*
O(9)	2e	0,0488(7)	1/4	0,2065(4)	0,0065(9)*
O(10)	2e	0,4877(6)	1/4	0,4317(4)	0,0037(8)*
O(11)	2e	0,6116(6)	1/4	0,7042(4)	0,0046(9)*
O(12)	2e	0,8519(6)	1/4	0,6541(4)	0,0046(9)*
O(13)	2e	0,9178(6)	1/4	0,9376(4)	0,0040(8)*

$U(eq)$  est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonal  $U_{ij}$ .

Tableau 1.2/X Paramètres de déplacement atomique anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) au sein de  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Yb(1)	0,0027(1)	0,0027(1)	0,0108(1)	0	0,0030(1)	0
Yb(2)	0,0044(1)	0,0025(1)	0,0045(1)	0	0,0029(1)	0
Yb(3)	0,0024(1)	0,0023(1)	0,0045(1)	0	0,0016(1)	0
Yb(4)	0,0019(1)	0,0022(1)	0,0033(1)	0	0,0009(1)	0
Yb(5)	0,0019(1)	0,0025(1)	0,0032(1)	0	0,0010(1)	0

Les facteurs de déplacement atomique anisotrope sont de la forme :

$$\exp[-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} + \dots)]$$

Tableau 1.2/XI Distances interatomiques [Å] et angles des liaisons [°] dans  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

B(1)-O(3)	1,367(14)	B(2)-O(5)	1,374(12)	B(3)-O(7)	1,367(13)
B(1)-O(1)	1,373(13)	B(2)-O(6)	1,390(12)	B(3)-O(8)	1,387(13)
B(1)-O(2)	1,423(13)	B(2)-O(4)	1,391(12)	B(3)-O(9)	1,388(12)
$\langle B(1)-O \rangle$	1,387	$\langle B(2)-O \rangle$	1,385	$\langle B(3)-O \rangle$	1,380
O(1)-B(1)-O(2)	117,2(8)	O(4)-B(2)-O(6)	118,6(8)	O(8)-B(3)-O(9)	114,9(8)
O(2)-B(1)-O(3)	120,1(9)	O(4)-B(2)-O(5)	119,3(8)	O(7)-B(3)-O(8)	122,4(8)
O(1)-B(1)-O(3)	122,6(9)	O(5)-B(2)-O(6)	122,1(8)	O(7)-B(3)-O(9)	122,6(8)
$\langle O-B(1)-O \rangle$	119,9	$\langle O-B(2)-O \rangle$	120,0	$\langle O-B(3)-O \rangle$	119,9

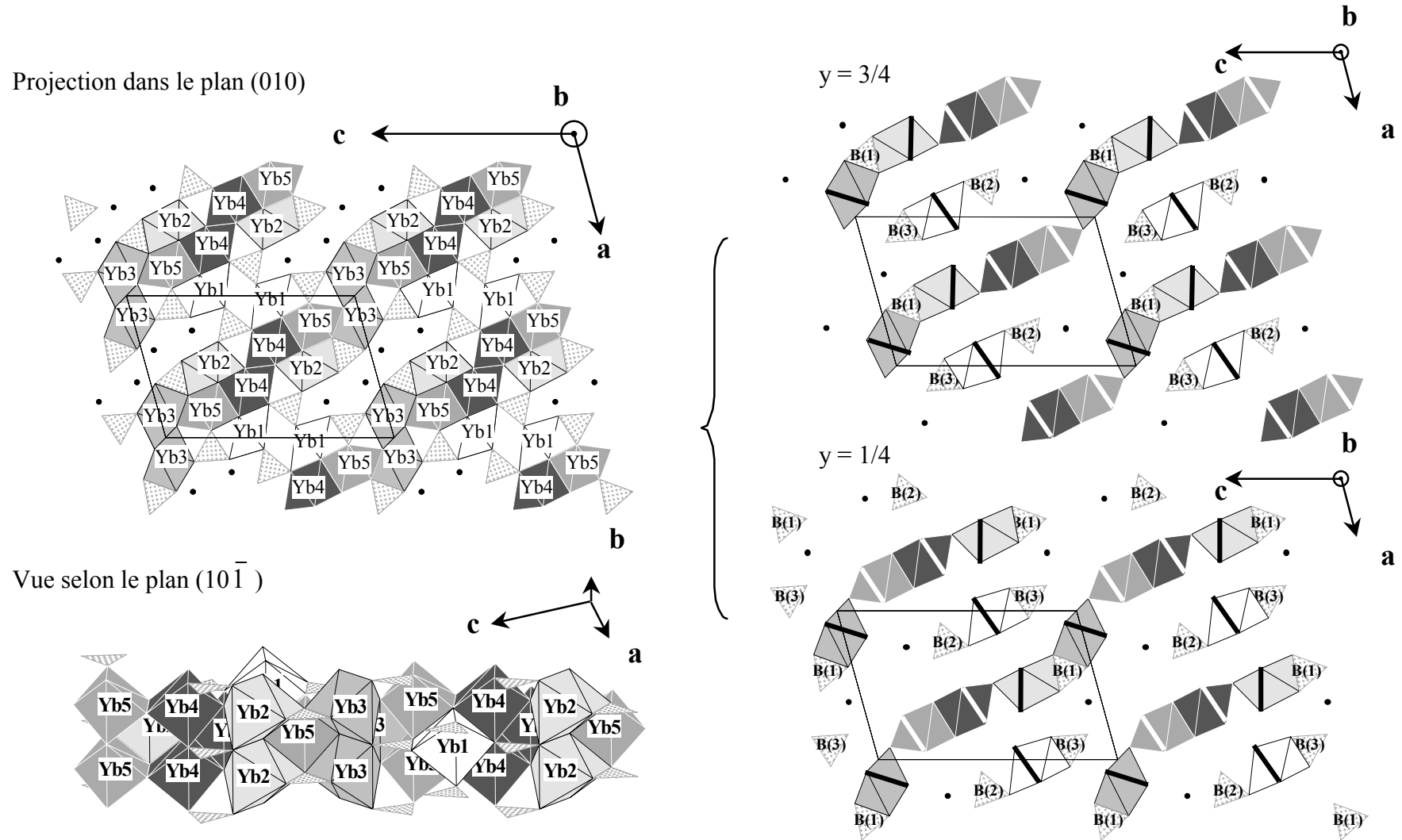
Li(1)-O(3)	2,04(3)	Li(2)-O(6)	1,90(4)		
Li(1)-O(1) <sup>2</sup>	2,107(14)	Li(2)-O(8) <sup>4</sup>	1,98(2)	Li(1)-B(1)	2,45(3)
Li(1)-O(1) <sup>3</sup>	2,107(14)	Li(2)-O(8) <sup>5</sup>	1,98(2)		
Li(1)-O(7)	2,11(3)	Li(2)-O(4)	2,71(4)	Li(2)-B(2)	2,68(4)
Li(1)-O(1)	2,28(3)	Li(2)-O(3) <sup>4</sup>	2,82(3)	Li(2)-B(3) <sup>4</sup>	2,71(3)
		Li(2)-O(3) <sup>5</sup>	2,82(3)	Li(2)-B(3) <sup>5</sup>	2,71(3)
$\langle Li(1)-O \rangle$	2,128	$\langle Li(2)-O \rangle$	2,370		

Yb(1)-O(12) <sup>5</sup>	2,200(4)	Yb(2)-O(10)	2,140(6)	Yb(3)-O(13) <sup>13</sup>	2,192(4)
Yb(1)-O(12) <sup>4</sup>	2,200(4)	Yb(2)-O(11) <sup>4</sup>	2,190(4)	Yb(3)-O(13) <sup>12</sup>	2,192(4)
Yb(1)-O(8) <sup>9</sup>	2,295(8)	Yb(2)-O(11) <sup>5</sup>	2,190(4)	Yb(3)-O(13) <sup>9</sup>	2,238(6)
Yb(1)-O(4) <sup>7</sup>	2,310(5)	Yb(2)-O(3)	2,237(10)	Yb(3)-O(1) <sup>1</sup>	2,307(7)
Yb(1)-O(4) <sup>8</sup>	2,310(5)	Yb(2)-O(6) <sup>5</sup>	2,356(5)	Yb(3)-O(7) <sup>4</sup>	2,363(5)
Yb(1)-O(5)	2,370(7)	Yb(2)-O(6) <sup>4</sup>	2,356(5)	Yb(3)-O(7) <sup>5</sup>	2,363(5)
Yb(1)-O(9) <sup>9</sup>	2,647(7)	Yb(2)-O(2)	2,810(7)	Yb(3)-O(2) <sup>1</sup>	2,435(7)
$\langle Yb(1)-O \rangle$	2,333	$\langle Yb(2)-O \rangle$	2,325	$\langle Yb(3)-O \rangle$	2,299

Yb(4)-O(10) <sup>4</sup>	2,199(4)	Yb(5)-O(11)	2,145(7)
Yb(4)-O(10) <sup>5</sup>	2,199(4)	Yb(5)-O(13)	2,211(6)
Yb(4)-O(10)	2,210(6)	Yb(5)-O(9) <sup>11</sup>	2,245(4)
Yb(4)-O(12)	2,235(7)	Yb(5)-O(9) <sup>10</sup>	2,245(4)
Yb(4)-O(11)	2,309(7)	Yb(5)-O(12)	2,326(7)
Yb(4)-O(5) <sup>5</sup>	2,447(5)	Yb(5)-O(2) <sup>4</sup>	2,380(5)
Yb(4)-O(5) <sup>4</sup>	2,447(5)	Yb(5)-O(2) <sup>5</sup>	2,380(5)
$\langle Yb(4)-O \rangle$	2,292	$\langle Yb(5)-O \rangle$	2,276

Opérations de symétrie utilisées pour générer les positions équivalentes:

1: x,y,z+1; 2: -x+1,-y,-z; 3: -x+1,-y+1,-z; 4: -x+1,-y,-z+1; 5: -x+1,-y+1,-z-1; 6: x+1,y,z;  
 7: -x,-y,-z+1; 8: -x,-y+1,-z+1; 9: -x-1,y,z; 10: -x+2,-y,-z+1; 11: -x+2,-y+1,-z+1;  
 12: -x+1,-y,-z+2; 13: -x+1,-y+1,-z+2.



(Fig.1.2/5) Représentation de la structure de  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  basée sur l'empilement des polyèdres  $\text{YbO}_7$ .

Sur la droite, les polyèdres centrés aux cotes  $y = 1/4$  et  $y = 3/4$  ont été représentés séparément ; les arêtes en trait gras joignent deux atomes d'oxygène à la cote  $y = 0,5$ .

Les paramètres de maille des phases  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ ) ont été affinés sur poudre au moyen du programme Fullprof 97 [1.2/2] (Tableau 1.2/XII). Les densités calculées à partir des données affinées sont en accord avec les valeurs mesurées expérimentalement.

Tableau 1.2/XII Paramètres de maille affinés à partir des collectes effectuées sur poudres.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )	Densité calculée	Densité mesurée
$\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$	10,0974(2)	3,5248(1)	15,6530(4)	105,450(2)	536,97(3)	6,926	6,96
$\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$	10,0652(3)	3,5052(1)	15,6602(5)	105,494(2)	532,42(1)	7,046	7,02

### 1.2.2.3. Description de la structure.

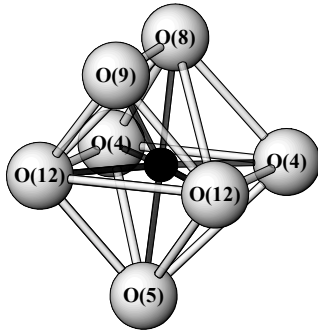
La structure de  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  est constituée d'un réseau bidimensionnel de polyèdres  $\text{YbO}_7$  connectés par des arêtes et des sommets. Ces feuillets de polyèdres de terre rare se développent parallèlement au plan  $(10\bar{1})$  (Fig.1.2/5). Les atomes de bore et de lithium se placent dans l'espace inter-feuillet.

#### Les atomes d'ytterbium

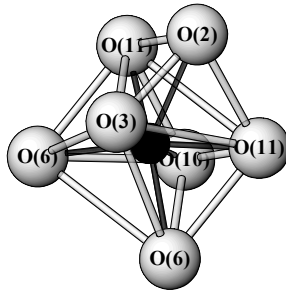
Les atomes d'ytterbium occupent cinq sites cristallographiques différents. Ils sont localisés au centre d'octaèdres monocappés,  $\text{LnO}_7$  (Fig.1.2/6).

Les distances Yb-O varient de 2,140(6) à 2,447(5)Å avec une distance plus longue dans le cas de Yb(1) et Yb(2) (Yb(1)-O(9)= 2,647(7)Å; Yb(2)-O(2)= 2,810(7)Å). Ces deux distances sont associées aux deux atomes extérieurs aux octaèdres plus réguliers formés par les six distances les plus courtes. Chaque polyèdre d'ytterbium est lié à six (cas de Yb(1)), huit (cas de Yb(2) et Yb(3)) ou dix (cas de Yb(4) et Yb(5)) polyèdres  $\text{YbO}_7$  voisins par des arêtes et des sommets (Fig.1.2/5). Les distances Yb-Yb varient de 3,42Å (Yb(3)-Yb(3)) à 3,73Å (Yb(2)-Yb(5)) pour des atomes d'un même feuillet et de 4,56Å (Yb(1)-Yb(1)) à 6,73Å (Yb(2)-Yb(3)) pour des atomes appartenant à deux feuillets différents.

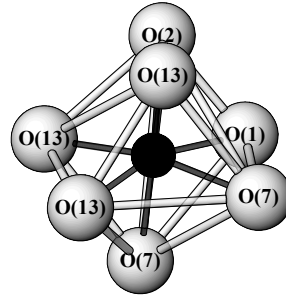
Yb(1)O<sub>7</sub>



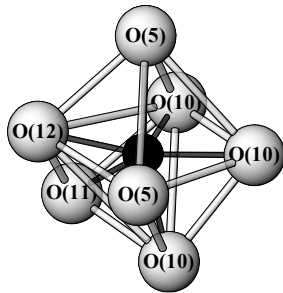
Yb(2)O<sub>7</sub>



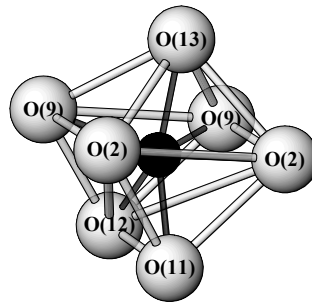
Yb(3)O<sub>7</sub>



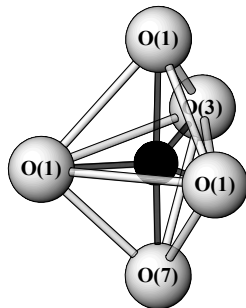
Yb(4)O<sub>7</sub>



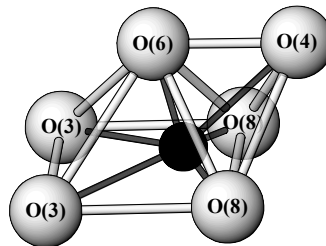
Yb(5)O<sub>7</sub>



Li(1)O<sub>5</sub>



Li(2)O<sub>6</sub>



(Fig.1.2/6) Polyèdres anioniques de coordination de l'ytterbium et du lithium

### Les atomes de bore

Les groupements borate consistent en un atome de bore coordonné à trois atomes d'oxygène. Trois types de groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  parallèles au plan (010) sont présents. Les distorsions par rapport à un groupement  $(\text{BO}_3)^{3-}$  régulier ( $d(\text{B-O})_{\text{moy}} = 1,38\text{\AA}$ ) sont faibles dans ce nouvel oxyborate. Les distances B-O varient de  $1,367\text{\AA}$  à  $1,423\text{\AA}$ , les angles proches de  $120^\circ$  se situent entre  $114,9^\circ$  et  $122,6^\circ$  pour le groupement le plus déformé.

Les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  sont liés aux polyèdres de coordination de la terre rare par des sommets et des arêtes. B(1) partage des sommets avec deux Li(1), deux Li(2) et deux Yb(5) ainsi que des arêtes avec un Li(1), un Yb(2) et un Yb(3). B(2) partage des sommets avec trois Yb(1), deux Yb(2) et deux Yb(4) ainsi qu'une arête avec un Li(2). Enfin B(3) partage des sommets avec un Li(1), deux Li(2), deux Yb(3) et deux Yb(5) ainsi qu'une arête avec un Yb(1) (Fig.1.2/7). L'arête des octaèdres monocappés  $\text{YbO}_7$  mise en commun avec un groupement  $(\text{BO}_3)^{3-}$  relie l'oxygène constituant un sommet de l'octaèdre à l'oxygène supplémentaire (Fig.1.2/5).

### Les atomes de lithium

La maille élémentaire contient deux positions atomiques indépendantes pour les ions alcalins. Li(1) et Li(2) sont respectivement entourés de cinq et six atomes d'oxygène (Fig.1.2/6).

Les liaisons Li(1)-O varient de  $2,040$  à  $2,277\text{\AA}$ . Le polyèdre de coordination  $\text{Li(1)O}_5$  est une bi-pyramide à base triangulaire dont la base est formée par O(1) et O(3) et les sommets par O(1) et O(7).

Le polyèdre  $\text{Li(2)O}_6$  est fortement distordu et présente trois liaisons courtes ( $1,902\text{\AA}$  et  $1,983\text{\AA} \times 2$ ) et trois liaisons longues ( $2,711$  et  $2 \times 2,820\text{\AA}$ ) ; l'ensemble constitue une pyramide monocappée. A l'allongement des trois liaisons est associée une forte agitation thermique de Li(2) (Tableau 1.2/IX).

Li(i) et Li(j) partagent une arête commune alors que la connexion entre les atomes Li(i) et Li(j) est assurée par un sommet (Fig.1.2/7). Le polyèdre  $\text{Li(1)O}_5$  partage une arête avec le groupement  $(\text{B(1)O}_3)^{3-}$  le plus proche et trois sommets avec deux groupements  $(\text{B(1)O}_3)^{3-}$  et un  $(\text{B(3)O}_3)^{3-}$  plus éloignés. Li(2) a un environnement plus large avec cinq groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ , deux  $(\text{B(3)O}_3)^{3-}$  et un  $(\text{B(2)O}_3)^{3-}$  d'une part et deux  $(\text{B(1)O}_3)^{3-}$  plus éloignés d'autre part.

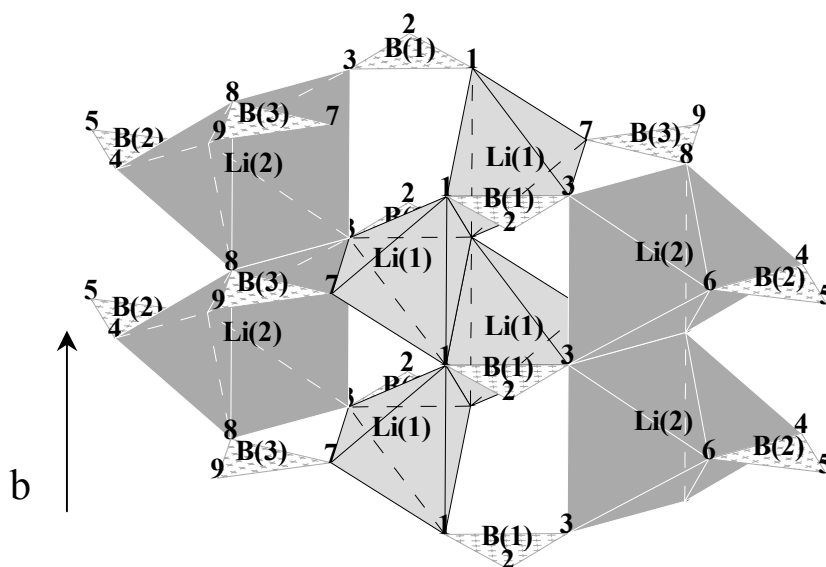


Tableau 1.2/XIII Distances O-Yb (Å) et angles des liaisons (°) au sein des tétraèdres de type (OYb<sub>4</sub>)<sup>10+</sup> dans Li<sub>2</sub>Yb<sub>5</sub>O<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

O(10)-Yb(2)	2,140(6)	O(11)-Yb(5)	2,145(7)
O(10)-Yb(4) <sup>4</sup>	2,199(4)	O(11)-Yb(2) <sup>4</sup>	2,190(4)
O(10)-Yb(4) <sup>5</sup>	2,199(4)	O(11)-Yb(2) <sup>5</sup>	2,190(4)
O(10)-Yb(4)	2,210(6)	O(11)-Yb(4)	2,309(7)
<O(10)-Yb>	2,186	<O(11)-Yb>	2,208
Yb(2)-O(10)-Yb(4) <sup>4</sup>	106,0(2)	Yb(5)-O(11)-Yb(2) <sup>4</sup>	119,1(2)
Yb(2)-O(10)-Yb(4) <sup>5</sup>	106,0(2)	Yb(5)-O(11)-Yb(2) <sup>5</sup>	119,1(2)
Yb(2)-O(10)-Yb(4)	129,5(3)	Yb(5)-O(11)-Yb(4)	106,9(3)
Yb(4) <sup>4</sup> O(10)-Yb(4) <sup>5</sup>	106,4(3)	Yb(2) <sup>4</sup> -O(11)-Yb(2) <sup>5</sup>	107,0(3)
Yb(4) <sup>4</sup> -O(10)-Yb(4)	103,5(2)	Yb(2) <sup>4</sup> -O(11)-Yb(4)	100,7(2)
Yb(4) <sup>5</sup> -O(10)-Yb(4)	103,5(2)	Yb(2) <sup>5</sup> -O(11)-Yb(4)	100,7(2)
<Yb-O-Yb>	109,1	<Yb-O-Yb>	108,9
O(12)-Yb(1) <sup>5</sup>	2,200(4)	O(13)-Yb(3) <sup>13</sup>	2,192(4)
O(12)-Yb(1) <sup>4</sup>	2,200(4)	O(13)-Yb(3) <sup>12</sup>	2,193(4)
O(12)-Yb(4)	2,235(7)	O(13)-Yb(5)	2,211(6)
O(12)-Yb(5)	2,326(7)	O(13)-Yb(3) <sup>6</sup>	2,238(6)
<O(12)-Yb>	2,240	<O(13)-Yb>	2,208
Yb(1) <sup>5</sup> -O(12)-Yb(1) <sup>4</sup>	106,3(3)	Yb(3) <sup>13</sup> -O(13)-Yb(3) <sup>12</sup>	106,8(3)
Yb(1) <sup>5</sup> -O(12)-Yb(4)	109,4(2)	Yb(3) <sup>13</sup> -O(13)-Yb(5)	109,8(2)
Yb(1) <sup>5</sup> -O(12)-Yb(5)	114,1(2)	Yb(3) <sup>13</sup> -O(13)-Yb(3) <sup>6</sup>	101,1(2)
Yb(1) <sup>4</sup> -O(12)-Yb(4)	109,4(2)	Yb(3) <sup>12</sup> -O(13)-Yb(5)	109,8(2)
Yb(1) <sup>4</sup> -O(12)-Yb(5)	114,1(2)	Yb(3) <sup>12</sup> -O(13)-Yb(3) <sup>6</sup>	101,1(2)
Yb(4)-O(12)-Yb(5)	103,4(3)	Yb(5)-O(13)-Yb(3) <sup>6</sup>	126,4(3)
<Yb-O-Yb>	109,4	<Yb-O-Yb>	109,2

Opérations de symétrie utilisées pour générer les positions équivalentes:

1:x,y,z+1; 2:-x+1,-y,-z; 3:-x+1,-y+1,-z; 4:-x+1,-y,-z+1; 5:-x+1,-y+1,-z-1; 6:x+1,y,z;  
 7:-x,-y,-z+1; 8:-x,-y+1,-z+1; 9 :x-1,y,z; 10:-x+2,-y,-z+1; 11:-x+2,-y+1,-z+1;  
 12:-x+1,-y,-z+2; 13:-x+1,-y+1,-z+2.



(Fig.1.2/7) Assemblage des groupements borate et des polyèdres de coordination du lithium en rubans  $(Li_4B_6O_{18})_n^{14-}$  le long de la direction  $[010]$ .

Les polyèdres de coordination du lithium forment avec les groupements  $(BO_3)^{3-}$  des groupements anioniques  $(Li_4B_6O_{18})_n^{14-}$  qui se développent dans la direction  $b$  (Fig.1.2/7). Ces groupements s'insèrent entre les couches d'atomes de terre rare mais ne sont pas liés entre eux dans la direction  $[10\bar{1}]$ . Rappelons que, dans le cas de  $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ , les groupes isolés  $(Li_2B_6O_{18})^{16-}$  s'inséraient dans les cavités laissées libres par la succession de trois feuillets de polyèdres de terre rare. Comme pour le composé  $LiGd_6O_5(BO_3)_3$ , la forme des polyèdres de coordination des ions alcalins dépend essentiellement du réseau formé par les polyèdres de terre rare et les groupements  $(BO_3)^{3-}$  au sein desquels les liaisons cation-anion sont beaucoup plus covalentes que les liaisons élément alcalin-oxygène.

### Les atomes d'oxygène

Les atomes d'oxygène se répartissent dans trois groupes différents selon la nature des cations auxquels ils sont liés. Les atomes d'oxygène O(1 à 9) appartiennent aux groupements  $(BO_3)^{3-}$ . O(2), O(5) et O(9) sont liés aux ions  $Yb^{3+}$  et O(1), O(3), O(4), O(6), O(7) et O(8) aux ions alcalins  $Li^+$  et aux cations  $Yb^{3+}$ . O(10), O(11), O(12) et O(13) ne voient dans leur environnement immédiat que des atomes terre rare et se placent au centre de tétraèdres  $(OYb_4)^{10+}$ . Les distances Yb-O et les angles des liaisons au sein de ces différents polyèdres sont reportés au tableau 1.2/XIII. De même que pour les phases  $LiLn_6O_5(BO_3)_3$ , les distances Yb-O (O(10) à O(13)) sont plus courtes (2,140Å-2,326Å) que les liaisons Yb-O dont les atomes d'oxygène appartiennent aux groupements  $(BO_3)^{3-}$ .

### 1.2.3. Les composés de formulation $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ ( $\text{Ln} : \text{La}, \text{Nd-Gd}$ ).

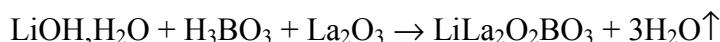
Les recherches systématiques effectuées au sein des diagrammes ternaires ont fait apparaître dans la partie riche en oxyde de terre rare, une troisième phase de formulation  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

J.P. Attfield et G. Férey ayant annoncé l'existence du carbonate non stœchiométrique  $\text{Li}_{2x}\text{La}_2\text{O}_{2+2x}(\text{CO}_3)_{1-x}$  ( $x= 0,26(1)$ ) [1.2/4], nous nous sommes, dans un premier temps, basé sur l'hypothèse structurale de ce dernier pour résoudre, au moyen d'un affinement de type Rietveld (programme Fullprof97 [1.2/2]), la nouvelle structure sur poudre. En effet, la substitution des groupements  $(\text{CO}_3)^{2-}$  par  $(\text{BO}_3)^{3-}$  donne la composition stœchiométrique  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ . L'obtention d'un monocristal nous a par la suite amené à une résolution de la structure. Seule cette dernière sera détaillée ci-dessous.

#### 1.2.3.1.Méthode de préparation.

##### *Préparation des poudres.*

Le nouvel oxyborate de lanthane a été obtenu expérimentalement comme suit:



Les traitements thermiques sont de 4h à 700°C puis 12h à 900°C. La pureté des produits a été contrôlée par diffraction des rayons X.

##### *Préparation des monocristaux.*

Des monocristaux ont été obtenus à partir d'une poudre préparée comme indiquée ci-dessus. Cette dernière a été portée à 1200°C, puis refroidie à la vitesse de 2°C/h jusqu'à 900°C puis de 50°C/h jusqu'à l'ambiante. La préparation obtenue a alors une coloration légèrement rosée. Un monocristal a été sélectionné en vue de l'étude cristallographique.

#### 1.2.3.2.Etude structurale.

- Rappel sur la structure de l'oxycarbonate de lanthane [1.2/4].

L'oxycarbonate  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -II qui peut être considéré comme la phase limite de la solution solide  $\text{Li}_{2x}\text{La}_2\text{O}_{2+2x}(\text{CO}_3)_{1-x}$  ( $x= 0$ ), cristallise avec une maille hexagonale de

dimensions  $a = 4,0755(6)\text{\AA}$  et  $c = 15,957(1)\text{\AA}$ , groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Ce type structural a été obtenu également avec les lanthanides Pr, Nd et Sm [1.2/5, 6].

La structure est décrite comme la superposition de plans  $(La_2O_2)_n^{2n+}$  formés par des tétraèdres  $OLa_4$  à arêtes communes parallèles à (001). Les groupements  $(CO_3)^{2-}$  s'intercalent entre ces plans avec un taux d'occupation partiel de leur site égal à 1/3. La structure est apparentée à celle de la variété rhomboédrique des oxydes de terres rares trivalents  $Ln_2O_3$  observée pour  $Ln = La-Nd$  où les couches  $(Ln_2O_2)_n^{2n+}$  sont séparées par des couches d'atomes d'oxygène mais tandis que dans les oxydes  $Ln_2O_3$  deux couches successives se superposent, dans l'oxycarbonate, elles se déduisent l'une de l'autre par une rotation de  $180^\circ$  [1.2/7].

- Etude du composé  $LiLa_2O_2BO_3$ .

#### *α) Détermination de la structure.*

Les clichés de type Buerger et Weissenberg réalisés sur le monocristal sélectionné ont mis en évidence la présence d'un réseau hexagonal. Les règles d'existence des réflexions ( $hkl, l = 2n$ ), sont compatibles avec le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  ou avec l'un des sous-groupes. Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont respectivement égaux à  $4,05(4)\text{\AA}$  et  $16,44(8)\text{\AA}$ . Ces valeurs ont été obtenues à partir de 25 réflexions indépendantes,  $\theta$  variant de  $2,48$  à  $39,92^\circ$ . La qualité du monocristal ne permet pas d'obtenir une meilleure précision (profil de raie large pouvant être lié à un maillage du cristal).

Les données cristallographiques ainsi que les conditions expérimentales sont regroupées au tableau 1.2/XIV. Une valeur de  $R_{int}$  de 0,024 confirme la classe de Laüe  $6/mmm$ . 318 réflexions indépendantes ont été retenues lors de l'affinement. Les positions atomiques des atomes lourds (lanthane) ont été trouvées par déconvolution de la fonction de Patterson au moyen du programme SHELXS86 [1.1/9]. Les atomes plus légers tels que l'oxygène, le bore et le lithium ont été identifiés par des fonctions différences de Fourier successives (programme SHELX193 [1.1/10]). L'affinement final aboutit à une solution satisfaisante ( $R_1 = 0,049$  ;  $wR_2 = 0,099$ ). Les positions atomiques sont données au tableau 1.2/XV. Le lanthane, l'oxygène O(1) et le lithium occupent complètement les sites respectifs 4f, 4f et 2d. En revanche, les atomes de bore et d'oxygène O(2) et O(3) occupent leurs sites de façon statistique : le taux d'occupation est de 1/3 (un  $(BO_3)^{3-}$  possible sur trois calculés). Les longueurs de liaisons et les angles sont reportés au tableau 1.2/XVI. La description structurale qui suit, va donc prendre en considération cet aspect statistique.

Tableau 1.2/XIV Détermination de la structure de la phase  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  : données cristallographiques et conditions expérimentales.Caractéristiques du monocristal

Formule empirique	$\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$
Masse correspondante	375,57g
Système cristallin	hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$
Dimensions de la maille élémentaire	$a = 4,046(1)\text{Å}$ $c = 16,440(20)\text{Å}$
Volume	$233,1(3)\text{Å}^3$
Z	2
F(000)	320
Température	293(2) K
$\rho_{\text{cal}}$	$5,352\text{Mg/m}^3$
Coefficient d'absorption	$18,1\text{mm}^{-1}$
Forme du cristal	aiguille
Couleur du cristal	rose transparent

Données collectées

Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0,71073\text{Å}$ )
Monochromateur	Graphite
Domaine de $\theta$	$2,48 - 39,92$ (°).
Fourchette des indices	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-29 \leq l \leq 29$
Type de balayage	$\omega/\theta$
Largeur du balayage	$1,9 + 0,35\tan\theta$ (°)
Réflexions collectées ( $I > 2\sigma(I)$ )	4607
Réflexions indépendantes ( $I > 2\sigma(I)$ )	318 ( $R_{\text{int}} = 0,024$ )

Affinement

Correction d'absorption	Psi-scan
Méthode d'affinement	Matrice L.S. basée sur $F^2$
Données / paramètres affinés	318 / 14
Schéma de pondération	$\omega = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0,0200P)^2 + 11,33P]$ avec $P = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
Coefficient d'extinction	0,0064(19)
$\chi^2$ sur $F^2$ (S)	1,19
Indices finaux R ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0496$ , $wR_2 = 0,0993$
Max $\Delta/\sigma$	<0,001
Densité électronique résiduelle	4,70 et $-3,03\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$

Tableau 1.2/XV Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique isotrope ( $\text{\AA}^2$ ) au sein de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

Atomes	Site	x	y	z	Occupation du site	U
La	4f	1/3	2/3	0,09435(4)	1	0,0126(2)
B	6h	0,043(5)	0,087(10)	1/4	1/3	0,016(7)
Li	2d	2/3	1/3	1/4	1	0,017(7)
O(1)	4f	2/3	1/3	0,0548(6)	1	0,016(2)
O(2)	12k	-0,048(3)	-0,096(6)	0,1750(10)	1/3	0,027(4)
O(3)	6h	0,227(6)	0,453(12)	1/4	1/3	0,035(8)

Tableau 1.2/XVI Distances interatomiques [ $\text{\AA}$ ] et angles des liaisons [ $^\circ$ ] dans  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

B-O(3)	1,285(54)	Li-O(3) $\times 2$	2,066(9)
B-O(2) $\times 2$	1,390(22)	Li-O(2) $\times 2$	2,349(20)
$\langle B-O \rangle$	1,355	Li-O(2) $\times 4$	2,807(14)
O(2)-B-O(3)	117(1)	Li-O(3)	3,083(12)
O(2)-B-O(3)	117(1)	$\langle Li-O \rangle$	2,571
O(2)-B-O(2)	126(1)		
$\langle O-B-O \rangle$	120		

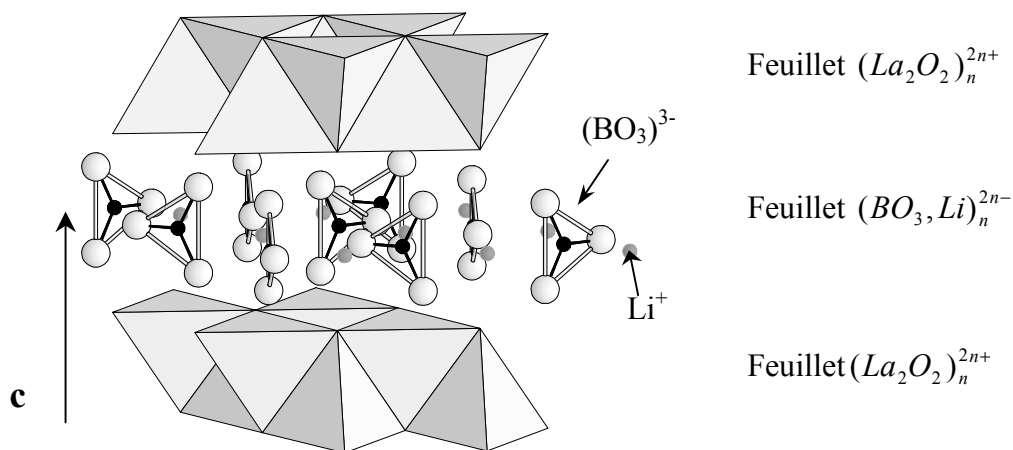
La-O(1) <sup>1,2</sup> $\times 2$	2,425(3)	O(1) <sup>1</sup> -La-O(1) <sup>2</sup>	113,1(2)
La-O(1)	2,425(3)	O(1) <sup>1</sup> -La-O(1)	113,1(2)
La-O(1) <sup>3</sup>	2,451(10)	O(1) <sup>2</sup> -La-O(1)	113,1(2)
La-O(2) $\times 2$	2,557(11)	O(1) <sup>1</sup> -La-O(1) <sup>3</sup>	74,4(2)
La-O(3)	2,666(12)	O(1) <sup>2</sup> -La-O(1) <sup>3</sup>	74,4(2)
La-O(2)	2,98(2)	O(1)-La-O(1) <sup>3</sup>	74,4(2)
$\langle La-O \rangle$	2,561	O(1)-La-O(1)	93,7

Opérations de symétrie utilisées pour générer les positions équivalentes (atomes dont le taux d'occupation est de 1):

1: $x-1,y,z$ ; 2: $x,y+1,z$ ; 3: $-x+1,-y+1,-z$

*β) Description de la structure.*

Sur la base de cette détermination, la structure se décrit comme la superposition de feuillets de tétraèdres  $OLa_4$  liés par des arêtes entre lesquels viennent s'insérer les groupements  $(BO_3)^{3-}$  et les atomes de lithium (Fig.1.2/8). Les groupements borate ont une arête parallèle à  $c$  constituée par deux atomes  $O(2)$ . Deux couches successives  $La_2O_2$  se déduisent l'une de l'autre par un plan de symétrie (en  $1/4$  ou  $3/4$ ) ; les triangles  $La_3$ , bases des pyramides  $OLa_4$ , forment donc des prismes qui accueillent les atomes d'oxygène constituant l'arête verticale des groupements  $(BO_3)^{3-}$ . Le bore et le troisième oxygène,  $O(3)$ , sont situés dans le plan de symétrie. Il en est de même des atomes de lithium, placés à l'intérieur des triangles formés par trois oxygènes  $O(3)$ .

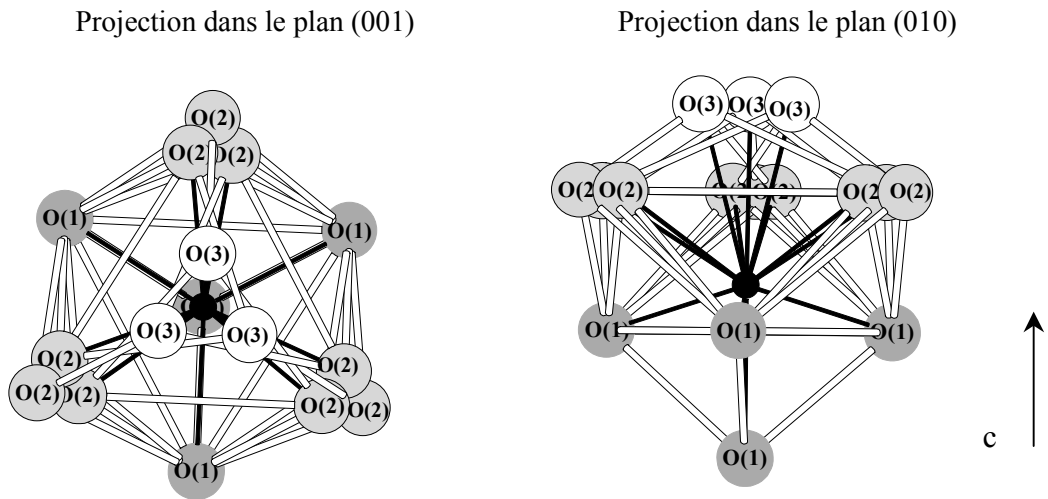


(Fig.1.2/8) Description structurale basée sur les feuillets de tétraèdres  $OLa_4$ .

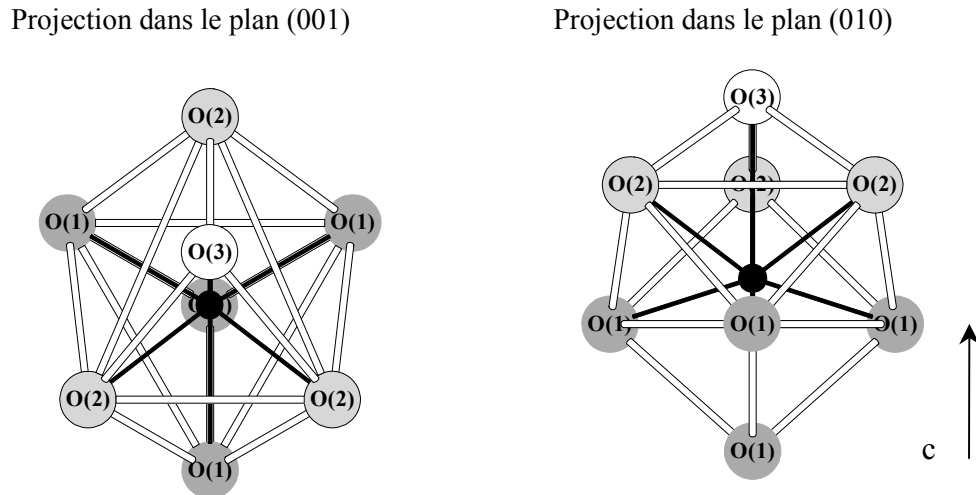
### Les atomes de lanthane

L'atome de lanthane est situé au centre d'un octaèdre bicappé. Une face est constituée par trois atomes d'oxygène  $O(1)$  d'une couche  $La_2O_2$  et la face opposée par trois oxygènes  $O(2)$  des arêtes verticales des groupements  $(BO_3)^{3-}$  (Fig.1.2/9). De part et d'autre de ces faces sont situés respectivement un autre atome  $O(1)$  de la couche  $La_2O_2$  et l'atome d'oxygène  $O(3)$  d'un groupement  $(BO_3)^{3-}$  dans le plan de symétrie à la cote  $1/4$  ou  $3/4$ .

Les opérations de symétrie génèrent trois  $O(3)$  et neuf  $O(2)$  qui n'occupent leur site qu'avec une probabilité de  $1/3$ . Les différentes positions possibles pour ces atomes d'oxygène sont indiquées sur la figure 1.2/9a ; à la figure 1.2/9b un exemple de polyèdre de coordination est représenté.



9a. Représentations montrant les différentes positions des atomes d'oxygène O(2) et O(3).



9b. Exemple de polyèdre de coordination

(Fig.1.2/9) Polyèdres de coordination du lanthane,  $\text{LaO}_8$ .

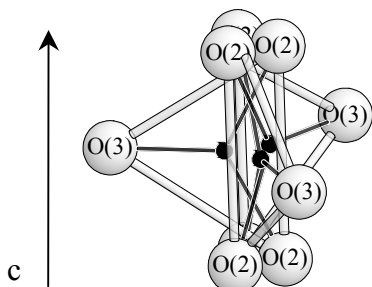
### Les atomes de bore

De même que dans les différentes structures précédemment étudiées, l'atome de bore est lié à trois atomes d'oxygène. Les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  ainsi formés sont isolés les uns des autres. Les distances B-O varient de 1,28 à 1,39Å, les angles O-B-O, de 117 à 126°.

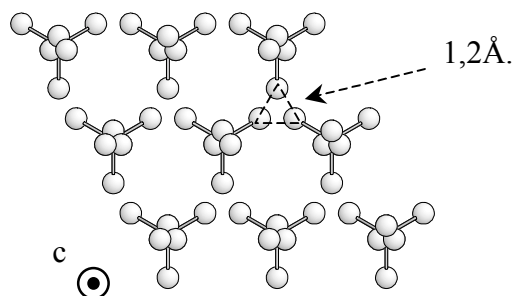
Les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  se disposent de façon statistique selon un axe de symétrie  $C_3$  perpendiculaire aux plans constitués par les atomes de terre rare et d'oxygène O(1) (Fig.1.2/10a). L'ensemble des positions envisageables est représenté en projection dans le plan (001) à la figure 1.2/10b. Les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  ne peuvent cependant s'orienter de



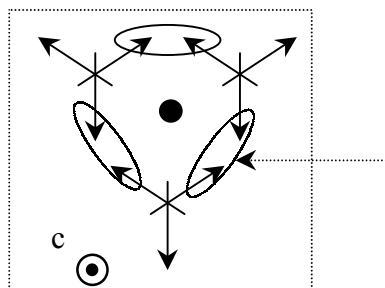
manière aléatoire : deux positions voisines disponibles pour les atomes O(3) (Fig.1.2/9a et 1.2/10a et 10b) ne peuvent être simultanément occupées puisqu'elles sont séparées par des distances très inférieures ( $1,2\text{\AA}$ ) à la somme des rayons ioniques ( $2,8\text{\AA}$ ) (Fig.1.2/10c).



10a. Répartition des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  autour d'un axe  $\text{C}_3$ .



10b. Positions générées par les opérations de symétrie - Projection dans le plan (001)



Incompatibilité stérique :  $1,2\text{\AA}$ .

10c. Arrangement statistique des trois  $(\text{BO}_3)^{3-}$  - Projection dans le plan (001).

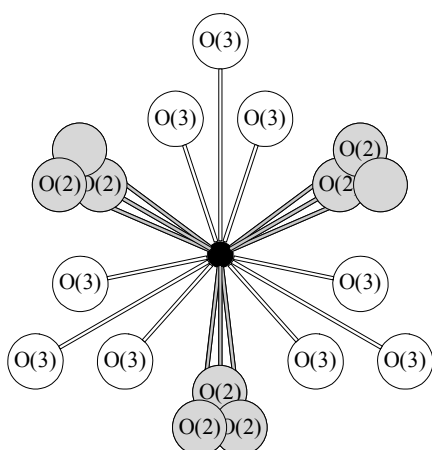
Les flèches pointent vers les atomes O(3).  
L'atome de lithium est situé au centre du motif (cercle noir).

(Fig.1.2/10) Représentation des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ .

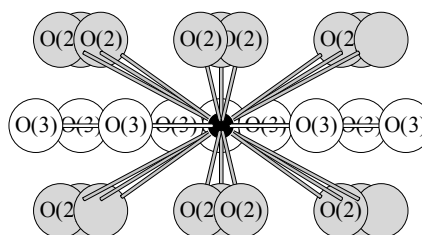
### Les atomes de lithium

Les atomes de lithium se disposent à l'intérieur de prismes tricappés au niveau des faces rectangulaires (Fig.1.2/11). Le prisme est constitué par trois arêtes verticales O(2)-O(2) des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ . Trois atomes O(3) situés dans le plan de symétrie sont disposés à l'extérieur des faces rectangulaires. Les triangles  $(\text{BO}_3)^{3-}$  pouvant avoir trois orientations, le lithium forme en moyenne avec les atomes d'oxygène O(3) deux liaisons courtes ( $d_{\text{Li-O}(3)} = 2,07\text{\AA}$ ) et une liaison très longue ( $d_{\text{Li-O}(3)} = 3,08\text{\AA}$ ). Les liaisons avec les six atomes d'oxygène O(2) sont longues (en moyenne deux distances Li-O(2) égales à  $2,35\text{\AA}$  et quatre égales à  $2,80\text{\AA}$ ). Les atomes d'oxygène O(2) et O(3) appartenant aux environnements anioniques du lithium et du bore, l'orientation des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  les uns par rapport aux autres impose la symétrie du polyèdre de coordination anionique du lithium.

Projection dans le plan (001)



Projection dans la direction [001]



Trois positions sont possibles pour les atomes d'oxygène O(2) et O(3) suivant l'orientation des triangles  $(\text{BO}_2)_2\text{O}(3)^{3-}$ .

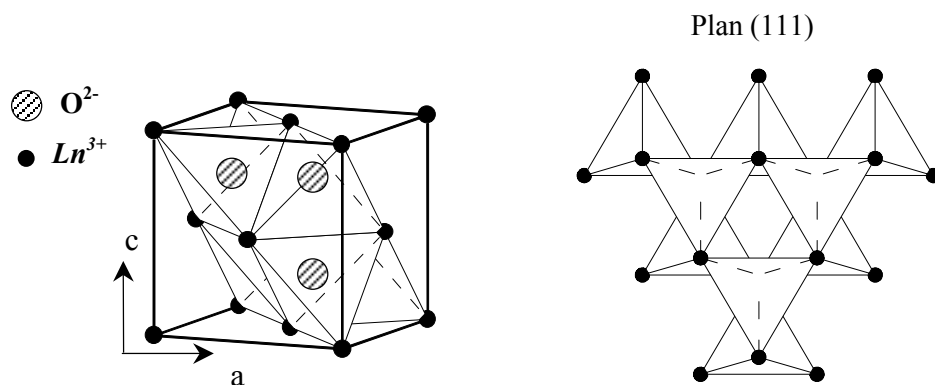
(Fig.1.2/11) Polyèdres de coordination du lithium.

### Les atomes d'oxygène

Le composé comprend deux types d'atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygènes O(2) et O(3) occupent leur site pour 1/3 ; ils constituent les triangles de coordination du bore et participent aux polyèdres de coordination du lithium et du lanthane.

Les atomes O(1) occupent totalement leur site et sont localisés au centre de tétraèdres peu distordus  $\text{OLa}_4$  (hybridation  $\text{sp}^3$ ). L'enchaînement de ces tétraèdres se fait par trois arêtes

communes. Chaque atome de terre rare est commun à quatre tétraèdres. Le feuillet  $(Ln_2O_2)_n^{2n+}$  ainsi formé présente une symétrie d'ordre trois comme dans les carbonates de terre rare de type II (hexagonal) [1.2/4-6, 8-10] ou les oxydes de terre rare  $Ln_2O_3-A$  (rhomboédrique) [1.2/7, 10] (Fig.1.2/11). Ce type d'empilement  $Ln-O-O-Ln$  correspond à une succession de plans (111) du réseau fluorine  $LnO_2$ .



(Fig.1.2/12) Structure de type fluorine montrant l'agencement par des arêtes communes des tétraèdres cationiques  $OLn_4$ .

#### *γ) Etendue de la famille de composés $LiLn_2O_2BO_3$ .*

Cette famille de composés se forme pour les terres rares de grande taille, à savoir, le lanthane, le praséodyme, le néodyme, le samarium et le gadolinium. L'étendue de cette famille est identique à celle de la variété hexagonale des oxycarbonates  $Ln_2O_2CO_3$  [1.2/5]. Les essais de préparation effectués avec le cérium, terre rare de rayon intermédiaire au lanthane et au praséodyme, à partir du nitrate  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  n'ont pas abouti à la phase escomptée ; le cérium est en effet difficile à stabiliser au degré trois et dans ce cas, même sous atmosphère fortement réductrice, les diffractogrammes X montrent la présence majoritaire de  $CeO_2$ . La phase  $LiCe_2O_2BO_3$  ne se forme alors pas.

#### 1.2.3.3. Etude de microscopie électronique en transmission.

L'orientation des triangles  $(BO_3)^{3-}$  ne pouvant être aléatoire, un ordre à grande distances implique une maille multiple de la maille hexagonale. L'observation précise des films (Buerger) montre des taches de très faible intensité mais qui ne sont pas exploitables. Afin de vérifier leur origine, une étude par microscopie électronique à transmission a été menée.

Cette étude porte sur les différentes phases à base de lanthane, de praséodyme, de néodyme et de samarium. Les clichés des composés au lanthane et au samarium ont été obtenus à partir de préparations de monocristaux alors que les clichés effectués pour les composés au praséodyme et au néodyme portent sur des préparations de poudres microcristallines. Dans le premier cas, la vitesse de refroidissement était de 2°C par heure, dans le second, de quelques centaines de degrés par heure.

L'ensemble des clichés obtenus dans les plans de base  $(hk0)^*$  confirme la présence d'un réseau principal hexagonal (Fig.1.2/13-15). Mais il apparaît, pour chacun des composés, un réseau secondaire de taches de diffraction qui varie selon la nature de la terre rare, exception faite des clichés obtenus sur les composés au praséodyme et au néodyme qui présentent le même type de symétrie. Les paramètres de maille de ce sous-réseau s'expriment, dans chacun des cas, comme des combinaisons linéaires des paramètres de la maille hexagonale.

Notons  $a_0^*$  et  $b_0^*$ , les paramètres de la maille hexagonale et,  $a_1^*$  et  $b_1^*$ , les paramètres des nouvelles mailles, dans l'espace réciproque. Les relations obtenues sont données dans le tableau 1.2/XVII :

Tableau 1.2/XVII Relations liant les paramètres  $a_1^*$  et  $b_1^*$  à  $a_0^*$  et  $b_0^*$ .

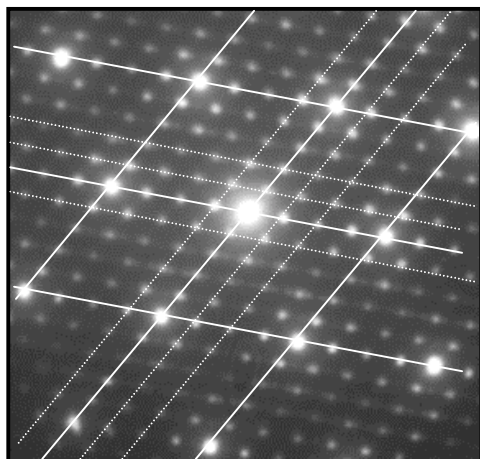
	LiLa <sub>2</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	LiPr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> LiNd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	LiSm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>
$r_{Ln^{3+}}$ Coord. 8 (Å) [1.1/12]	1,16	1,126-1,109	1,079
$\vec{a}_1^* = x\vec{a}_0^* + y\vec{b}_0^*$	$\vec{a}_1^* = \frac{1}{4}\vec{a}_0^*$	$\vec{a}_1^* = \frac{4}{11}\vec{a}_0^* - \frac{3}{11}\vec{b}_0^*$	$\vec{a}_1^* = \frac{6}{43}\vec{a}_0^* + \frac{1}{43}\vec{b}_0^*$
$\vec{b}_1^* = x'\vec{a}_0^* + y'\vec{b}_0^*$	$\vec{b}_1^* = \frac{1}{5}\vec{b}_0^*$	$\vec{b}_1^* = \frac{1}{11}\vec{a}_0^* + \frac{2}{11}\vec{b}_0^*$	$\vec{b}_1^* = \frac{-1}{43}\vec{a}_0^* + \frac{7}{43}\vec{b}_0^*$
$\gamma_1^*$	$\gamma_1^* = 60^\circ$	$\gamma_1^* = 86,995^\circ$	$\gamma_1^* = 60^\circ$
$V_1^* = zV_{hexagonal}^*$	$V_1^* = \frac{1}{20}V_{hexagonal}^*$	$V_1^* = \frac{1}{11}V_{hexagonal}^*$	$V_1^* = \frac{1}{43}V_{hexagonal}^*$

Les clichés  $(0hl)^*$  et  $(h0l)^*$  de la phase au lanthane (Fig.1.2/13) montrent également l'existence respective de trois et quatre taches intermédiaires.

Les clichés de M.E.T. du composé au samarium ont été confirmés par une collecte effectuée sur un diffractomètre de type Enraf-Nonius Kappa CCD utilisant l'anticathode de molybdène, MoK $\alpha$ . Ce dernier permet en effet de reconstituer partiellement des films de type Buerger à partir de l'enregistrement d'un ensemble de taches de diffraction. Le cliché du plan  $(hk0)^*$  ainsi recalculé fait apparaître le réseau hexagonal principal ainsi que le réseau secondaire. L'ensemble des taches est dédoublé sur la figure indiquant que le monocristal est maclé (rotation de 60° autour de l'axe  $c^*$ ) (Fig.1.2/15bis). Les figures hexagonales formées par

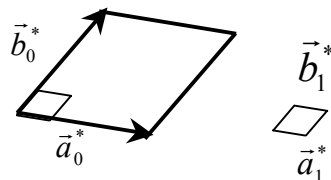
les taches de diffraction situées autour de celles les plus intenses sont incomplètes mais facilement identifiables.

Phase  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$   
(préparation: refroidissement lent)

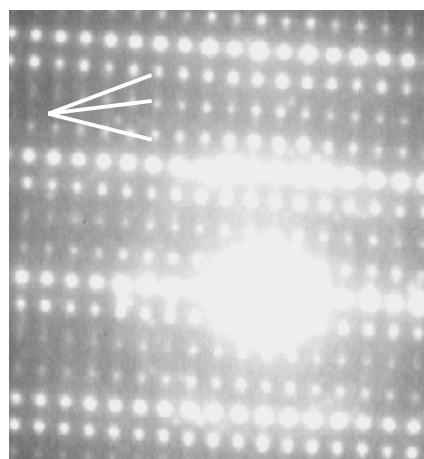
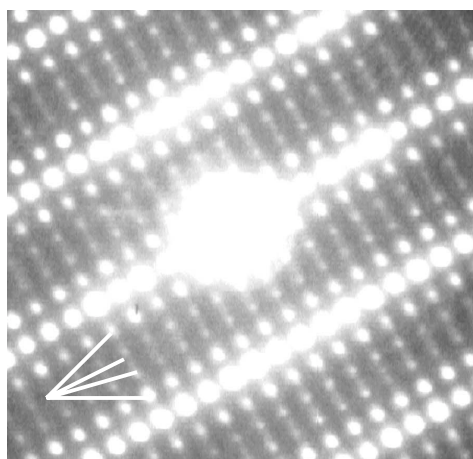


Plan  $(0h1)^*$

Plan  $(hk0)^*$

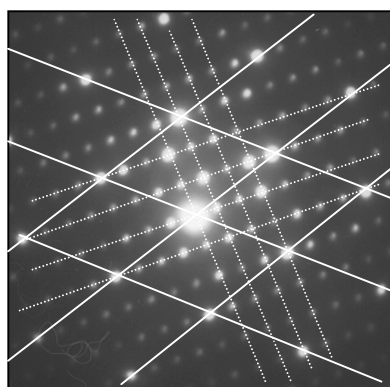


Plan  $(h0l)^*$

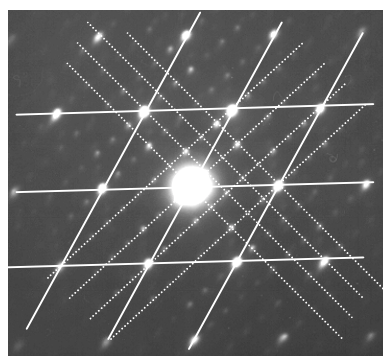


(Fig.1.2/13) Clichés de Microscopie Electronique à Transmission

Plans  $(hk0)^*$



14a. Phase  $\text{LiPr}_2\text{O}_2\text{BO}_3$   
(préparation: refroidissement rapide)

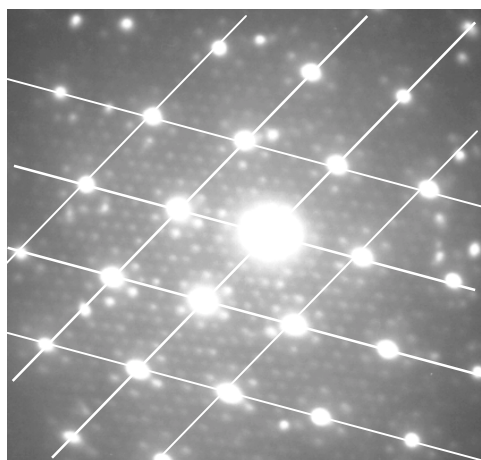
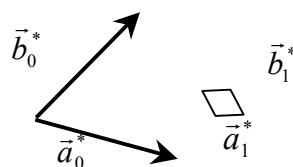
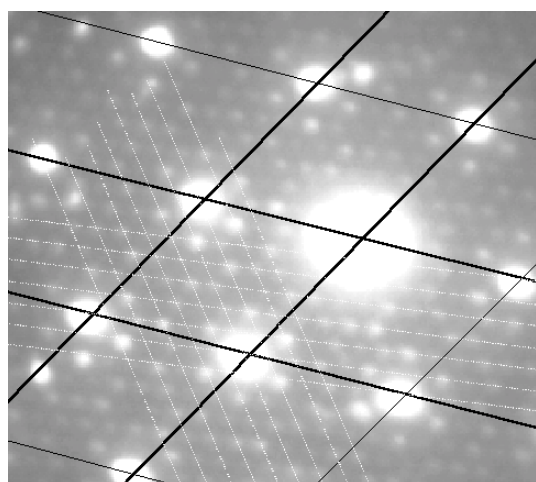
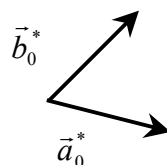


14b. Phase  $\text{LiNd}_2\text{O}_2\text{BO}_3$   
(préparation: refroidissement rapide)

(Fig.1.2/14) Clichés de Microscopie Electronique à Transmission

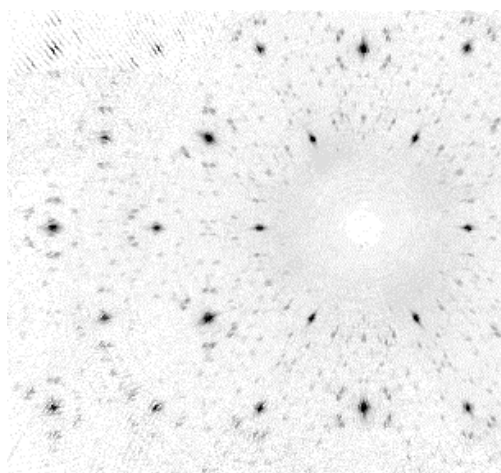
Phase  $\text{LiSm}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ 

(préparation: refroidissement lent)

Plan  $(hk0)^*$ 

Le réseau hexagonal secondaire est  
indiqué en trait blanc.

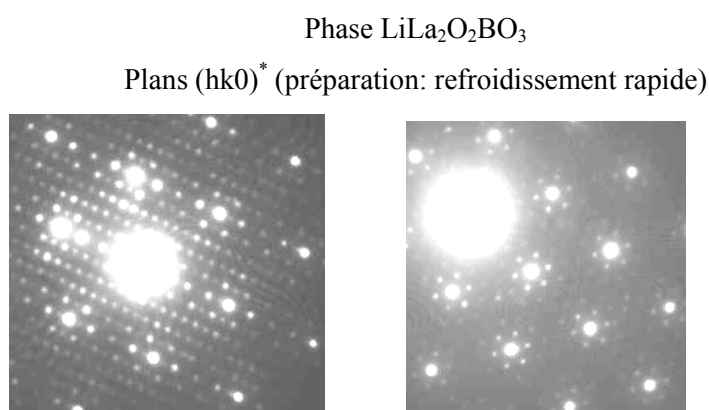
(Fig.1.2/15) Clichés de Microscopie Electronique à Transmission



Le dédoublement de l'ensemble des taches les plus faibles, par rapport aux clichés de M.E.T., indique un maillage du monocristal de  $\text{LiSm}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

(Fig.1.2/15bis) Simulation du plan  $(hk0)^*$  recalculé au moyen d'une acquisition par diffraction des rayons X sur un cristal de  $\text{LiSm}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

Une seconde série de clichés a été réalisée sur une préparation de poudre et non plus de monocristaux de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  de façon à vérifier si les cycles thermiques imposés, notamment la vitesse de refroidissement, pouvaient avoir un impact sur les arrangements structuraux. La poudre étudiée s'est avérée être très inhomogène. Si le plan principal de type hexagonal reste invariant, le réseau de taches secondaires varie d'un microcristal à l'autre (Fig.1.2/16). Dans le cas de la préparation avec refroidissement lent, les clichés  $(hk0)^*$  de différents cristaux étaient en revanche parfaitement identiques.



(Fig.1.2/16) Clichés de Microscopie Electronique à Transmission.

Dans le cas du lanthane, un refroidissement lent est donc nécessaire pour que s'établisse l'ordre donnant la forme la plus stable d'un point de vue thermodynamique.

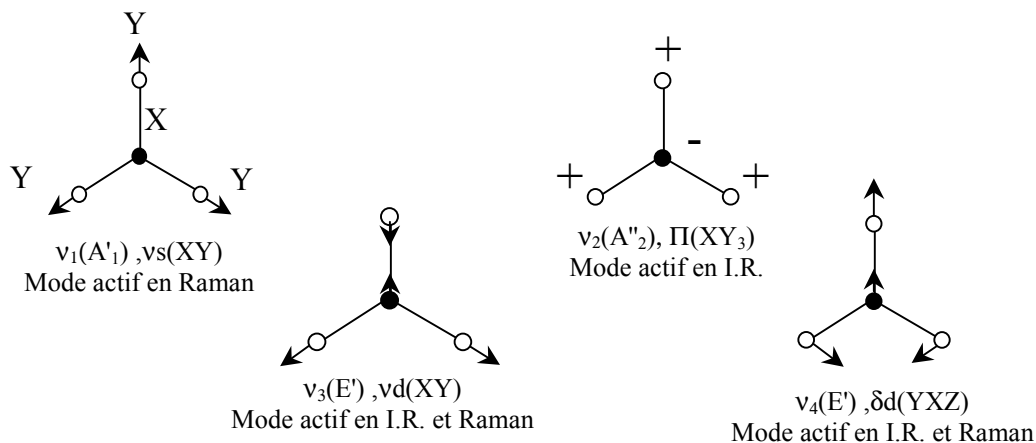
#### 1.2.3.4. Etude par spectroscopie Raman.

L'arrangement spatial des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  posant certaines difficultés pour le composé  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ , une étude par spectroscopie Raman a été menée sur ce dernier et étendue aux autres composés à titre comparatif. En effet, une répartition statistique des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  autour d'une position moyenne devrait se traduire par un signal large et mal défini.

##### *α) Détermination des modes de vibration attendus.*

Le groupement  $(\text{BO}_3)^{3-}$  isolé a une symétrie planaire de type  $D_{3h}$ . On dénombre deux types de vibrations : les modes liés aux élongations ( $\nu_1$  et  $\nu_3$ ) et les modes liés aux

déformations angulaires ( $\nu_2$  et  $\nu_4$ ). En spectroscopie Raman, seuls les modes de vibrations  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont actifs. La représentation de modes de vibrations associés à la symétrie  $D_{3h}$  est donnée ci-dessous.



(Fig.1.2/17) Modes de vibrations du groupement  $(BO_3)^{3-}$  isolé.

L'étude en spectroscopie Raman a porté sur les borates  $LaBO_3$  et  $La_{26}O_{27}(BO_3)_8$ , les borates de lithium  $Li_6Y(BO_3)_3$  et  $Li_3La_2(BO_3)_3$  et enfin les oxyborates  $LiY_6O_5(BO_3)_3$ ,  $Li_2Yb_5O_4(BO_3)_3$  et  $LiLa_2O_2BO_3$  (méthode de préparation : refroidissement rapide).

Les composés étudiés doivent être répartis en trois catégories selon la symétrie du site occupé par les groupements  $(BO_3)^{3-}$ .

1<sup>er</sup> cas : l'atome de bore se place en un site qui possède un plan de symétrie (site de symétrie  $C_3$ ) dans les composés  $LaBO_3$  et  $Li_2Yb_5O_4(BO_3)_3$ .

2<sup>e</sup> cas : la symétrie est abaissée à  $C_1$  pour les composés  $Li_3La_2(BO_3)_3$ ,  $Li_6Y(BO_3)_3$ ,  $LiY_6O_5(BO_3)_3$  et  $La_{26}O_{27}(BO_3)_8$ .

3<sup>e</sup> cas : la symétrie du site occupé par l'atome de bore est de type  $C_{2v}$  dans  $LiLa_2O_2BO_3$ . Du fait de l'occupation partielle des ions  $(BO_3)^{3-}$  en sites  $C_{2v}$  (taux d'occupation 1/3), il n'est pas possible d'effectuer un dénombrement rigoureux des modes de vibration de ces groupements. Faute de mieux, nous considérons les modes de vibration de l'ion  $(BO_3)^{3-}$  isolé de symétrie  $C_{2v}$ , et ceux d'une maille hypothétique de symétrie hexagonale contenant  $Z=6$  unités formulaires où tous les sites  $C_{2v}$  seraient occupés par les ions  $(BO_3)^{3-}$ .



Dans les tableaux ci-dessous sont reportés les dénombrements des divers types de vibrations attendues selon la nature du site et la symétrie de la maille. Les modes notés en caractères gras dans les différentes mailles sont actifs en diffusion Raman.

Tableau 1.2/XVIII Dénombrement des modes de vibrations au sein des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ .

1<sup>er</sup> cas : symétrie  $C_s$ .

$\text{LaBO}_3$	Pmcn	Z= 4	$\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$	$P2_1/m$	Z= 2
Symétrie de $(\text{BO}_3)^{3-}$ isolé	Symétrie du site	Symétrie de la maille	Symétrie de $(\text{BO}_3)^{3-}$ isolé	Symétrie du site	Symétrie de la maille
$D_{3h}$	$C_s$	$D_{2h}$	$D_{3h}$	$C_s \times 3$	$C_{2h}$
$A'_1$ $v_1$ $A'_2$ $E'$ $v_3, v_4$	$A'$ $v_1$ $2v_3, 2v_4$	$A_g$ $v_1, 2v_3, 2v_4$ $B_{3g}$ $v_1, 2v_3, 2v_4$ $B_{1u}$ $v_1, 2v_3, 2v_4$ $B_{2u}$ $v_1, 2v_3, 2v_4$	$A'_1$ $v_1$ $A'_2$ $E'$ $v_3, v_4$	$A'$ $v_1$ $2v_3, 2v_4$	$A_g$ $3v_1, 6v_3, 6v_4$ $B_u$ $3v_1, 6v_3, 6v_4$
$A''_1$ $A''_2$ $v_2$ $E''$	$A''$ $v_2$	$B_{1g}$ $v_2$ $B_{2g}$ $v_2$ $A_u$ $v_2$ $B_{3u}$ $v_2$	$A''_1$ $A''_2$ $v_2$ $E''$	$A''$ $v_2$	$B_g$ $3v_2$ $A_u$ $3v_2$

2<sup>e</sup> cas : symétrie  $C_1$ .

$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3, \text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3, \text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$			$\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$		
	$P2_1/c$	Z= 4		$P2_1/c$	Z= 1
Symétrie de $(\text{BO}_3)^{3-}$ isolé	Symétrie du site	Symétrie de la maille	Symétrie de $(\text{BO}_3)^{3-}$ isolé	Symétrie du site (4e)	Symétrie de la maille
$D_{3h}$	$C_1 \times 3$	$C_{2h}$	$D_{3h}$	$C_1 \times 2$	$C_{2h}$
$A'_1$ $v_1$ $A'_2$ $E'$ $v_3, v_4$	<b>A</b>	$A_g$ <b><math>3v_1, 3v_2, 6v_3, 6v_4</math></b> $B_g$ <b><math>3v_1, 3v_2, 6v_3, 6v_4</math></b>	$A'_1$ $v_1$ $A'_2$ $E'$ $v_3, v_4$	<b>A</b>	$A_g$ <b><math>2v_1, 2v_2, 4v_3, 4v_4</math></b> $B_g$ <b><math>2v_1, 2v_2, 4v_3, 4v_4</math></b>
$A''_1$ $A''_2$ $v_2$ $E''$	$v_1$ $v_2$ $2v_3$ $2v_4$	$A_u$ $3v_1, 3v_2, 6v_3, 6v_4$ $B_u$ $3v_1, 3v_2, 6v_3, 6v_4$	$A''_1$ $A''_2$ $v_2$ $E''$	$v_1$ $v_2$ $2v_3$ $2v_4$	$A_u$ $2v_1, 2v_2, 4v_3, 4v_4$ $B_u$ $2v_1, 2v_2, 4v_3, 4v_4$

3<sup>e</sup> cas : symétrie  $C_{2v}$  (maille hypothétique).

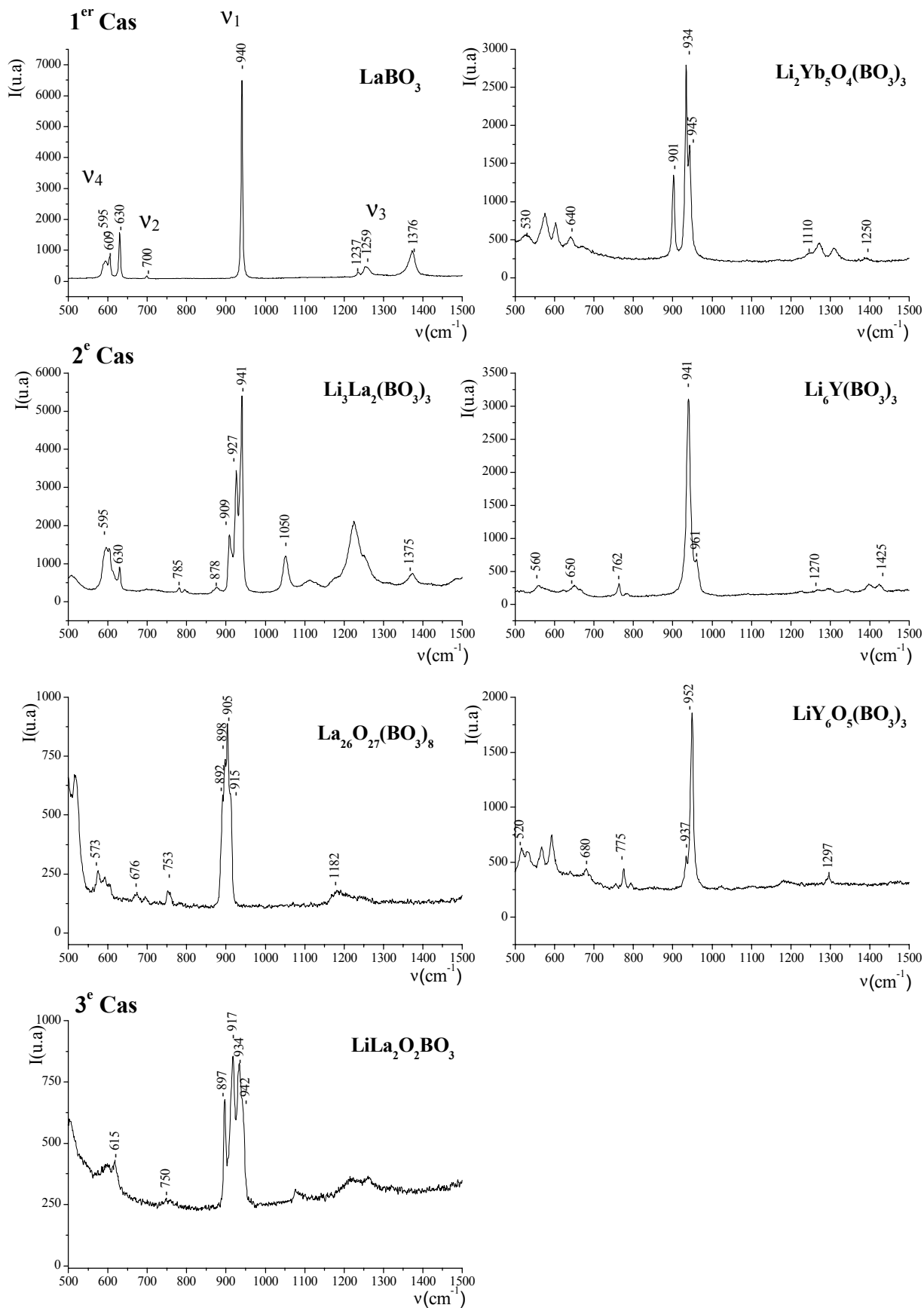
$\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$	$P6_3/mmc$	$Z=6$
Symétrie de $(\text{BO}_3)^{3-}$ isolé	Symétrie du site	Symétrie de la maille
$D_{3h}$	$C_{2v} \times 1$	$D_{6h}$
$A'_1$ $v_1$	$A_1$ $v_1, v_3, v_4$	$A_{1g}$ $v_1, v_3, v_4$
$A'_2$		$A_{2g}$ $v_2$
$E'$ $v_3, v_4$		$B_{1g}$ $v_3, v_4$
		$B_{2g}$
	$B_2$ $v_3, v_4$	$E_{1g}$ $v_3, v_4$
		$E_{2g}$ $v_1, v_2, v_3, v_4$
		$A_{1u}$
$A''_1$	$A_2$	$A_{2u}$ $v_3, v_4$
$A''_2$ $v_2$		$B_{1u}$ $v_2$
$E''$	$B_1$	$B_{2u}$ $v_1, v_3, v_4$
		$E_{1u}$ $v_1, v_2, v_3, v_4$
		$E_{2u}$ $v_3, v_4$
	$v_2$	

*β) Analyse des résultats obtenus.*

L'ensemble des spectres a été enregistré au moyen d'un spectromètre Raman (LabRam DILOR, résolution  $3\text{cm}^{-1}$ ) utilisant une source laser hélium-néon émettant à  $632,8\text{nm}$  et équipé d'un multidétecteur de type CCD.

Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, Université Bordeaux I.

Le mode le plus facilement identifiable est le mode  $v_1$  auquel correspond une raie à  $940\text{cm}^{-1}$  dans le cas de l'orthoborate  $\text{LaBO}_3$  [1.2/11] (Fig.1.2/18). Ce composé sera utilisé comme référence pour identifier les modes de vibrations au sein des borates et oxyborates de lithium et de terre rare.



(Fig.1.2/18) Spectres Raman des groupements (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup>.

L'ensemble des pics attribués aux modes de vibration symétriques  $\nu_1$  est reporté dans le tableau 1.2/XIX.

Remarque:

Les vibrations enregistrées dans cette plage de fréquence ne peuvent avoir une autre origine. En effet, les modes de vibration  $Ln-O$  et  $Li-O$  ont été identifiés à plus basse énergie ( $<500\text{cm}^{-1}$  pour ces dernières) [1.2/12].

Tableau 1.2/XIX Nombres d'onde des modes  $\nu_1$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

<b>1<sup>er</sup> cas</b>	LaBO <sub>3</sub> 940	Li <sub>2</sub> Yb <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 901 934 945
<b>2<sup>e</sup> cas</b>	Li <sub>3</sub> La <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 909 927 941	Li <sub>6</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 941 961
	La <sub>26</sub> O <sub>27</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> 892 898 905 915	LiY <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 937 952
<b>3<sup>e</sup> cas</b>	LiLa <sub>2</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> 897 917 934 942	

**1<sup>er</sup> cas**

- LaBO<sub>3</sub>.

Deux composantes  $A_g$  et  $B_{3g}$  du mode  $\nu_1$  sont attendues (Tableau 1.2/XVIII) ; une seule, probablement de type  $A_g$  est observée à  $940\text{cm}^{-1}$ . L'abaissement de la symétrie  $D_{3h} \rightarrow C_s$  ainsi que les couplages intermoléculaires entraînent des éclatements importants des modes  $\nu_3$  (entre  $1240$  et  $1380\text{cm}^{-1}$ ) et  $\nu_4$  (entre  $595$  et  $630\text{cm}^{-1}$ ). Le mode de vibration  $\nu_2$  devient, de plus, actif en Raman; il est extrêmement faible mais décelable à  $700\text{cm}^{-1}$ .

- $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

Trois modes de vibrations  $\nu_1$  sont prévus par la théorie. Ils sont effectivement observés sur une gamme de valeurs comprises entre 900 et  $945\text{cm}^{-1}$ . Les modes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont observables dans la même plage de valeurs que celles de l'orthoborate de lanthane. Le mode  $\nu_2$  ne semble pas observable.

Bien que les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  soient très similaires, les faibles différences au niveau des distances et des orientations ainsi que la diversité de leur environnement immédiat entraînent des modifications au niveau des fréquences de vibrations.

## 2<sup>e</sup> cas

- $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$ .

Le spectre Raman obtenu est complexe. Trois des six modes  $\nu_1$  sont observables et se situent entre 909 et  $941\text{cm}^{-1}$ . Les vibrations enregistrées aux environs de  $785\text{cm}^{-1}$  sont associables au mode  $\nu_2$  mais sont décalées par rapport à  $\text{LaBO}_3$ . Les modes  $\nu_4$  restent comparables à ceux observés pour ce dernier.

Les couplages intermoléculaires entre les modes  $\nu_1$  et  $\nu_3$  entraînent un éclatement de ces derniers plus conséquent que ceux observés précédemment; les vibrations sont enregistrées entre 1050 et  $1375\text{cm}^{-1}$ .

- $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ .

Les spectres de ces deux phases présentent des similarités. Seulement deux des six modes de vibration  $\nu_1$  attendus sont présents. Les modes  $\nu_3$  sont de faible intensité et comme précédemment, les fréquences de vibrations  $\nu_2$  plus élevées que celles détectées pour  $\text{LaBO}_3$ .

- $\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$ .

Les quatre modes de vibration  $\nu_1$  attendus sont détectables alors que les modes  $\nu_3$  restent de faible intensité. Les vibrations attribuées à  $\nu_2$  autour de  $753\text{cm}^{-1}$  ont des intensités comparables à celle des modes de vibrations  $\nu_4$ .

**3<sup>e</sup> cas**

- $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

Dans la région des vibrations  $\nu_1$  ( $895 - 942\text{cm}^{-1}$ ), au moins trois raies Raman, relativement étroites, sont clairement résolues. Cette observation montre que les hypothèses considérées au tableau 1.2/XVIII ne sont pas suffisantes : en effet, une seule composante  $\nu_1$  est attendue pour l'ion  $(\text{BO}_3)^{3-}$  de symétrie  $C_{2v}$ , et deux composantes sont prévues pour la maille triple hexagonale  $P6_3/mmc$  ( $Z=6$ ). L'hypothèse de la structure désordonnée  $P6_3/mmc$  ( $Z=2$ ) ne semble pas devoir être retenue : on s'attendrait à observer un spectre de raies larges, ce qui n'est manifestement pas le cas des modes  $\nu_1$  de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

L'hypothèse la plus raisonnable consiste donc à admettre que la structure est ordonnée avec une sur-structure complexe et/ou une symétrie plus basse que  $6/mmm$  ( $D_{6h}$ ).

 *$\gamma$  Bilan des observations faites en spectroscopie Raman.*

Tous les spectres obtenus montrent les raies caractéristiques des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  isolés. Cependant, au vu des résultats expérimentaux obtenus, il est difficile d'affirmer qu'à chaque type de groupement  $(\text{BO}_3)^{3-}$ , une raie  $\nu_1$  est observable. L'environnement immédiat des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  influe sur les couplages de modes ainsi que sur les éclatements de ceux-ci sur de larges domaines de fréquence. Il est cependant difficile d'associer ces différences par rapport à  $\text{LaBO}_3$  à la présence d'ions alcalins ou d'atomes d'oxygène isolés, les déplacements se faisant à la fois vers les basses et les hautes énergies.

## 1.2.3.5. Synthèse des résultats obtenus.

La structure cristalline réelle de la famille de composés  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  apparaît très complexe. En effet, les clichés de M.E.T effectués révèlent la présence d'un second réseau de taches de diffraction quelle que soit la terre rare. Celui-ci dépend de l'histoire thermique du matériau. Une étude comparative des mailles de sur-structures obtenues ne peut véritablement être faite que sur des composés ayant subi les mêmes modes de refroidissement.

Le nombre de raies fines observées en diffusion Raman pour le composé  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  confirme l'hypothèse d'un ordre des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ . Une maille plus grande que la maille basée sur l'hypothèse d'un système purement hexagonal doit donc être envisagée.

Les études par diffraction des rayons X ont confirmé la présence de taches supplémentaires mais la qualité des cristaux reste à ce jour insuffisante pour compléter cette étude et établir précisément l'ordre des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ .

Dans une étude récente A. Olafsen et H. Fjellvåg annoncent avoir mis en évidence un ordre des groupements  $(\text{CO}_3)^{2-}$  dans la variété  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3\text{-II}$  [1.2/13]. L'article annoncé sur la résolution structurale couplant la diffraction des neutrons et la M.E.T. n'est à ce jour pas encore paru.

### 1.3. POINTS REMARQUABLES SUR LES DIFFERENTES STRUCTURES CRISTALLINES - COMPARAISON.

#### 1.3.1. Etendue des différentes familles.

L'ensemble des différentes familles de composés décrits dans les paragraphes précédents appartient aux diagrammes ternaires  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}$  : lanthanide ou yttrium). Les lanthanides ont la particularité de présenter une diminution du rayon cationique avec l'augmentation du numéro atomique, l'effet d'écran des électrons 4f ne compensant que partiellement l'accroissement de la charge du noyau lors du remplissage de la sous-couche électronique interne 4f. Le domaine d'existence des phases ternaires au sein de la série des terres rares est lié à la taille de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$  (Tableau 1.3/I, case grisée).

Tableau 1.3/I Domaine d'existence des différentes familles de composés.

(Les rayons cationiques indiqués pour les terres rares extrêmes des séries correspondent aux valeurs indiquées en Å par R.D. Shannon [1.1/12] pour la coordinence de l'atome de terre rare)

Etendue des différentes familles (=?= composés non préparés)															
<i>Borates de lithium et de terre rare</i>															
$\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$	La	Ce	Pr	Nd 1,109	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb 0,985	Lu ?
$\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$	La 1,216	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb 1,042	Lu
$\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu ?	Gd 1,053	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu 0,977
<i>Oxyborates de lithium et de terre rare</i>															
$\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	La	Ce	Pr >0,99	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm >0,88	Yb	Lu
$\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb 0,925	Lu >0,861
$\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$	La 1,16	Ce ?	Pr	Nd	Sm	Eu ?	Gd 1,053	Tb ?	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu

Les fortes proportions d'atomes de terre rare au sein des oxyborates constituent une caractéristique favorable pour une utilisation en tant que matériaux scintillateurs pour la détection de particules de haute énergie. En effet, ces derniers doivent absorber de façon optimale les faisceaux de haute énergie incidents. Plus les matériaux contiennent des atomes lourds, plus la densité est élevée et plus les sections efficaces d'absorption seront importantes [1.3/1]. Les densités expérimentales et calculées sont reportées dans le tableau 1.3/II.



Tableau 1.3/II Densité des phases en fonction de la terre rare

	Densité calculée													
	Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$	2,747									3,38				
$\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$	3,78	4,26	4,55	4,61	4,85	5,0							5,43	
$\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$							3,89							
$\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$		5,352 5,1165												
$\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	4,66 4,70		5,783 5,695	5,942 5,957	6,33	6,500 6,332	6,705 6,75	6,92 6,889	7,120 6,935	7,300 7,106	7,500 7,408	7,700 7,564		
$\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$													6,926 6,96	7,046 7,02

Ci-dessous figurent, à titre de comparaison, les densités de divers matériaux scintillateurs :  $\text{CeF}_3$ , des composés oxygénés du lutécium activés au cérium et  $\text{BaF}_2$  [1.3/2-4].

Composés	Densité
$\text{CeF}_3$	6,16
$\text{Lu}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$	7,4
$\text{LuAlO}_3: \text{Ce}^{3+}$	8,34
$\text{LuPO}_4: \text{Ce}^{3+}$	6,5
$\text{BaF}_2$	4,89

### 1.3.2. Environnement de la terre rare.

#### 1.3.2.1. Nature des polyèdres de coordination de la terre rare.

Les atomes de terre rare se trouvent en coordinence sept (phases  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ ), huit (phases  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ ) et neuf ( $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$ ).

Les distances moyennes entre les atomes de terre rare et d'oxygène se situent dans une fourchette comprise entre 2,276Å [1.2/3] et 2,567Å [1.1/5] (Tableau 1.3/III). On note un accroissement avec la coordinence en conformité avec l'augmentation de l'encombrement stérique. L'écart de valeurs le plus important entre les distances terre rare–oxygène pour un même polyèdre est de 0,75Å ( $d(\text{Gd}-\text{O})$ ) pour  $\text{Gd}(5)\text{O}_8$  dans  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  [1.2/1]) (Tableau 1.3/III).

Tableau 1.3/III Distances Ln-O au sein des différents polyèdres de coordination en Å

Phases	dLnO <sub>7</sub>	d <sub>moy</sub>	dLnO <sub>8</sub>	d <sub>moy</sub>	dLnO <sub>9</sub>	d <sub>moy</sub>
Li <sub>3</sub> Pr <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>					2,414- 2,732	<b>2,523</b>
					2,415- 2,864	<b>2,567</b>
Li <sub>6</sub> Ho(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			2,23- 2,58	<b>2,4</b>		
Li <sub>3</sub> Gd(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			2,321- 2,650	<b>2,428</b>		
LiGd <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,309- 2,441	<b>2,367</b>	2,281- 2,828	<b>2,477</b>		
	2,290- 2,460	<b>2,382</b>	2,299- 3,058	<b>2,533</b>		
	2,231- 2,549	<b>2,374</b>				
	2,259- 2,455	<b>2,363</b>				
LiLa <sub>2</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>			2,425- 2,984	<b>2,561</b>		
Li <sub>2</sub> Yb <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,200- 2,647	<b>2,333</b>				
	2,140- 2,810	<b>2,325</b>				
	2,192- 2,435	<b>2,299</b>				
	2,199- 2,448	<b>2,292</b>				
	2,141- 2,380	<b>2,276</b>				

Dans les trois types d'oxyborates les liaisons avec les atomes d'oxygène liés uniquement à la terre rare sont nettement plus courtes que celles avec les atomes d'oxygène appartenant aussi aux groupements (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> (Tableau 1.3/III). De même dans les oxyborates ne comportant que les terres rares, La<sub>26</sub>O<sub>27</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>8</sub> [1.3/5] et Y<sub>17,33</sub>O<sub>16</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [1.3/6], de grands écarts peuvent exister entre les liaisons avec les atomes d'oxygène liés ou non liés à l'atome de bore : les distances terre rare-oxygène vont de 2,272 à 3,047Å dans le composé au lanthane et de 2,05 à 2,8Å dans le composé à l'yttrium.

Un facteur influençant la forme des polyèdres de coordination est lié à leur mode d'assemblage avec les triangles (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup>. Les arêtes communes avec les groupements (BO<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> sont courtes avec une valeur moyenne de 2,37±0,01 Å (Tableau 1.3/IV). Les arêtes partagées entre deux polyèdres de coordination de la terre rare sont sensiblement égales à la somme des

rayons ioniques de l'oxygène, 2,80Å, dans  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ . L'écart est plus prononcé dans  $\text{Li}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_3$ .

Tableau 1.3/IV Distances oxygène-oxygène au sein des polyèdres  $\text{LnO}_n$  dans les borates.

Distances oxygène-oxygène (Å)	Réseau 1D Chaîne de $\text{YO}_8^*$ $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	Réseau 2D Feuillet de $\text{GdO}_8^{**}$ $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$	Réseau 3D de $\text{PrO}_9$ $\text{Li}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_3$
Longueurs des arêtes communes à $\text{LnO}_n$ et $(\text{BO}_3)^{3-}$	3 arêtes O(8)-O(9)= 2,351 O(4)-O(5)= 2,361 O(1)-O(2)= 2,380  moyenne 2,36	3 arêtes (bases de l'antiprisme) O(2)-O(3)= 2,358 O(5)-O(6)= 2,358 O(4)-O(6)= 2,375  moyenne 2,36	Pr(1) $\text{O}_9$ , 3 arêtes Pr(2) $\text{O}_9$ , 3 arêtes O(4)-O(5)= 2,358 O(4)-O(6)= 2,341 O(8)-O(9)= 2,378 O(1)-O(2)= 2,344 O(5)-O(6)= 2,409 O(7)-O(9)= 2,442  moyenne 2,38    moyenne 2,37
Longueurs des arêtes communes à deux polyèdres $\text{LnO}_n$	2 arêtes O(4)-O(5)= 2,807	1 arête latérale O(5)-O(5)= 2,789	4 arêtes O(1)-O(7)= 2,691 entre Pr(1) $\text{O}_9$ et Pr(2) $\text{O}_9$ O(4)-O(8)= 2,761 entre Pr(1) $\text{O}_9$ et Pr(2) $\text{O}_9$ O(2)-O(2)= 2,920 entre deux Pr(2) $\text{O}_9$ O(4)-O(4)= 3,123 entre deux Pr(2) $\text{O}_9$  moyenne 2,874
Autres	7 arêtes 2,831 < d < 3,236 moyenne 3,05 6 diagonales 3,169 < d < 3,799 moyenne 3,48	12 arêtes 2,838 < d < 3,590 moyenne 3,18 2 diagonales 3,453 et 3,647 moyenne 3,55	Pr(1) $\text{O}_9$ , 16 arêtes 2,887 < d < 4,027 moyenne 3,24 Pr(2) $\text{O}_9$ , 14 arêtes 2,977 < d < 4,228 moyenne 3,38

\*  $\text{YO}_8$  : la description est faite en considérant les atomes O(1, 2, 4 et 5) et O(9, 4, 5 et 8) comme formant les bases du cube (Fig.1.1/1).  $\text{YO}_8$  compte 12 arêtes et 6 diagonales qui résultent de la déformation.

\*\*  $\text{GdO}_8$  : la description est faite en considérant les atomes O(1, 5, 6 et 4) et O(3, 5, 6 et 2) comme les bases de l'antiprisme à base carrée (Fig.1.1/10).  $\text{GdO}_8$  compte 16 arêtes et 2 diagonales.

L'équilibre des charges pour les divers environnements de la terre rare a été vérifié à l'aide de la méthode de Brown [1.3/7, 8]. Cette méthode permet de déterminer la sphère de coordination de l'atome central en tenant compte de l'influence de chaque atome voisin. Le degré d'oxydation  $s_i$  de l'atome central est obtenu en faisant la somme des contributions de valence  $s_{ij}$  des atomes environnants. La valence totale est calculée comme suit:

$$s_i = \sum s_{ij} \text{ avec } s_{ij} = \exp\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right]$$

**b** est considéré comme une constante égale à 0,37Å.

**d<sub>ij</sub>** est la longueur de liaison entre l'atome central i et son ligand j.

**R<sub>ij</sub>** est le paramètre de valence. Les valeurs concernant les oxydes et les halogénures ont été calculées par I.D. Brown et D. Altermatt en 1985 [1.3/7]. N.E.Brese et M.O.'Keeffe complétèrent cette liste avec les valeurs se rapportant à des éléments tels que Se, Te, N etc en 1991 [1.3/8].

Les tableaux 1.3/V, VI, VII et VIII rassemblent les divers résultats des calculs de valence basés sur les forces de liaison pour chaque nouvelle structure. Les valeurs obtenues sont proches des degrés d'oxydation théoriques des différents éléments i.e. les ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{B}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) et  $\text{O}^{2-}$ . Elles justifient dans chaque cas la coordinence des polyèdres envisagés.

Tableau 1.3/V Calcul des forces de valence au sein de  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ .

	Li(1)	Li(2)	Li(3)	B(1)	B(2)	Gd(1)	$\Sigma_s$	attendue
O(1)		0,275	0,183	1,000		0,509	1,97	2
O(2)		0,270	0,292	0,950		0,485	2,00	2
O(3)	0,260	0,193	0,187	0,932		0,334	1,91	2
O(4)	0,328		0,274		1,019	0,462	2,08	2
O(5)	0,329				0,997	0,504	2,21	2
O(5)	-				-	0,376	-	-
O(6)	0,284	0,228			0,953	0,294	1,97	2
O(6)	-	-			-	0,209	-	-
$\Sigma_s$	1,20	0,97	0,94	2,88	2,97	3,17		
attendue	1	1	1	3	3	3		

Tableau 1.3/VI Calcul des forces de valence au sein de  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ .

	Li	B(1)	B(2)	B(3)	Gd(1)	Gd(2)	Gd(3)	Gd(4)	Gd(5)	Gd(6)	$\Sigma_s$	aattendue
O(1)	0,218	0,989					0,386			0,349	1,94	2
O(2)	0,051	0,942				0,452	0,485				1,93	2
O(3)	0,201	1,030			0,364			0,486			2,08	2
O(4)			0,992				0,353	0,393		0,415	2,15	2
O(5)	0,056		1,003			0,360	0,127				1,89	2
O(5)	-		-			0,344	-				-	-
O(6)	0,141		1,011					0,295	0,068	0,405	1,92	2
O(7)	0,053			1,022	0,362	0,407			0,095		1,94	2
O(8)	0,072			0,942			0,136	0,270	0,330		1,75	2
O(9)				0,927			0,417		0,296	0,428	2,07	2
O(10)					0,517			0,570		0,592	2,18	2
O(10)					0,498			-		-	-	-
O(11)					0,505	0,440	0,558		0,505		2,01	2
O(12)					0,440	0,453		0,521	0,531		1,95	2
O(13)					0,435	0,544			0,477	0,512	1,97	2
O(14)							0,506	0,638	0,505	0,465	2,11	2
$\Sigma_s$	0,79	2,96	3,01	2,89	3,12	3,00	2,97	3,17	2,81	3,17		
aattendue	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3		

$$\text{Li-O } s = \exp[(1,466-d_i)/0,37]$$

$$\text{B-O } s = \exp[(1,371-d_i)/0,37]$$

$$\text{Gd-O } s = \exp[(2,065-d_i)/0,37]$$

Tableau 1.3/VII Calcul des forces de valence au sein de  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

	Li(1)	Li(2)	B(1)	B(2)	B(3)	Yb(1)	Yb(2)	Yb(3)	Yb(4)	Yb(5)	$\Sigma_s$	aattendue
O(1)	0,178		0,995					0,397			1,86	2
O(1)	0,178		-					-			-	
O(1)	0,112		-					-			-	
O(2)			0,869				0,102	0,281		0,326	1,90	2
O(2)			-				-	-		0,326	-	
O(3)	0,211	0,026	1,011				0,479				1,75	2
O(3)	-	0,026	-				-				-	
O(4)		0,035		0,947		0,394					1,77	2
O(4)		-		-		0,394					-	
O(5)				0,992		0,335			0,272		1,87	2
O(5)				-		-			0,272		-	
O(6)		0,308		0,950			0,348				1,95	2
O(6)		-		-			0,348				-	
O(7)	0,177				1,011			0,341			1,87	2
O(7)	-				-			0,341			-	
O(8)		0,247			0,958	0,410					1,86	2
O(8)		0,247			-	-					-	
O(9)					0,955	0,158				0,469	2,05	2
O(9)					-	-				0,469	-	
O(10)							0,623		0,534		2,21	2
O(10)							-		0,534		-	
O(10)							-		0,516		-	
O(11)							0,544		0,395	0,615	2,10	2
O(11)							0,544		-	-	-	
O(12)						0,530			0,482	0,377	1,92	2
O(12)						0,530			-	-	-	
O(13)								0,541		0,514	2,07	2
O(13)								0,541		-	-	
O(13)								0,478		-	-	
$\Sigma_s$	0,86	0,89	2,88	2,89	2,92	2,75	2,99	2,92	3,01	3,10		
aattendue	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3		

Tableau 1.3/VIII Calcul des forces de valence au sein de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

	Li	B	La		O(1)	O(2)	O(3)
O(1)	-	-	0,470	Li	-	0,092	0,198×2
O(1)	-	-	0,505×3	Li	-	0,027×2	0,013
O(2)	0,027×4	0,950×2	0,112	B	-	0,95	1,262
O(2)	0,092×2	-	0,353×2	B	-	-	-
O(3)	0,198×2	1,262	0,263	La	0,505×3	0,353×2	0,263×2
O(3)	0,013	-	-	La	0,470	0,112	-
$\Sigma_s$	0,70	3,16	3,07	$\Sigma_s$	1,98	1,91	2,20
aattendue	1	3	3	aattendue	2	2	2

Yb-O s =  $\exp[(1,965-d_i)/0,37]$  et La-O s =  $\exp[(2,172-d_i)/0,37]$

### 1.3.2.2. Agencement des polyèdres de coordination de la terre rare.

Un point remarquable est la diversité des types d'agencement des polyèdres rencontrés au sein de ces diverses structures. Les enchaînements entre les différents polyèdres se font par des arêtes auxquelles s'ajoutent le plus souvent des sommets communs.

#### *α) Assemblage monodimensionnel des polyèdres $LnO_n$ .*

Les polyèdres de terre rare  $LnO_8$  forment au sein des phases de formulation  $Li_6Ln(BO_3)_3$  des **chaînes** en zigzag par le biais d'arêtes communes (Fig.1.1/2).

#### *β) Assemblage bidimensionnel des polyèdres $LnO_n$ .*

Dans deux types de composés, les polyèdres  $LnO_n$  forment des feuillets qui ne mettent pas en commun des atomes d'oxygène, la cohésion étant assurée uniquement par les atomes de bore et de lithium :

- les polyèdres de terre rare contenus au sein des borates  $Li_3Ln(BO_3)_2$  s'organisent en **feuillets plissés** (Fig.1.1/9),

- ils forment dans les phases de formulation  $Li_2Ln_5O_4(BO_3)_3$  des **feuillets complexes** (Fig.1.2/5).

Dans les phases  $LiLn_2O_2BO_3$ , les polyèdres  $LnO_8$  liés par des arêtes communes s'organisent en **feuillets doubles**. Ces couches ont en commun l'atome O(3) des groupements  $(BO_3)^{3-}$  situés dans le plan médian entre deux feuillets (Fig.1.2/10, 11).

#### *γ) Assemblage tridimensionnel des polyèdres $LnO_n$ .*

Les polyèdres de terre rare de coordinence neuf, reliés à la fois par des arêtes et des sommets présentent dans les phases  $Li_3Ln_2(BO_3)_3$  un empilement complexe qui se développe dans les trois directions de l'espace (Fig.1.1/5).

L'agencement des polyèdres de terre rare est également **tridimensionnel** dans les oxyborates  $LiLn_6O_5(BO_3)_3$ . Les polyèdres de terre rare de coordinence sept et huit s'empilent

selon un modèle comparable à celui de la fluorine [1.2/1] et s'enchaînent par le biais d'arêtes et de sommets communs (Fig.1.2/2, 3).

Les distances terre rare-terre rare pour chacune des phases sont reportées dans le tableau 1.3/IX. Les distances les plus courtes correspondent à des polyèdres à arêtes communes et se situent dans une plage de valeurs de 3,422Å ( $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ ) à 3,883Å ( $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ ).

Tableau 1.3/IX Distances Ln-Ln au sein des différentes matrices en Å.

Réseau 1D	d intrachaine	d interchaine
$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	3,849	7,157
Réseau 2D	d intrafeuillelet	d interfeuillelet
$\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$	3,858-4,935	6,086-6,107
$\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$	3,422-3,767	4,567-6,730
$\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$	3,883-4,046	5,118-6,524
Réseau 3D		
$\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$	3,900-5,255	
	Plan base (010)	Plan (102)
$\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	3,622-3,953	3,564-4,276

Une conséquence directe de ces valeurs sur les propriétés de luminescence est que, dans le cas où les transferts d'énergie s'effectuent à courtes distances (exemple :  $\text{Eu}^{3+}$ ), on peut s'attendre à ce que le seuil d'extinction par concentration d'un ion activateur soit atteint plus rapidement au sein d'une matrice de type oxyborate d'ytterbium qu'au sein d'une matrice telle que l'oxyborate de lanthane où les distances La-La sont nettement plus élevées. Le transfert d'énergie de site en site dépend en effet fortement de la distance entre deux ions.

### 1.3.3. Environnement des atomes de bore.

Les atomes de bore se trouvent tous en coordination trois au centre de triangles isolés. Les distances calculées entre les atomes de bore et les atomes d'oxygène sont en moyenne généralement égales à 1,38Å au sein d'un même groupement  $(\text{BO}_3)^{3-}$ .

Les valeurs extrêmes pour les différents composés étudiés sont reportées dans le tableau ci-dessous et comparées à celles de borates issus de la littérature. On note que dans la variété  $\text{LaBO}_3\text{-H}$  et dans  $\text{Li}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_3$ , les distances B-O sont plus courtes que dans les autres

composés. Ceci peut être dû à la plus grande ionicité de la liaison  $Ln-O$  qui renforce la covalence de la liaison  $B-O$  ; la coordinence du lanthanide (IX) y est plus élevée.

Tableau 1.3/X Longueurs des liaisons bore-oxygène au sein des  $(BO_3)^{3-}$ 

Composés	Distances B-O en Å
LaBO <sub>3</sub> (aragonite) [1.3/9]	1,415-1,441
LaBO <sub>3</sub> -H [1.3/10]	1,352
La <sub>26</sub> O <sub>27</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> [1.3/5]	1,34-1,42
Li <sub>6</sub> Ho(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [1.1/1]	1,36-1,40
Li <sub>3</sub> Pr <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [1.1/5]	1,341-1,350
Li <sub>3</sub> Gd(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [1.1/8]	1,364-1,397
LiLa <sub>2</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	1,285-1,390
Li <sub>2</sub> Yb <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [1.2/3]	1,367-1,423
LiGd <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [1.2/1]	1,360-1,399

Les groupements  $(BO_3)^{3-}$  s'orientent préférentiellement parallèlement à un plan unique dans la majorité des structures (plan (102) pour LiLn<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (010) pour Li<sub>2</sub>Ln<sub>5</sub>O<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (010) pour Li<sub>3</sub>Ln(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ( $\bar{1}01$ ) pour Li<sub>3</sub>Ln<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Une orientation uniforme du plan des groupes borate a également été observée dans des borates tels que Sr<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> ou encore GdCa<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>O [1.3/11]. Les orientations diffèrent en revanche dans les phases Li<sub>6</sub>Ln(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

#### 1.3.4. Environnement des atomes de lithium.

Les atomes de lithium possèdent des environnements très différents au sein de ces diverses phases. Cet élément alcalin de petite taille s'adapte à l'environnement imposé par les atomes de terre rare beaucoup plus volumineux. Ainsi il se trouve en coordinence quatre au centre de tétraèdres réguliers ou légèrement déformés pour les borates de formulation Li<sub>3</sub>Ln(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>Ln<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et Li<sub>6</sub>Ln(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Il adopte une coordinence cinq au sein des matrices de type Li<sub>6</sub>Ln(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et Li<sub>2</sub>Ln<sub>5</sub>O<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, six dans les matrices Li<sub>2</sub>Ln<sub>5</sub>O<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et sept dans les phases LiLn<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Enfin, on le trouve en coordinence huit dans LiLn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>.

Si la coordinence quatre du lithium est la plus fréquente au sein des borates, dans les oxyborates, le polyèdre de coordination de l'ion alcalin est fixé par le réseau anionique formé par les polyèdres de coordination des terres rares. Ainsi, l'arrangement des polyèdres LnO<sub>n</sub> dans les phases LiLn<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> crée des cavités de grande taille, ce qui se traduit par une coordinence sept des atomes de lithium.



Les distances moyennes Li-O pour les différents sites de coordinence quatre ou cinq sont reportées dans le tableau 1.3/XI ci-dessous. A titre indicatif sont également indiquées les distances Na-O (pour le polyèdre de coordinence quatre) au sein d'un borate de sodium et de terre rare  $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{BO}_3)_2$ . Les distances Li-O sont proches de celles attendues à partir de la somme des rayons ioniques : 1,99Å pour la coordinence quatre du lithium, 2,16Å pour la coordinence six [1.1/12] (valeur pour la coordinence cinq non donnée par Shannon).

Tableau 1.3/XI Moyenne des distances X-O (X= Li, Na) calculées au sein des différents polyèdres.

X	Phases	Valeurs données en Å	
		XO <sub>4</sub>	XO <sub>5</sub>
Li	$\text{Li}_6\text{Ho}(\text{BO}_3)_3$ [1.1/1]	1,91 2,03	2,08 2,11 2,12×2
	$\text{Li}_3\text{Pr}_2(\text{BO}_3)_3$ [1.1/5]	1,940 2,069 2,075	-
	$\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ [1.1/8]	1,913 1,995 2,012	-
	$\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ [1.2/3]		2,128
Na	$\text{Na}_3\text{Nd}(\text{BO}_3)_2$ [1.1/11]	2,494	-

Il est à noter que la coordinence élevée dans les oxyborates est obtenue en prenant en compte des atomes d'oxygène situés à des distances très supérieures à la somme des rayons ioniques :

- dans  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , les ions  $\text{Li}^+$  forment trois liaisons proches de la somme des rayons ioniques et quatre liaisons supérieures ou égales à 2,44Å,
- dans  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ , l'écart entre les trois liaisons courtes et trois liaisons longues est encore plus élevé puisque les longueurs des premières sont inférieures à 2Å tandis que les secondes vont de 2,71 à 2,82Å,
- dans  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ , il existe deux liaisons courtes (2,066Å), deux longues (2,349Å) et cinq très longues (4×2,807 et 3,083Å).

Certaines distances Li-O sont supérieures à quelques distances Li-B. Si ces atomes d'oxygène éloignés n'étaient pas pris en compte lors des calculs de valence, les valeurs obtenues pour les atomes considérés s'écarteraient des valeurs théoriques attendues. Ainsi, au sein de la phase  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , la valence du lithium passerait de 0,79 à 0,63, celles de O(2), O(5) et O(7) respectivement de 1,93, 1,89, 1,94 à 1,88, 1,83 et 1,89 (Tableau 1.3/VI). Dans le cas de la phase  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ , Li(2), O(3) et O(4) auraient des valences réduites à 0,80, 1,70 et 1,73 au lieu de 0,89, 1,75 et 1,77 (Tableau 1.3/VII). Les calculs des contributions des

atomes d'oxygène à l'environnement du lithium au sein de la phase  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  indiquent qu'il faut prendre en considération les atomes d'oxygène O(2) les plus éloignés. Malgré cela, la charge effective du lithium n'est que de 0,70 (Tableau 1.3/VIII).

Les arrangements structuraux des polyèdres de coordination  $\text{LiO}_n$  entre eux sont variés.

Isolés les uns des autres au sein des matrices de formulation  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , les polyèdres  $\text{LiO}_n$  se lient par le biais des groupements formulaires  $(\text{BO}_3)^{3-}$ . Ainsi, les cavités laissées libres par le réseau gadolinium-oxygène au sein de la matrice  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  sont occupées par des motifs de type  $(\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{18})^{16-}$  (Fig.1.2/3) [1.2/1].

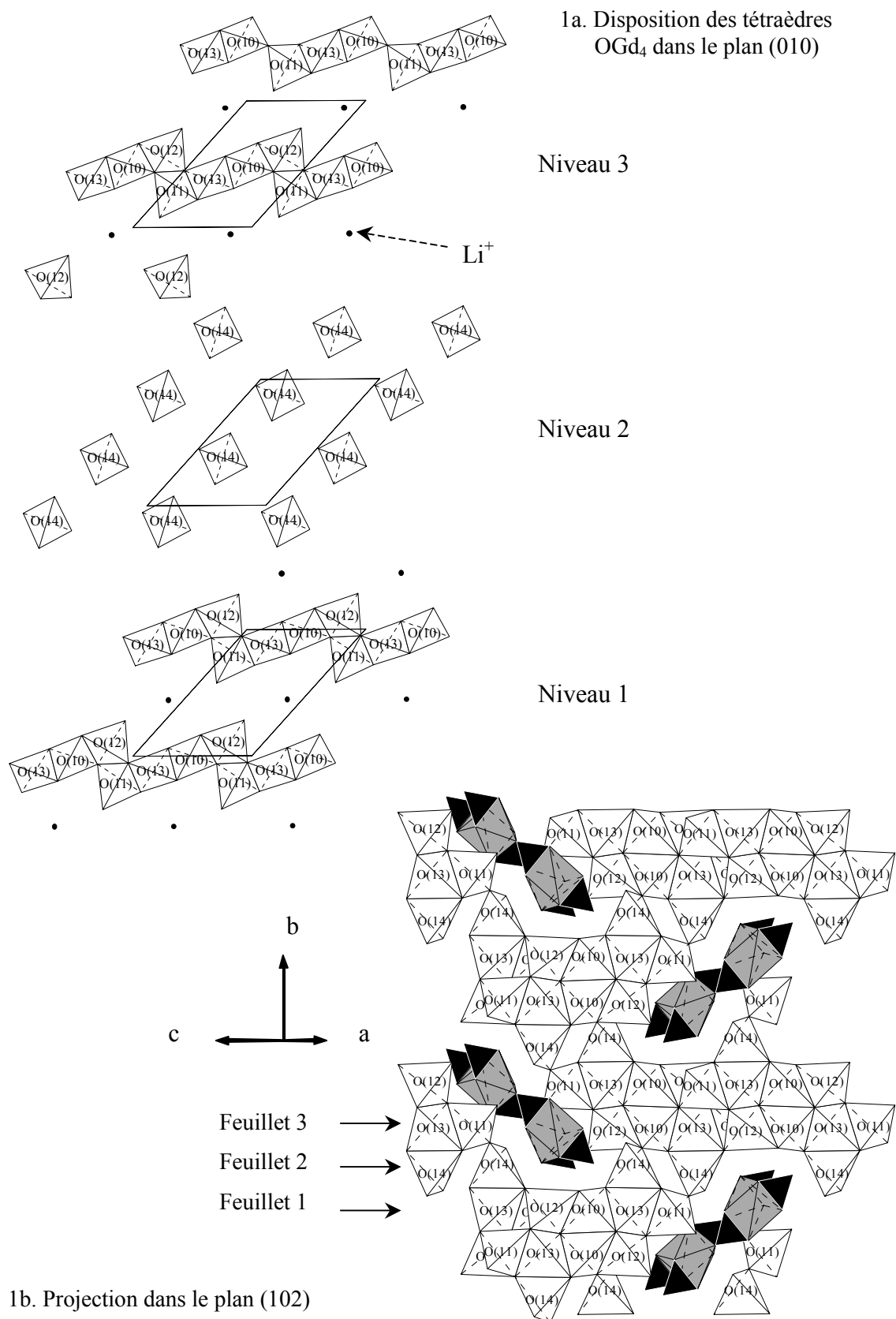
Dans les phases  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  et  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  [1.2/3], les polyèdres  $\text{LiO}_n$  s'assemblent par des sommets ou des arêtes pour former des rubans de formule  $(\text{Li}_3\text{O}_6)_n^{9-}$  pour le borate (Fig.1.1/9) [1.1/8] et  $(\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{18})_n^{14-}$  pour l'oxyborate (Fig.1.2/7) [1.2/3] si l'on prend en compte les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ .

Les trois tétraèdres  $(\text{LiO}_4)^{7-}$  présents dans les phases de formulation  $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$  constituent des feuillets en zigzag parallèles au plan (010). Dans les oxyborates  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ , les polyèdres  $\text{LiO}_8$  s'assemblent également en feuillets entre les couches  $(\text{Ln}_2\text{O}_2)_n^{2n+}$ .

Enfin, le réseau formé par les polyèdres  $\text{LiO}_n$  est tridimensionnel dans les borates  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ .

### 1.3.5. Environnement des atomes d'oxygène dans les oxyborates.

Les composés appartenant aux familles  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  sont des oxyborates i.e. certains atomes d'oxygène n'ont dans leur environnement immédiat que des ions terre rare. Ceci nous amène à proposer une description des trois structures sur la base des réseaux cationiques constituant l'environnement de ces atomes d'oxygène. En effet, dans chacune de ces familles de composés, ces derniers se placent au centre de tétraèdres réguliers de type  $(\text{OLn}_4)^{10+}$ . Ces polyèdres partagent des sommets et des arêtes.



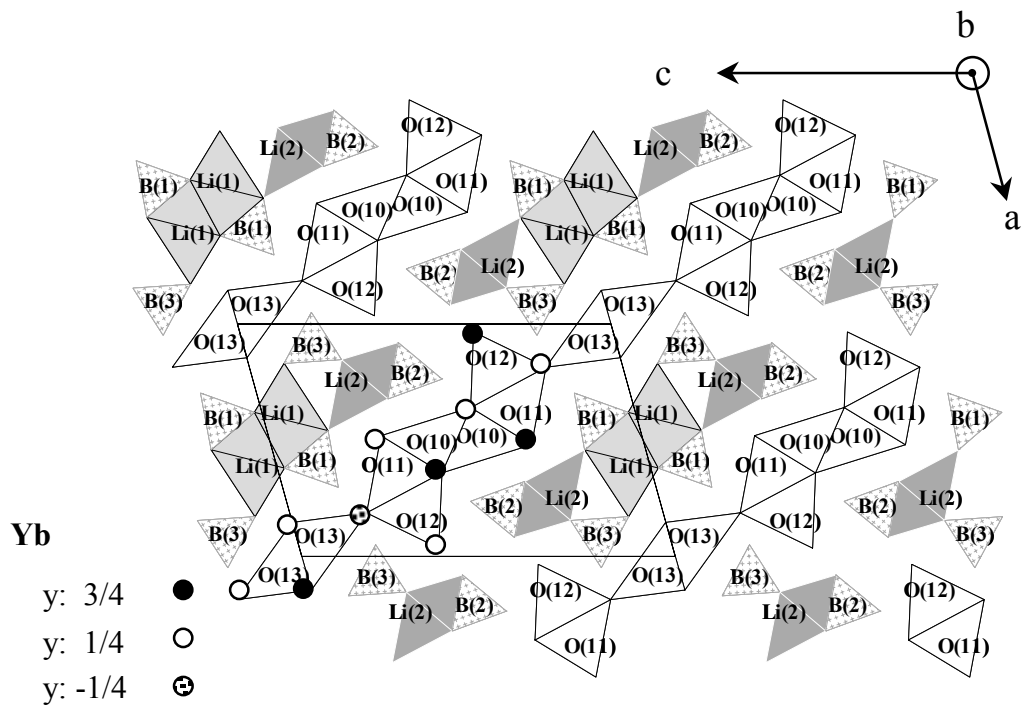
(Fig.1.3/1) Représentation de la structure LiGd<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> basée sur les tétraèdres OG<sub>4</sub> (blancs) et les motifs (Li<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)<sub>n</sub><sup>16-</sup> (gris-noirs).

1.3.5.1. Description des phases  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ .

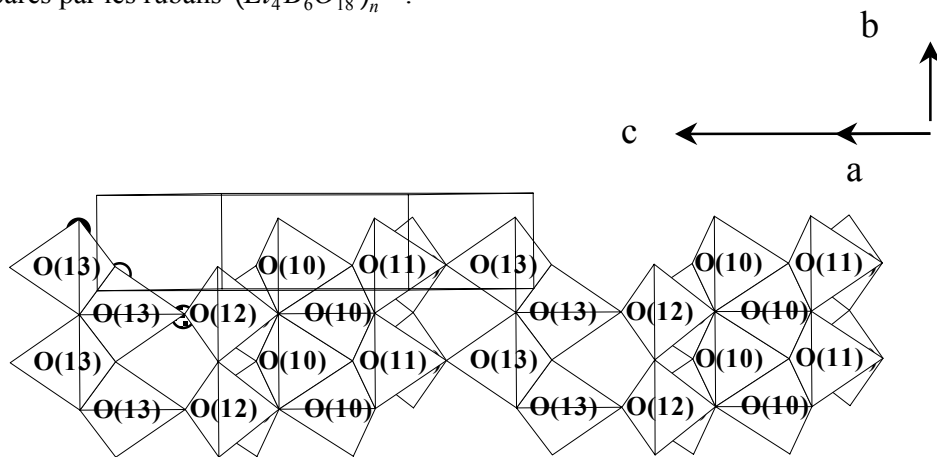
La famille de composés de type  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  peut être décrite comme un empilement tridimensionnel de cinq types de tétraèdres  $(\text{OLn}_4)^{10+}$ . L'agencement de ces tétraèdres se décrit de la même façon que celui des polyèdres de coordination du gadolinium détaillé au § 1.2.1.3. : il se décompose en six niveaux parallèles au plan (010). Les couches 1, 2 et 3 sont représentés à la figure 1.3/1a ; les couches 4, 5 et 6 se déduisent des trois premiers par les opérations de symétrie associées à l'axe  $2_1$ . Les niveaux 1, 3, 4 et 6 sont constitués par les tétraèdres de coordination des atomes d'oxygène O(10), O(11), O(12) et O(13), reliés par des arêtes communes alors que les deux derniers ne sont formés que par des tétraèdres O(14) $\text{Ln}_4$  isolés les uns des autres. L'ensemble forme un réseau de formule  $(\text{Ln}_{12}\text{O}_{10})^{16+}$  au sein duquel viennent s'insérer les motifs  $(\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{18})^{16-}$  formés par les polyèdres de coordination du lithium et les triangles  $(\text{BO}_3)^{3-}$  (Fig.1.3/1b). Au sein des tétraèdres  $\text{OGd}_4$ , les distances moyennes O-Gd varient de 2,291 à 2,333Å (Tableau 1.2/VI), valeurs nettement plus faibles que la somme des rayons ioniques (2,38 et 2,43Å respectivement pour Gd en coordinence sept et huit [1.1/12]).

1.3.5.2. Description des phases  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

La structure peut être décrite comme un assemblage bidimensionnel de tétraèdres de type  $(\text{OLn}_4)^{10+}$  qui s'enchaînent par des sommets et arêtes communs formant un ensemble de feuillets de formule  $(\text{Ln}_{10}\text{O}_8)_n^{14+}$  parallèles au plan  $(10\bar{1})$  entre lesquels s'insèrent les groupements  $(\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{18})_n^{14-}$ . Les figures 1.3/2a et 2b montrent la projection de la structure dans le plan (010) ainsi que l'agencement des tétraèdres  $(\text{OYb}_4)^{10+}$  dans la direction b. Comme précédemment, les distances O-Ln au sein des tétraèdres sont courtes : les valeurs moyennes O-Yb varient de 2,186 à 2,240Å alors que la somme des rayons ioniques pour Yb en coordinence sept est de 2,308Å [1.1/12].



2a. Projection dans le plan (010) montrant les feuillets  $(Yb_{10}O_8)_n^{14+}$  séparés par les rubans  $(Li_4B_6O_{18})_n^{14-}$ .



2b. Projection d'un feuillet  $(Yb_{10}O_8)_n^{14+}$  dans le plan  $(10\bar{1})$ .

(Fig.1.3/2) Représentation de la structure  $Li_2Yb_5O_4(BO_3)_3$  basée sur les tétraèdres  $OYb_4$ .

1.3.5.3. Description des phases  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ 

Les phases  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  se composent de feuillets de tétraèdres  $\text{OLn}_4$  à arêtes communes entre lesquels viennent s'insérer les atomes de lithium et les groupements borate. Ces feuillets parallèles au plan de base (001) de la maille hexagonale sont similaires aux feuillets observés au sein des oxydes de terre rare  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ -A [1.2/7]. Les distances O-La vont de 2,425 à 2,451 Å, valeurs nettement plus faibles que la somme des rayons ioniques, 2,54 Å pour La en coordinence huit [1.1/12].

## 1.3.5.4. Bilan.

L'existence d'un réseau de tétraèdres  $\text{OLn}_4$  liés par des arêtes a été remarquée par P. Caro [1.2/10] pour les trois variétés allotropiques des oxydes de terre rare  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (hexagonale-A, monoclinique-B, cubique-C) ainsi que dans les composés  $\text{Ln}_7\text{O}_{12}$ . Les structures des variétés A et B des oxydes  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  peuvent être décrites comme constituées de feuillets de tétraèdres  $\text{OLn}_4$  séparés par des anions  $\text{O}^{2-}$ . De tels feuillets sont présents également dans les oxyhalogénures  $\text{LnOX}$  et des composés comportant un groupement anionique oxygéné : oxysulfates  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  [1.3/12], oxycarbonates  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  [1.2/4]. L'halogène ou le groupement anionique s'insèrent entre les feuillets. Deux types d'agencement des tétraèdres  $\text{OLn}_4$  existent :

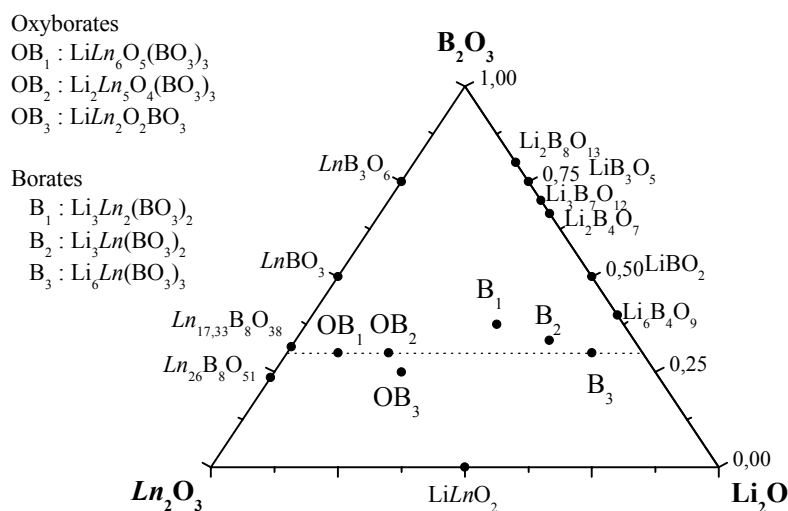
- des feuillets  $\text{Ln-O-O-Ln}$  correspondant à une tranche d'un réseau de type fluorine perpendiculaire à l'axe d'ordre 3,
- des feuillets  $\text{Ln-O-Ln}$  correspondant à une tranche du réseau fluorine perpendiculaire à l'axe d'ordre 4.

Dans les trois types d'oxyborates de lithium et de terres rares, les structures peuvent également être décrites sur la base d'un réseau de tétraèdres  $\text{OLn}_4$ , au sein duquel s'insèrent les ions  $\text{Li}^+$  et les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ . Comme dans la variété C des oxydes  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , les tétraèdres  $\text{OLn}_4$  forment, dans les phases  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , un réseau tridimensionnel dérivant de celui de la fluorine. Dans les phases  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  l'assemblage est bidimensionnel. Les feuillets des oxyborates  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  sont du type  $\text{Ln-O-O-Ln}$  de symétrie d'ordre 3 qui caractérise la variété A des oxydes  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

On distingue donc deux types de liaisons terre rare-oxygène au sein de ces oxyborates: les liaisons pour lesquelles l'atome d'oxygène n'est lié qu'à des ions terre rare et les liaisons pour lesquelles l'atome d'oxygène participe à la fois aux environnements de la terre rare, du lithium et du bore. Ceci se répercute sur la longueur des liaisons Ln-O, plus courtes dans le premier cas et nettement inférieures à la somme des rayons ioniques, indiquant un fort degré de covalence. Ceci a une conséquence directe sur les propriétés de luminescence des ions terres rares utilisés comme ions activateurs au sein de ces différentes matrices comme le démontrera la seconde partie de ce travail.

### 1.3.6. Remarque.

En considérant les diagrammes ternaires, on s'aperçoit que trois des six phases ternaires s'alignent le long d'un segment de droite correspondant à la composition  $Li_{6-x}Ln_{x+1}O_x(BO_3)_3$ : le borate  $Li_6Ln(BO_3)_3$  ( $Ln = Nd-Yb, Y$ ) ( $x=0$ ) et les deux oxyborates  $Li_2Ln_5O_4(BO_3)_3$  ( $Ln = Yb, Lu$ ) ( $x=4$ ) et  $LiLn_6O_5(BO_3)_3$  ( $Ln = Pr-Tm$ ) ( $x=5$ ).



(Fig.1.4/1) Phases des diagrammes ternaires  $Li_2O-B_2O_3-Ln_2O_3$ .

L'intersection de cette droite avec le côté du triangle représentant le diagramme binaire  $Ln_2O_3-B_2O_3$  correspondrait à la composition limite " $Ln_7O_6(BO_3)_3$ " ( $x=6$ ). Elle est très proche du point représentatif de la formulation attribuée aux oxyborates d'yttrium et de gadolinium  $Ln_{17,33}B_8O_{38}$  ( $Ln = Gd, Y$ ) ( $= Li_{6-x}Ln_{x+1}O_x(BO_3)_3$  ( $x=6$ )). Cette formule complexe ayant été déterminée à partir d'une étude structurale par diffraction X sur poudre, une étude sur monocristal est actuellement en cours à l'institut pour vérifier sa validité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES  
PARTIE I - ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES

## [1.1/...]

- [1.1/1] G.K. Abdullæv, K.S. Mamedov, P.F. Rza-Zade, S.A. Guseinova et G.G. Dzhafarov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 22(12) (1977) 1765.
- [1.1/2] G.K. Abdullæv et K.S. Mamedov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 22(2) (1977) 220.
- [1.1/3] J. Mascetti, C. Fouassier et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 50 (1983) 204.
- [1.1/4] M. Kbalá, A. Levasseur, C. Fouassier et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 6 (1982) 191.
- [1.1/5] G.K. Abdullaev et K.S. Mamedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 22 (1977) 389.
- [1.1/6] G.K. Abdullaev et K.S. Mamedov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 22 (1977) 271.
- [1.1/7] N.A. Akhmedova, S.A. Guseinova, N.M. Mustafaev et M.I. Zargarova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 37 (1992) 696.
- [1.1/8] V. Jubera, P. Gravereau et J.P. Chaminade, *Solid State Sci.*, 3(4) (2001) 469.
- [1.1/9] G.M. Sheldrick, "SHELXS86 : a program for the solution of the crystal structures ", University of Göttingen (1986).
- [1.1/10] G.M. Sheldrick, "SHELXL93 : a program for crystal structure refinement ", University of Göttingen. (1993).
- [1.1/11] J. Mascetti, M. Vlasse et C. Fouassier, *J. Solid State Chem.*, 39 (1981) 288.
- [1.1/12] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.

## [1.2/...]

- [1.2/1] J.P. Chaminade, P. Gravereau, V. Jubera et C. Fouassier, *J. Solid State Chem.*, 146 (1999) 146.
- [1.2/2] J. Rodriguez-Carvajal, "Fullprof: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis", in collected abstract of powder diffraction meeting, Toulouse, France, 127 (1990).
- [1.2/3] V. Jubera, P. Gravereau, J.P. Chaminade et C. Fouassier, *J. Solid State Chem.*, 156 (2001) 161.
- [1.2/4] J.P. Attfield et G. Férey, *J. Solid State Chem.*, 82 (1989) 132.
- [1.2/5] R.P. Turcotte, J.O. Sawyer et L. Eyring, *Inorg. Chem.*, 8(2) (1969) 238.
- [1.2/6] A.N. Christensen, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 2440.



- [1.2/7] O. Greis, *J. Solid State Chem.*, 34 (1980) 39.
- [1.2/8] I. Kutlu et G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625 (1999) 402.
- [1.2/9] A. Olafsen et H. Fjellvåg, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 2697.
- [1.2/10] P.E. Caro, *J. Less-Common Met.*, I6 (1968) 367.
- [1.2/11] K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", 5<sup>th</sup> ed., PartA, J. Wiley (New York), (1997) 182.
- [1.2/12] Y. Ishii, T. Nagasaki, N. Igawa, H. Watanabe et H. Ohno, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74(9) (1991) 2324.
- [1.2/13] A. Olafsen et H. Fjellvåg, VIIth European Congress on Solid State Chemistry, 2 (1999) P227.
- [1.3/...]
- [1.3/1] M.J. Knitel, Thèse "New inorganic scintillators and storage phosphors for detection of thermal neutrons", Delf University (1998).
- [1.3/2] G. Blasse et B.C. Grabmaier, "Luminescent materials", Springer-Verlag (Berlin) (1994).
- [1.3/3] G. Blasse, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1465.
- [1.3/4] C.W.E. van Eijk, J. Andriessen, P. Dorenbos et R. Visser, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 348 (1994) 546.
- [1.3/5] J.H. Lin, M.Z. Su, K. Wurst et E. Schweda, *J. Solid State Chem.*, 126 (1996) 287.
- [1.3/6] J.H. Lin, S. Zhou, L.Q. Yang, G.Q. Yao et M.Z.Su, *J. Solid State Chem.*, 134 (1997) 158.
- [1.3/7] I.D. Brown et D. Altermatt, *Acta Cryst.*, B41 (1985) 244.
- [1.3/8] N.E. Brese et M. O'Keeffe, *Acta Cryst.*, B47 (1991) 192.
- [1.3/9] G.K. Abdullæv, G.G. Dzhafarov et K.S. Mamedov, *Azerb. Khim. Zh.*, 1976 (1976) 117.
- [1.3/10] Von R. Böhlhoff, H.U. Bambauer et W. Hoffmann, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys.*, 133 (1971) 386.
- [1.3/11] P. Becker, *Adv. Mater (Weinheim, Ger)*, 10 (1998) 979.
- [1.3/12] S. Zhukov, A. Yatsenko, V. Chernyshev, V. Trunov, E. Tserkovnaya, O. Antson, J. Hölsa, P. Baulés et H. Schenk, *Mater. Res. Bull.*, 32(1) (1997) 43.

## 2. ETUDE DE LA LUMINESCENCE DES IONS LANTHANIDES DANS LES BORATES ET OXYBORATES DE LITHIUM ET DE TERRE RARE.

### 2.G. GENERALITES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

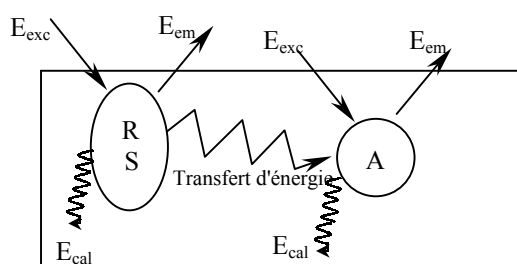
#### 2.G.1. La luminescence - Généralités [2.G/1, I1].

##### 2.G.1.1. Introduction.

La luminescence regroupe l'ensemble des émissions de lumière résultant de l'excitation d'un matériau. Elle peut être provoquée par différentes sources d'énergie : on parle ainsi de **photoluminescence** dans le cas d'une excitation par des radiations électromagnétiques, de **cathodo-luminescence** pour une excitation par un faisceau d'électrons.

L'énergie du rayonnement d'excitation est cédée à un ion activateur qui passe alors à un état d'énergie supérieure. L'ion retourne à l'état fondamental suivant des processus radiatifs et/ou non radiatifs. Dans les premiers, il y a conversion de l'énergie d'excitation en rayonnement lumineux (émission de photons), dans les seconds, transformation sous forme de chaleur par génération de vibrations de réseau (émission de phonons). L'ion activateur (A) peut être excité directement, par l'intermédiaire du réseau-hôte (R) ou d'un sensibilisateur (S) (schéma ci-dessous).

Processus de transfert d'énergie à un ion activateur.



A : ion activateur,  
 R : réseau-hôte,  
 S : ion sensibilisateur,  
 $E_{exc}$  : énergie d'excitation,  
 $E_{em}$  : énergie d'émission,  
 $E_{cal}$  : énergie dissipée sous forme de chaleur.

La probabilité de luminescence est gouvernée par la compétition entre les processus de désexcitation radiatifs et non radiatifs de l'ion activateur. Si celui-ci est excité par l'intermédiaire d'un ion sensibilisateur, elle dépend en outre de la compétition entre le transfert d'énergie et les processus de désexcitation radiatifs et non radiatifs du sensibilisateur.

La photoluminescence repose sur deux principaux phénomènes physiques : l'**absorption** et la **désexcitation**, cette dernière s'effectuant par des processus radiatifs et non radiatifs.

## ●L'ABSORPTION.

Toute émission de radiation lumineuse nécessite préalablement l'absorption d'une énergie. Les phénomènes d'absorption et d'excitation du composé solide sont étudiés à l'aide des spectres d'absorption et d'excitation. Le **spectre d'absorption** représente l'énergie totale absorbée par le composé c'est-à-dire, la somme des énergies à l'origine des transitions radiatives et non radiatives. Le **spectre d'excitation** figure la partie de l'énergie absorbée qui conduit à une luminescence à une (ou des) longueur(s) d'onde donnée(s).

Un spectre d'absorption ou d'excitation est formé de raies et/ou de bandes. Aux très courtes longueurs d'onde, une large bande peut correspondre aux transitions bande de valence→bande de conduction de la matrice. Lorsque l'ion luminescent possède un caractère oxydant, une seconde bande dite **bande de transfert de charge** (B.T.C.) représente l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'un ligand sur le centre activateur. Apparaissent ensuite, des bandes ou des raies d'absorption plus ou moins larges liées aux niveaux d'énergie du centre activateur lui-même. La forme de ces bandes dépend de la nature du cation et de sa structure électronique.

## ●LES PROCESSUS DE DESEXCITATION.

L'absorption permet la transition de l'état fondamental du centre activateur vers un état excité. L'ion se trouve alors dans une position d'équilibre instable et retourne, à la suite de différents processus, vers le niveau fondamental en cédant son énergie au milieu environnant.

Lorsque la transition a lieu entre des orbitales de nature différente, il se produit une modification de la liaison. Il en résulte une relaxation de l'état excité par un processus non radiatif de cession d'énergie d'un niveau vibrationnel à un autre. Elle s'effectue dans un temps très court ( $10^{-13}$ s) comparativement à la durée de vie radiative de l'état excité qui peut varier de  $10^{-8}$ - $10^{-7}$ s pour des transitions permises, à  $10^{-3}$ - $10^{-2}$ s pour des transitions interdites par les règles de sélection. La transition est radiative si l'écart entre le niveau excité et le niveau inférieur est suffisamment important pour que les processus de désexcitation non radiatifs (processus multiphonons) n'entrent pas en compétition avec les processus radiatifs. La probabilité de désexcitation radiative décroît lorsque la température augmente (extinction thermique). Ce phénomène s'interprète à l'aide des diagrammes de configuration (§2.2).

Dans le cas des transitions entre les orbitales 4f des ions lanthanides, la modification de la liaison est négligeable. De manière générale, la probabilité de transition non radiative (processus multiphonon) est faible vis-à-vis de la probabilité de transition radiative lorsque

l'écart d'énergie entre les deux niveaux est au moins égal à cinq fois l'énergie des phonons de plus forte fréquence [2.G/2].

### 2.G.1.2. Transitions électroniques.

#### *α) Règles de sélection.*

La radiation émise au cours de la transition d'un électron d'un état quantique à un autre correspond à une oscillation du champ électromagnétique dans l'espace entourant l'atome. La nature de cette oscillation peut être caractérisée en considérant le champ oscillant comme un dipôle électrique ou magnétique oscillant. Les phénomènes dipolaires sont prédominants dans le domaine optique au voisinage du visible. Ils concernent les phénomènes d'interaction entre une longueur d'onde  $\lambda$  et des entités de taille voisine de l'angström. Ces interactions font intervenir le champ électrique et le champ magnétique. L'hamiltonien  $H$  qui décrit ce type d'interactions s'écrit en termes d'interactions dipôle-dipôle, dipôle-quadripôle et quadripôle-quadripôle :

$$H \propto K \left( \frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda^4} + \frac{1}{\lambda^6} + \dots \right)$$

En optique, seules importent les interactions dipôle-dipôle. La constante  $K$  contient un terme isotrope et un terme anisotrope, ce qui nous amène à considérer un opérateur isotrope  $\mu_{DM}$  appelé opérateur dipolaire magnétique et un opérateur anisotrope  $\mu_{DE}$  appelé opérateur

dipolaire électrique :

$$\mu_{DM} \text{ tel que } \mu_{DM} \propto \frac{-e}{2mc} (l + 2s)$$

$$\mu_{DE} \text{ tel que } \mu_{DE} \propto -er$$

où  $e$  est la charge élémentaire de l'électron et  $m$ , sa masse,

$(l+2s)$  est le module résultant des moments cinétiques orbital  $\vec{l}$  et de spin  $\vec{s}$ .

L'électron est caractérisé par les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$ .

L'intensité de la bande d'absorption correspondant au passage d'un électron d'un état initial  $i$  à un état final  $f$  est proportionnelle à l'intégrale de recouvrement  $\Psi$  des fonctions d'onde associées à chacun de ces états  $\psi_i$  et  $\psi_f$ . Ces dernières s'expriment comme le produit d'une fonction d'onde radiale  $R_{nl}(r)$  par une fonction d'onde angulaire  $\phi_l(\varphi, \theta)$  et une fonction d'onde de spin  $\sigma(s)$ .

$$\psi_i = R_{n_i l_i}(r)\phi_{l_i}(\varphi, \theta)\sigma_i(s) \text{ et } \psi_f = R_{n_f l_f}(r)\phi_{l_f}(\varphi, \theta)\sigma_f(s)$$

$$\Psi = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau \text{ avec } \mu = \mu_{DM} + \mu_{DE}$$

La non nullité de l'intégrale de recouvrement  $\Psi$  dépend uniquement du produit des fonctions d'onde angulaire et de spin :

$$\Psi \propto \int \phi_{l_f}^{m_f*}(\varphi, \theta) \mu \phi_{l_i}^{m_i}(\varphi, \theta) d\Omega \times \sigma_f^*(s) \cdot \sigma_i(s)$$

(la fonction d'onde de spin est indépendante des coordonnées spatiales et angulaires)

- Les fonctions d'onde de spin étant orthogonales, le produit  $\Psi$  est non nul si  $i$  est égal à  $f$  c'est-à-dire si la transition électronique s'effectue entre deux états de même spin ( $\Delta s=0$ ).

-  $\mu_{DM}$  est un opérateur pair ; les fonctions d'onde  $\phi_i$  et  $\phi_f$  doivent être de même parité pour qu'une transition de type dipolaire magnétique soit permise ( $\Delta l=2n$ ).

-  $\mu_{DE}$  est un opérateur impair ; les fonctions d'onde  $\phi_i$  et  $\phi_f$  doivent être de parité opposée pour observer une transition de type dipolaire électrique ( $\Delta l=2n+1$ ).

Ces règles de sélection sont résumées dans le tableau ci-dessous.

	Transitions dipolaires magnétiques	Transitions dipolaires électriques
Parité de l'opérateur	$\mu_{DM}$ pair	$\mu_{DE}$ impair
Règles sur le nombre quantique de spin, s	$\Delta s=0$	$\Delta s=0$
Règles sur le nombre quantique orbital, l	$\Delta l=0, \pm 2, \pm 4 \dots$	$\Delta l=\pm 1, \pm 3 \dots$

Dans le cas des ions lanthanides, le couplage spin-orbite est prononcé. Pour des transitions entre niveaux  $^{2S+1}L_J$ , les calculs de Judd et Ofelt conduisent aux règles de sélection suivantes [2.G./3, 4] :

	Transitions dipolaires magnétiques	Transitions dipolaires électriques
Règles sur le nombre quantique orbital, l	$\Delta l=0, \pm 2, \pm 4 \dots$	$\Delta l=\pm 1, \pm 3 \dots$
Règles sur le moment angulaire de spin, S	$\Delta S=0$	$\Delta S=0$
Règles sur le moment angulaire orbital, L	$\Delta L=0$	$\Delta L \leq 2l$
Règles sur le moment angulaire total, J	$\Delta J=0, \pm 1$ avec la transition $J=0 \rightarrow J'=0$ interdite	$\Delta J \leq 2l$ avec si $J=0$ $\Delta J = \pm 2, \pm 4 \dots$

Le couplage spin-orbite mélangeant les termes ayant même valeur de  $J$ , les règles relatives à  $\Delta S$  et  $\Delta L$  ne sont que partiellement respectées. Les transitions dipolaires magnétiques sont en général beaucoup plus faibles que les transitions dipolaires électriques.

*$\beta$ ) Nature des transitions électroniques des ions lanthanides mises en jeu dans le processus de luminescence.*

•LES TRANSITIONS 4f-4f.

Les terres rares utilisées comme ions activateurs au sein de diverses matrices possèdent des configurations électroniques de type  $4f^n$  c'est-à-dire des orbitales partiellement remplies par les électrons. Cette sous-couche interne est écrantée du champ cristallin par les couches  $5s^2$ ,  $5p^6$ . Les transitions optiques de ces ions correspondent à des réorganisations des  $n$  électrons dans les sous-couches 4f ; elles s'effectuent entre les différents niveaux énergétiques  $^{2S+1}L_J$  qui, sous l'influence du champ cristallin, peuvent éclater en différentes composantes Stark. La symétrie du site de l'ion terre rare peut agir sur les probabilités de transitions en permettant une levée partielle des interdictions des règles de sélection. Les transitions dipolaires électriques sont normalement interdites par la règle de parité : la parité de l'état final doit changer après absorption ou émission d'un photon due à des oscillations de dipôles électriques. En l'absence d'un centre de symétrie, un mélange des orbitales de parité opposée à celles des orbitales 4f permet l'existence de ces transitions. Leur probabilité est cependant très faible : environ  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  fois celle des transitions permises. Il en résulte en conséquence de faibles propriétés d'absorption et des déclin de luminescence relativement lents. Les durées de vie de l'état excité sont de quelques dizaines de microsecondes à quelques millisecondes. Les transitions ayant lieu entre des niveaux internes à l'atome, elles se présentent sous forme de raies très étroites, caractéristique favorable pour l'obtention d'une couleur saturée proche de la monochromaticité.

La couleur rouge ( $\sim 610\text{nm}$ ) est, par exemple, obtenue grâce aux transitions dipolaires électriques  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  de l'euprimum trivalent [2.G/5]. Ce type de désexcitation radiative est favorisé au sein de matrices présentant des environnements très fortement distordus autour de la terre rare.

Le thulium trivalent est connu pour son utilisation au sein de matériaux à effet laser dans l'infrarouge autour de  $2\mu\text{m}$  [2.G/6, 7]. Cette terre rare présente également un intérêt du

fait qu'elle possède des transitions 4f-4f ( $^1D_2$ - $^3F_4$ ) situées à 453nm dans le bleu. Dans les dispositifs photoluminescents (lampes, panneaux à plasma) cette couleur est actuellement obtenue à partir de l'émission 5d-4f de l'euporium divalent stabilisé au sein de l'alumininate  $BaMgAl_{10}O_{17}$  (BAM); cependant ce luminophore présente certains inconvénients, en particulier un manque de stabilité chimique sous irradiation.

Le terbium trivalent produit une émission issue du niveau  $^5D_4$  de couleur vert-jaune qui doit être filtrée pour obtenir un vert satisfaisant pour la visualisation (~550nm).

- LES TRANSITIONS 4f-5d.

L'irradiation par des photons U.V. ou V.U.V. (140-190nm) de composés contenant des ions terre rare, induit aussi des absorptions dues à des transitions électroniques entre les états  $4f^n$  et les états 5d (configuration  $4f^{n-1}5d$ ). Ces transitions ont lieu entre deux états de parités opposées et sont donc permises par les règles de sélection. Les bandes d'absorption observées sont alors larges et intenses. De plus, en raison de la situation externe des orbitales 5d, ces bandes ont une position énergétique très sensible au champ cristallin. Ceci peut entraîner de forts déplacements des bandes d'émission pour une même terre rare substituée au sein de différentes matrices.

Les niveaux 5d sont, pour de nombreux ions terre rare, dépeuplés par des transitions non radiatives vers les états excités de la configuration  $4f^n$  (cas de  $Tb^{3+}$ ). L'ion  $Ce^{3+}$  de configuration électronique  $4f^1$  présente en revanche une émission de type 5d-4f puisqu'il est dépourvu de niveaux 4f dans l'ultraviolet et le visible.

Les transitions permises de type 5d-4f présentent un grand intérêt pour la détection des rayonnements ionisants ( $X$ ,  $\gamma$ ) ou des particules car elles sont associées à des durées de vie très courtes (quelques dizaines de nanosecondes). L'ion  $Ce^{3+}$  est utilisé dans divers matériaux scintillateurs. Ceux-ci convertissent efficacement un rayonnement ionisant en radiations lumineuses détectables par un photomultiplicateur ou une photodiode. Le principe du mode de conversion est le suivant : l'énergie des radiations incidentes est convertie en un grand nombre de paires électron-trou. L'énergie de recombinaison de ces paires est transférée à l'ion luminescent. Le rendement de cette étape peut être élevé. La probabilité de désexcitation radiative de l'ion luminescent doit être le plus proche possible de 1. Cependant, l'énergie émise est habituellement beaucoup plus faible que l'énergie des paires électron-trou ce qui abaisse la valeur du rendement énergétique.

Substitué au sein de composés de forte densité (riches en terres rares), l'ion cérium trivalent dont la durée de vie de l'émission varie de 20 à 30ns semble être le candidat le plus approprié pour ce type de matériaux. Les cristaux actuellement employés sont, par exemple,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$  etc.

• TRANSITIONS DE TRANSFERT DE CHARGE.

La première observation d'un tel phénomène fut faite par C.K. Jørgensen sur les spectres d'absorption des ions  $\text{Sm}^{3+}$  ( $4f^5$ ),  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ),  $\text{Tm}^{3+}$  ( $4f^{12}$ ) et  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) dans des solutions de bromures [2.G/8]. G. Blasse mît en évidence l'existence de transitions identiques dans les oxydes [2.G/9].

L'énergie de transfert d'un électron d'un ligand proche à l'ion terre rare est liée à l'affinité électronique de l'ion terre rare. L'affinité électronique dépend du degré d'occupation des orbitales 4f. Elle suit la variation du potentiel redox +II/+III le long de la série des lanthanides en accord avec l'énergie de stabilisation de l'état +II. Cette tendance à la réduction est prononcée pour l'euporium trivalent de configuration électronique  $4f^6$  qui, en capturant un électron, adopte la configuration stable à demi-remplie  $4f^7$ . Par conséquent, la bande d'absorption de transfert de charge à partir de différents ligands, spécialement l'oxygène, vers l'euporium trivalent apparaît généralement à relativement basse énergie. Les conclusions sont identiques pour l'ytterbium trivalent avec la configuration  $4f^{13}$ .

En plus de l'affinité électronique de l'ion métallique, l'énergie de transfert de charge dépend fortement de l'électronégativité du ligand. Les fluorures par exemple présentent cette transition à plus forte énergie que pour les oxydes ou les sulfures.

Pour un même ligand, l'énergie de transfert de charge s'abaisse avec la taille de l'ion substitué [2.G/9] et dépend également du nombre de coordination qui détermine la distance du ligand à l'ion métallique [2.G/10]. G. Blasse annonça que plus la coordinence augmentait et plus l'état de transfert de charge (E.T.C.) se déplaçait vers les basses énergies [2.G/11]. Dans les oxydes, la position de l'E.T.C. de phases possédant des polyèdres de coordination six est plus ou moins fixe. La raison avancée par H.E. Hoefdraad [2.G/10] est que les transitions observées sont issues d'orbitales qui ne peuvent se mélanger avec les états 5d du cation. En revanche, les environnements plus larges (coordinence huit, neuf) présentent des variations proportionnelles aux distances europorium-oxygène (Tableau 2.G/I).



Tableau 2.G/I. Positions de bandes de transfert de charge de composés activés à l'euprium trivalent.

Composés	Coordinance	Position de l'E.T.C. (cm <sup>-1</sup> )	Composés	Coordinance	Position de l'E.T.C. (cm <sup>-1</sup> )
ScBO <sub>3</sub>	6	43100	YPO <sub>4</sub>	8	45000
LiYO <sub>2</sub>	6	42000	YBO <sub>3</sub>	8	42700
LiGdO <sub>2</sub>	6	41300	GdBO <sub>3</sub>	8	42500
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	41700	GdPO <sub>4</sub>	9	41700
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	41100	LaPO <sub>4</sub>	9	37000
ScPO <sub>4</sub>	8	48000	LaBO <sub>3</sub>	9	37000

### 2.G.1.3. Les rendements quantiques de luminescence.

La caractérisation de l'efficacité d'un luminophore se fait à l'aide des mesures de rendements quantiques de luminescence. Deux types de rendement quantique de luminescence sont définis: le **rendement quantique interne** qui est le rapport du nombre de photons émis par le composé sur le nombre de photons absorbés et le **rendement quantique externe** qui est le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons incidents. Le rendement quantique interne est en fait le rapport du rendement quantique externe sur l'**absorption** du composé.

Mesurer un rendement de luminescence absolu est très délicat : il faut connaître parfaitement le flux incident de la source, sa répartition spatiale, la géométrie de collection des photons de luminescence (sphère d'intégration) et la réponse en fonction de la longueur d'onde de l'appareillage de mesures (transmission du réseau, réponse spectrale des détecteurs). Des articles de Bril parus en 1961 et 1964 [2.G/12, 13] indiquent les valeurs de rendement de luminescence absolu pour un certain nombre de composés du "National Bureau of Standard" (N.B.S.). Ces échantillons ont servi de références pour déterminer les rendements des produits préparés au cours de cette étude.

A l'heure actuelle, des améliorations considérables ont été réalisées sur l'efficacité des luminophores.

Les rendements quantiques externes de luminescence dépendent de la probabilité d'absorption du rayonnement incident et de la probabilité de désexcitation radiative de l'ion luminescent. Un rendement élevé nécessite donc que la bande d'absorption à la longueur d'onde d'excitation corresponde à une transition permise. Le rendement augmente dans un premier temps avec le taux d'ions activateurs en raison de l'accroissement de l'absorption pour

atteindre une valeur au-delà de laquelle il tend à diminuer. Cette valeur seuil est appelée concentration critique et dépend à la fois de la nature du réseau-hôte (distance minimale entre deux ions activateurs, nombre de proche voisins) et de la terre rare et plus précisément, de l'écart entre ses différents niveaux électroniques. Le phénomène d'extinction par concentration est causé par un transfert de l'énergie d'excitation d'un centre activateur à un autre. Le transfert d'énergie peut être radiatif ou non radiatif. Dans les deux cas, la probabilité du transfert dépend du recouvrement spectral entre l'émission et l'absorption. S'il n'existe pas de niveaux intermédiaires entre le niveau excité et le niveau (ou le multiplet) fondamental, l'extinction par concentration est due à une succession de transferts d'énergie jusqu'à un défaut où l'énergie d'excitation est dissipée par des processus non radiatifs. C'est le cas de l'émission 5d-4f de  $Ce^{3+}$  et  $^5D_0 - ^7F_J$  de  $Eu^{3+}$ . S'il existe des niveaux intermédiaires, un transfert partiel de l'énergie d'un ion dans l'état excité à un ion à l'état fondamental peut avoir lieu si l'énergie d'une raie d'émission coïncide ou est proche de celle d'une raie d'absorption (l'écart d'énergie est comblé par l'absorption ou l'émission de phonons). Ce processus porte le nom de relaxation croisée. C'est le cas des émissions 4f-4f de  $Tm^{3+}$  dans le visible.

Si la densité de défauts est faible, le rendement interne est constant tant que l'extinction par concentration n'a pas débuté. Le rendement interne dépend d'une part de la probabilité de dépeuplement du niveau émetteur à partir de l'état dans lequel l'atome a été porté par le rayonnement d'excitation et d'autre part de la probabilité de désexcitation radiative. Le premier point peut être illustré par l'excitation de l'ion  $Eu^{3+}$  à partir de l'état de transfert de charge. Le rendement dépend fortement de la nature du réseau-hôte. Le rendement est d'autant plus élevé que la B.T.C. se trouve à courtes longueurs d'onde. Ainsi des valeurs de 80, 40 et 10% sont obtenues avec les matrices  $Y_3Ga_5O_{12}$ ,  $BaGd_2O_4$  et  $LaAlO_3$  dans lesquelles le maximum de la B.T.C. se trouve respectivement à 235, 250, 310nm [2.G/9]. Comme expliqué plus en détails au paragraphe 2.3, une position élevée de l'état de transfert de charge est nécessaire pour éviter des transitions non radiatives vers le multiplet fondamental  $^7F_J$ .

## **2.G.2. Techniques expérimentales.**

### 2.G.2.1. Types d'appareillages employés pour les mesures optiques.

Les mesures de luminescence ont été effectuées au moyen d'un spectrofluorimètre de type SPEX Fluorolog-2 modèle FL 212 piloté au moyen du programme DM3000. La source d'irradiation est une lampe au xénon, qui permet des excitations de 200 à 800nm. Notons, toutefois, que le flux de la lampe est très faible aux courtes longueurs d'onde. Les spectres d'excitation, qui correspondent au nombre de photons absorbés et donnant lieu à une émission radiative pour une longueur d'onde d'émission fixée, ne sont pertinents qu'au-delà de 230nm.

Le spectrofluorimètre est composé de deux monochromateurs situés de part et d'autre de l'échantillon. Le monochromateur situé en amont de l'échantillon permet de sélectionner une longueur d'onde d'excitation. L'émission provenant du composé irradié est filtrée par le monochromateur situé en aval de l'échantillon. Le signal détecté est amplifié par un photomultiplicateur.

Les spectres d'acquisitions bruts d'émission sont corrigés par une fonction qui tient compte de la variation de transmission du monochromateur et de la réponse du photomultiplicateur. Les spectres d'excitation sont corrigés par une courbe fonction du flux de la lampe et de la transmission du premier monochromateur. Cette courbe est obtenue en envoyant une fraction du rayonnement incident sur un échantillon de rhodamine utilisé comme référence. Cet échantillon reçoit 5% du signal de la lampe.

Les spectres de réflexion diffuse ont été enregistrés par rotation synchrone des monochromateurs d'émission et d'excitation, ce qui permet d'éliminer le rayonnement de fluorescence. La réflexion a été déterminée par comparaison avec celle d'un échantillon de MgO mesurée dans les mêmes conditions. Les spectres n'ont pas été corrigés pour l'absorption de ce composé, de l'ordre de 3% dans le visible [2.G/12, 13].

Dans l'infrarouge, les mesures effectuées ont été réalisées sur un spectrofluorimètre de type Edinburgh modèle FL900CDT (monochromateur M30) utilisant un détecteur germanium (AD 403L).

Les durées de vie des états excités supérieures à quelques centaines de microsecondes ont été calculées à partir de données collectées au moyen d'un phosphorimètre de type SPEX Fluorolog-2 modèle 1934D utilisant une lampe xénon pulsée.

Les temps de déclin plus courts ont été calculés à partir d'acquisitions faites sur le spectromètre de type Edinburgh modèle FL900CDT fonctionnant avec une lampe à hydrogène.

### 2.G.2.2 Méthodes de préparation.

L'étude des propriétés optiques nécessite des produits de grande homogénéité de façon à obtenir des résultats parfaitement reproductibles pour un taux d'ions activateurs fixé, d'une préparation à l'autre.

Des quantités stœchiométriques des produits de départ ont été dissoutes, pour chacun des composés étudiés, dans l'acide nitrique de façon à assurer une distribution homogène des ions activateurs ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ ) dans le mélange de départ ce que ne permet pas un simple broyage mécanique. Le résidu solide obtenu après évaporation de la solution a ensuite été porté pendant 3h à  $450^\circ\text{C}$  puis à  $700^\circ\text{C}$  jusqu'à disparition totale de toutes traces de vapeurs nitreuses. Les températures finales des préparations sont indiquées dans la Partie I.

Les produits de réaction ont systématiquement été contrôlés par diffraction des rayons X.

Les méthodes de préparation des borates  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  étant délicates, il n'a pas été possible de réaliser des produits suffisamment purs pour qu'une étude des propriétés de luminescence puisse être réalisée. En effet, les préparations contenaient systématiquement des traces des borates  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LnBO}_3$ .

Suivant l'usage nous représenterons les compositions étudiées par la formule de la matrice, suivie de la nature de l'ion luminescent accompagné du taux de substitution à l'ion terre rare de la matrice en moles.



## 2.1. LUMINESCENCE DE LA PHASE $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

### 2.1.1. Travaux antérieurs.

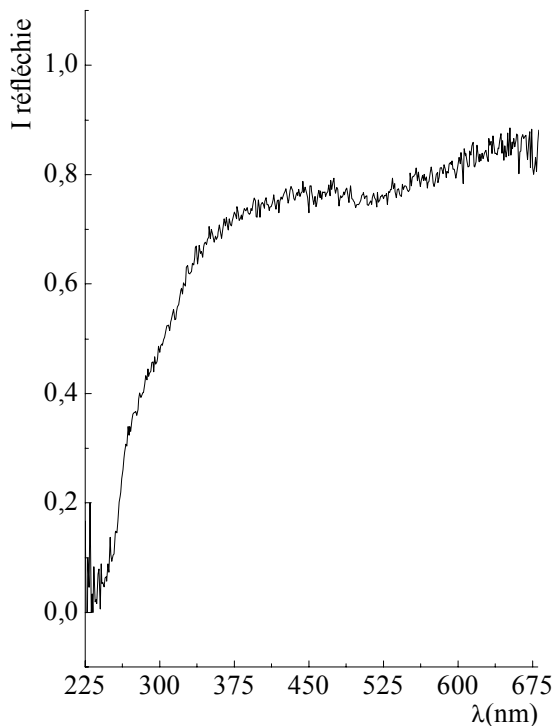
Les groupements oxygénés d'ions  $d^0$  présentent une luminescence résultant du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire formée principalement par les orbitales 2p de l'oxygène sur une orbitale moléculaire à caractère cationique. C'est le cas notamment des groupements titanate, vanadate, molybdate, tungstate [2.1/1]. La réorganisation de la liaison induit un fort décalage de Stokes (écart énergétique entre le maximum du spectre d'excitation et d'émission) et par conséquent une grande largeur de bande. L.H. Brixner et G. Blasse ont également attribué la luminescence des oxydes  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  à ce type de transitions [2.1/2]. Dans le cas des composés du lanthane, une émission a été observée pour le phosphate  $\text{LaPO}_4$  pour une excitation dans le réseau (au-dessous de 160nm) à basse température [2.1/3, 4]. Récemment, L. van Pieterse et al. ont également mentionné l'existence d'une luminescence pour les composés oxygénés  $\text{LiLaO}_2$  et  $\text{LaAlO}_3$  [2.1/4] ; il n'est pas précisé si cette émission a été obtenue pour une excitation dans le réseau ou dans des bandes dues à des défauts et situées à plus grandes longueurs d'onde.

### 2.1.2. Le composé $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

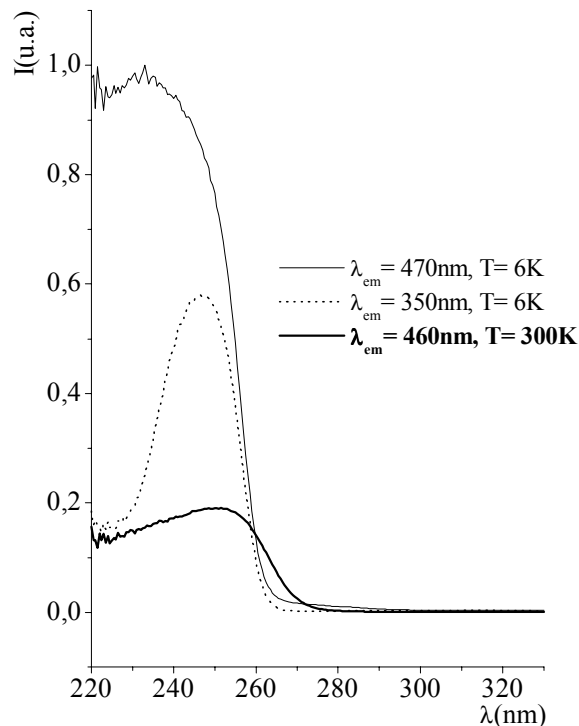
La phase  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  présente un seuil d'absorption (défini comme la longueur d'onde à partir de laquelle l'absorption est maximale) à 250nm à température ambiante (spectre de réflexion diffuse, Fig.2.1a.). Cette bande correspond certainement à des transitions entre l'oxygène et le lanthane. Dans l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , comme dans les borates  $\text{LiBO}_2$  et  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ , nous n'observons en effet aucun accroissement de l'absorption jusqu'à 210nm (limite du domaine de longueurs d'onde accessibles avec l'équipement utilisé). Il en est de même pour l'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  et le borate  $\text{LaBO}_3$ . En revanche, l'oxyborate  $\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$  (" $\text{La}_3\text{BO}_6$ ") est caractérisé par un seuil d'absorption à 220nm. Une faible énergie du seuil d'absorption semble donc une caractéristique des oxyborates de lanthane. L'oxyborate de lithium et de lanthane, présente pour une excitation à 245nm, une luminescence qui consiste

en une large bande (largeur à mi-hauteur :  $150\text{nm}$  ( $6900\text{cm}^{-1}$ )) dont le maximum, à  $300\text{K}$ , se situe dans le bleu à  $460\text{nm}$  (Fig.2.1d).

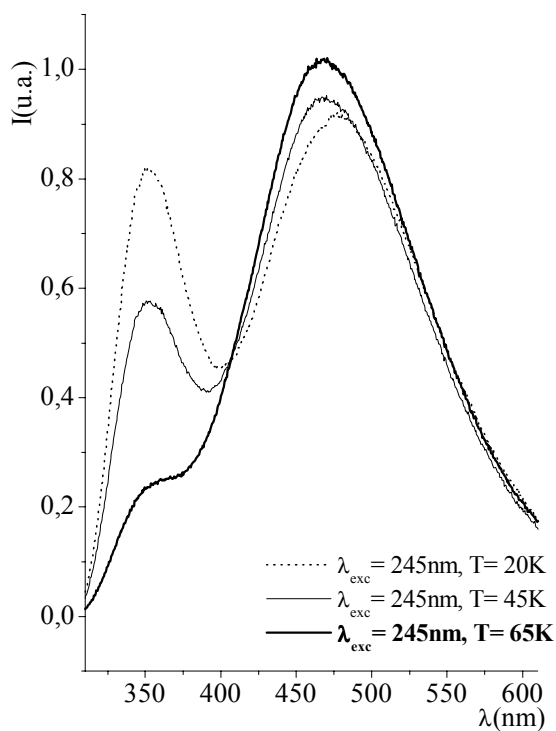
**a.** Spectre de réflexion diffuse de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .



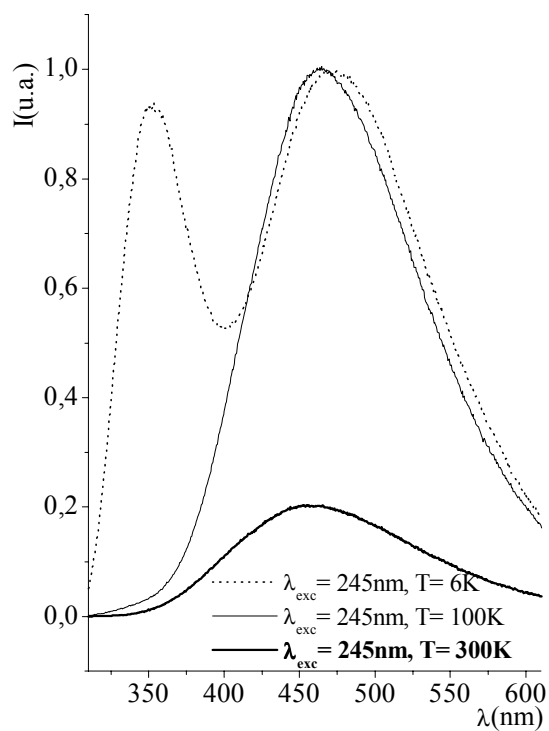
**b.** Spectres d'excitation de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  à 6 et  $300\text{K}$ .



**c.** Spectres d'émission basse température de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .



**d.** Spectres d'émission à 6, 100 et  $300\text{K}$  de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .



(Fig.2.1) Etude de la luminescence de la phase  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

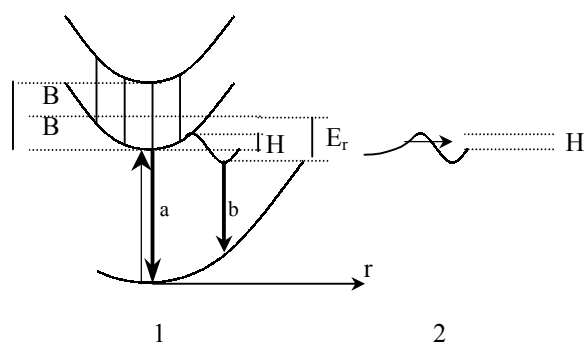
Une étude à très basse température a révélé l'existence d'une seconde bande plus étroite maximale à 350nm (Fig.2.1c.). Les deux bandes ont un spectre d'excitation qui, du côté des grandes longueurs d'onde, coïncide parfaitement avec la bande d'absorption enregistrée en réflexion diffuse (Fig.2.1b.). Le décalage de Stokes à 6K est d'environ  $12000\text{cm}^{-1}$  pour l'émission U.V. et de  $22000\text{cm}^{-1}$  pour l'émission bleue. L'intensité du spectre d'excitation associé à l'émission bleue est maximale à 250nm à 300K, 232nm à 6K, et ne décroît que lentement lorsque la longueur d'onde d'excitation décroît. Celle correspondant à l'émission U.V. est maximale pour une excitation à 246nm et chute au-dessous de cette longueur d'onde.

G. Blasse a discuté l'influence de l'agencement des polyèdres de coordination des ions  $d^0$  sur les caractéristiques de la luminescence [2.1/5, 6]. Si le groupement oxygéné est isolé, après passage dans l'état excité, la modification de la liaison entraîne un abaissement de l'énergie de ce dernier, se traduisant par un fort décalage de Stokes. Si l'assemblage des polyèdres de coordination permet le recouvrement des orbitales cationiques, les états excités forment une bande excitonique dont la largeur est proportionnelle au nombre de proches voisins. La limite d'absorption est alors abaissée (Fig.2.1e, partie 1).

Une forte délocalisation de l'exciton peut entraîner une dissipation de l'énergie par des impuretés. C'est le cas d'un grand nombre d'oxydes simples. Elle peut également donner naissance à un exciton lié (Fig.2.1e, partie 1, 2). Un fort élargissement de l'état excité aura pour conséquence un décalage de Stokes modéré et une faible stabilité thermique. Ceci peut être illustré par les titanates [2.1/6, 7]. Dans les silicates  $\text{A}_2\text{TiOSiO}_4$  (A= Li, Na) les pyramides  $\text{TiO}_5$  peuvent être considérées comme isolées ; la limite d'absorption se situe à 250nm, le décalage de Stokes est de  $20000\text{cm}^{-1}$  et la température d'extinction thermique  $T_q$  (température à laquelle l'intensité est réduite de moitié) supérieure à 300K. Dans  $\text{In}_2\text{TiO}_5$ , les pyramides à base carrée  $\text{TiO}_5$  forment des chaînes ; le seuil d'absorption se situe à 335nm, le décalage de Stokes est de  $14000\text{cm}^{-1}$  et  $T_q$  est égale à 110K. Dans la perovskite  $\text{BaTiO}_3$  où l'assemblage des octaèdres  $\text{TiO}_6$  est tridimensionnel, la limite d'absorption se situe à 340nm, le décalage de Stokes est de  $9000\text{cm}^{-1}$  et  $T_q$  est égale à 45K.

Dans  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  les polyèdres de coordination du lanthane forment un assemblage bidimensionnel. Les polyèdres  $\text{LaO}_8$  s'enchaînent par le biais d'arêtes communes en feuillets doubles, liés entre eux par des sommets (§1.2.3). La faible énergie du seuil d'absorption peut traduire une forte délocalisation de l'excitation. Le décalage de Stokes et la stabilité de l'émission dans l'ultraviolet sont comparables aux caractéristiques de l'émission de l'exciton lié dans  $\text{BaTiO}_3$ .





$2B = 2vJ$ , la largeur de bande  
( $v$ , nombre de proches voisins  
et  $J$ , énergie de transfert entre  
proches voisins).  
 $E_r$ , l'énergie de relaxation du réseau.  
 $r$ , la coordonnée de configuration.

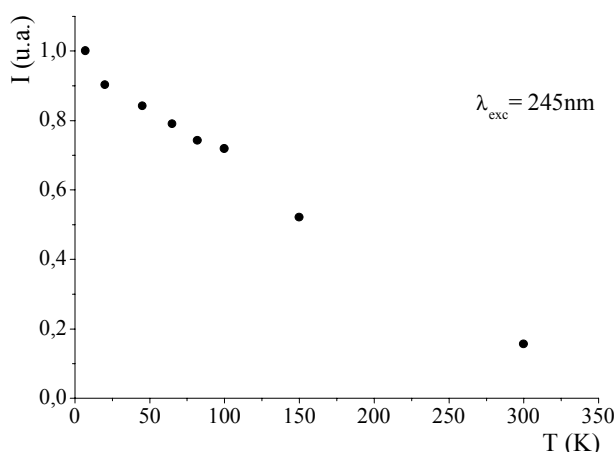
1. Elargissement de l'état excité ( $2B$ ) et piégeage de l'exciton après avoir franchi la barrière énergétique  $H$  ; les flèches verticales indiquent la recombinaison de l'exciton libre (a) et de l'exciton piégé (b).

2. Piégeage de l'exciton par effet tunnel.

(Fig.2.1e) Mécanisme à l'origine des deux types d'émission excitonique [G. Blasse, 2.1/5].

L'émission bleue est due à un autre type de centres luminescents. Le décalage de Stokes,  $22000\text{cm}^{-1}$ , est de l'ordre de grandeur de celui observé pour  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $21500\text{cm}^{-1}$  [2.1/4]),  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $21000\text{cm}^{-1}$  [2.1/4]) et  $\text{LaPO}_4$  ( $25000\text{cm}^{-1}$  [2.1/3]).

L'émission U.V. subit une très forte extinction thermique et s'éteint dès 100K. L'augmentation de la température favorise l'émission bleue au détriment de l'émission U.V. qui disparaît : la figure 2.1c. montre que, de 20 à 65K, l'intensité de la bande visible augmente légèrement lorsque la température croît. Les spectres d'émission à 6, 100 et 300K ainsi que l'extinction thermique globale de l'émission sont représentés aux figures 2.1d. et 2.1f.. L'intensité à 300K ne représente plus que 17% de celle à 6K.



(Fig.2.1f.) Extinction thermique de l'émission globale de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ .

Les constantes de déclin de ces émissions aux basses températures sont de  $25\mu\text{s}$  (valeur approximative) pour  $\lambda_{\text{em}} = 350\text{nm}$  à 10K et de 4,0, 3,0 et  $0,48\mu\text{s}$  respectivement à 10, 100 et 300K pour  $\lambda_{\text{em}} = 460\text{nm}$ .

W. Hayes et al. ont publié en 1980 une étude par O.D.M.R. (Optical Detection of Magnetic Resonance) de la luminescence ultraviolette du YAG à 4K sous excitation X [2.1/8]. Dans divers solides ioniques (KCl, KBr, NaCl, KI), le processus de recombinaison résulte de la formation d'un exciton, avec une émission à partir de l'état triplet de ce dernier [2.1/9]. Selon W. Hayes et al. on ne peut affirmer que des excitons liés puissent se former au sein des oxydes. Cependant, on peut observer des trous à proximité de lacunes cationiques dans des oxydes tels que CaO [2.1/10] ou le YAG [2.1/11]. Ces défauts peuvent être considérés comme des centres de recombinaison possibles d'une paire électron-trou. Les auteurs attribuent donc l'émission ultraviolette du YAG à la recombinaison d'un exciton lié à un atome d'oxygène près d'une lacune cationique. Un tel mécanisme peut être envisagé pour l'émission dans le bleu de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ . La faible diminution d'intensité lorsque l'énergie du rayonnement d'excitation excède notablement celle de la bande interdite (Fig.2.1b) implique probablement une dissociation des paires électron-trou. On peut donc envisager que le processus de recombinaison comporte la capture d'un trou auprès d'une lacune cationique, suivie du piégeage d'un électron sur les cations voisins. L'émission ultraviolette de l'oxyde d'yttrium et de scandium pour une excitation supérieure à la valeur de la bande interdite a également été attribuée à la recombinaison d'un exciton lié [2.1/2, 12]. Il est à noter que pour  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , à la différence de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , le piégeage serait associé à des défauts transitoires créés par l'excitation [2.1/2, 8]. La durée de vie mesurée pour l'émission bleue de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  ( $4\mu\text{s}$  à 10K) est intermédiaire entre celles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $1\mu\text{s}$  [2.1/2]) et  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $40\mu\text{s}$  [2.1/8]).



## 2.2. LUMINESCENCE DE L'ION $\text{Yb}^{3+}$ DANS $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

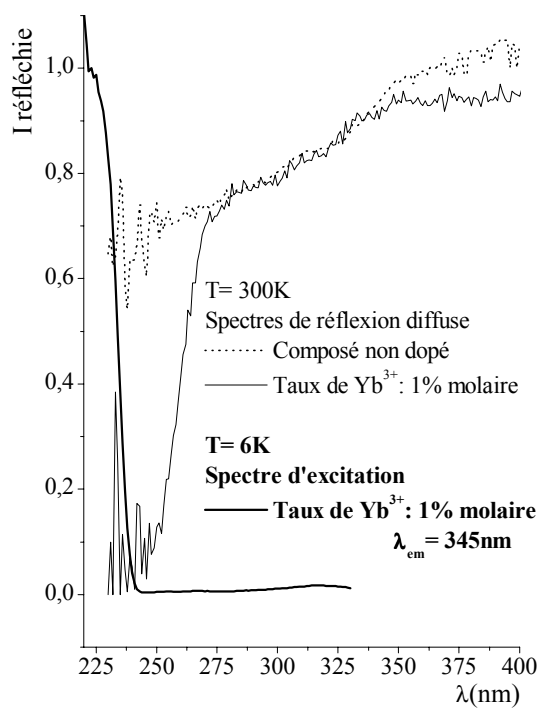
### 2.2.1. Travaux antérieurs.

Les ions terre rare ayant un caractère oxydant marqué tels que  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ) et  $\text{Yb}^{3+}$  ( $4f^{13}$ ) présentent de larges bandes d'absorption dans l'U.V. correspondant au transfert d'un électron d'un ligand tel que l'oxygène, sur une orbitale 4f partiellement remplie [2.2/1]. Si dans le cas des ions de transition  $d^0$  le retour à l'état fondamental à partir de l'état de transfert de charge s'effectue fréquemment avec luminescence, dans le cas des ions lanthanides ce dernier est généralement dépeuplé par des transitions non radiatives vers les niveaux excités de la configuration  $4f^n$  (cas de  $\text{Eu}^{3+}$ ). Dans le cas de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , il existe cependant un grand écart d'énergie entre l'état de transfert de charge et le niveau excité  $^2F_{5/2}$  de la configuration  $4f^{13}$ , situé dans le proche infrarouge au voisinage de  $10000\text{cm}^{-1}$ .

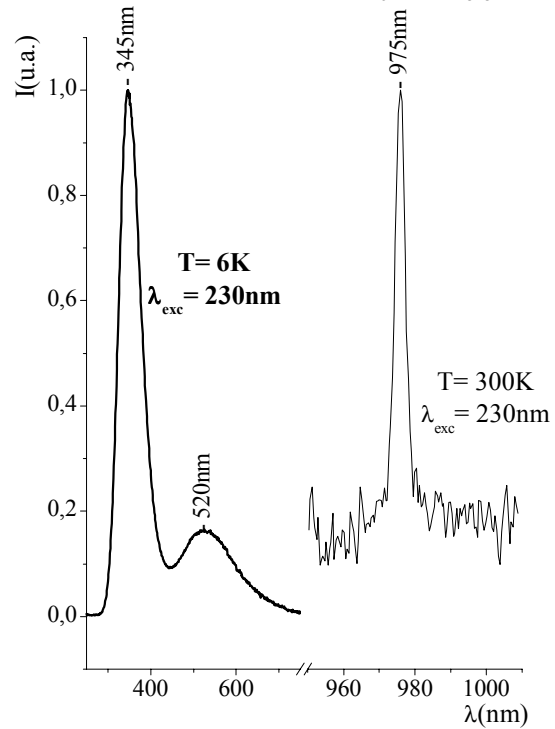
Une luminescence à partir de l'état de transfert de charge a été signalée par E. Nakazawa en 1977 et 1978. Il décrit la luminescence de  $\text{Yb}^{3+}$  au sein de phosphates ( $\text{LuPO}_4$  et  $\text{YPO}_4$  [2.2/2]) et d'oxysulfures ( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$  [2.2/3]).

Plus récemment, L. van Pieterse et al. ont étudié les propriétés optiques d'une grande variété de composés activés à l'ytterbium trivalent [2.1/4, 2.2/4]. La luminescence de transfert de charge de  $\text{Yb}^{3+}$  a été détectée dans un certain nombre de matrices à base de scandium, d'yttrium et de lutécium :  $\text{LiYF}_4$ , les oxydes  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  et  $\text{AREO}_2$ ,  $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ,  $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}$ , les orthophosphates, les aluminates et les oxysulfures. Sauf dans le cas de l'oxysulfure  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ , un abaissement de la température à 10K n'a pas permis d'observer cette émission dans les composés homologues du lanthane. Elle n'a également pas été observée dans les oxyhalogénures ( $\text{REOX}$ ,  $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) et les orthoborates ( $\text{REBO}_3$ ,  $\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ ).

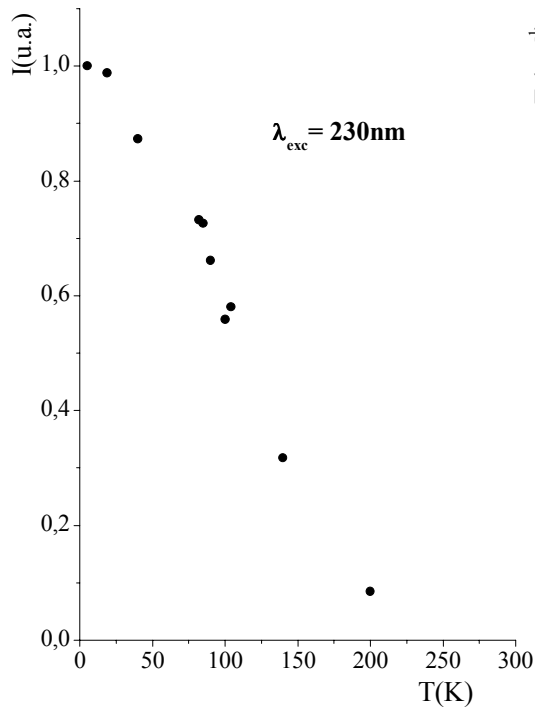
a. Absorption de  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3: \text{Yb}^{3+}$



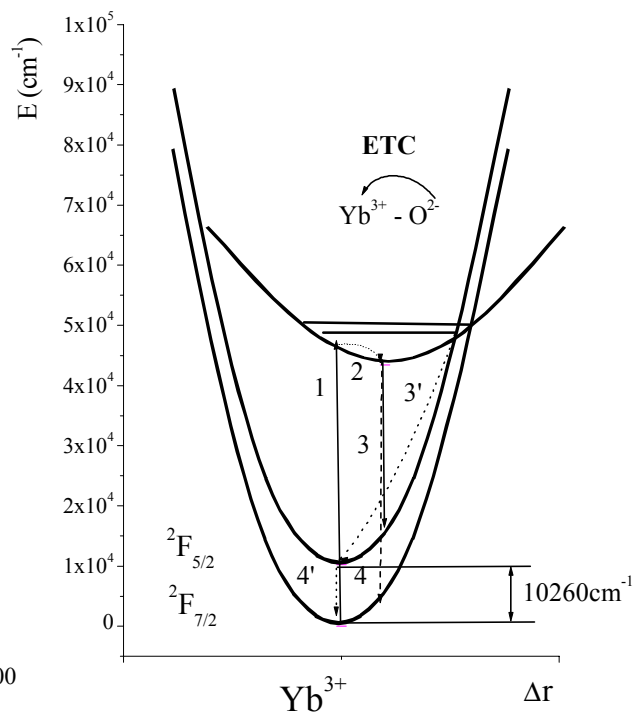
b. Spectres d'émission de  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3: \text{Yb}^{3+}$ , 1%



c. Extinction thermique de l'émission visible de  $\text{Yb}^{3+}$



d. Diagramme de configuration de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$



(Fig.2.2) Etude de la luminescence de l'ytterbium trivalent dans  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

### 2.2.2. L'oxyborate $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}^{3+}$ .

Le spectre de réflexion diffuse de l'oxyborate  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}^{3+}$  fait apparaître une bande dont le maximum se situe au-dessous de 230nm (Fig.2.2a.). Cette bande, absente dans le spectre d'absorption du composé non dopé  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ , correspond à la bande de transfert de charge oxygène-ytterbium c'est-à-dire à un état " $\text{O}^- - \text{Yb}^{2+}$ ".

Une excitation à 230nm provoque une émission de très faible intensité à température ambiante et centrée à 350nm. Un abaissement de la température permet l'exaltation de deux bandes d'émission qui correspondent aux transitions radiatives de l'état de transfert de charge (E.T.C.) sur les deux niveaux 4f de la terre rare,  $^2\text{F}_{7/2}$  et  $^2\text{F}_{5/2}$  (Fig.2.2b). Leurs maxima se situent à 345 et 520nm à 6K. L'écart entre ces deux bandes est de  $9700\text{cm}^{-1}$ . La bande de plus courte longueur d'onde est de loin la plus intense ; la probabilité d'une transition dipolaire électrique est en effet proportionnelle à  $|\mu|^2\nu^3$  où  $\mu$  est l'élément de matrice du moment dipolaire électrique et  $\nu$  la fréquence de la transition [2.2/5]. Les temps de déclin de l'émission maximale enregistrée à 10 et 100K sont respectivement de 80 et 60ns. La valeur à 10K est de l'ordre de grandeur de celles obtenues par L. van Pieterse et al. [2.1/4]. Pour une transition permise des valeurs de l'ordre de grandeur de 20ns sont attendues. Une hypothèse suggérée par ces auteurs pour expliquer les valeurs de  $\tau$  relativement élevées observées serait un faible recouvrement des fonctions d'onde du trou sur les ligands et de l'électron sur le cation.

Cette émission subit une forte extinction thermique (Fig.2.2c.) : 50% de l'émission enregistrée à 6K est détectable à 120K. A température ambiante, elle est inférieure au pour cent. Le mécanisme d'extinction thermique s'explique de façon simple au moyen d'un diagramme de configuration. Ce dernier représente sous forme de puits de potentiel les niveaux d'énergie de la terre rare en fonction d'une coordonnée de configuration  $\Delta r$  (mode de vibration de type élongation de la liaison terre rare - oxygène) (Fig.2.2d.). A basse température, la relaxation de l'énergie d'excitation (étape 2) via l'état de transfert de charge conduit au premier niveau vibrationnel à partir duquel a lieu la luminescence (transitions 3 et 4). Lorsque la température s'élève, la population des niveaux vibrationnels varie suivant une distribution de Boltzmann. A température ambiante, le niveau dont la position coïncide avec l'intersection entre les paraboles symbolisant l'état de transfert de charge et le niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  de l'ytterbium est peuplé, ce qui entraîne un retour non radiatif jusqu'au bas de la

parabole de cet état qui relaxe alors de façon radiative jusqu'à l'état fondamental  $^2\text{F}_{7/2}$  (étapes 3', 4').

La stabilité de l'émission dépend de l'écart d'énergie entre le minimum de la parabole relative à l'E.T.C. et son intersection avec celle relative à  $^2\text{F}_{2/5}$  ; elle s'accroît en conséquence lorsque la position de l'E.T.C. s'élève. Dans l'oxyborate, la transition électronique est certainement issue des atomes d'oxygène non liés au bore (cf §2.3). La stabilité de l'émission dans  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  est comparable à celle observée dans  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $T_{50\%} = 130\text{K}$ ) dont la position de la bande d'absorption de transfert de charge est très voisine ( $\lambda_{\text{max}} = 227\text{nm}$ ) [2.1/2].

Le décalage de Stokes est de  $16000\text{cm}^{-1}$  ( $14000\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{YAG}:\text{Yb}^{3+}$ ,  $15000\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{LuPO}_4:\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $15500\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

L'émission infra-rouge de l'ytterbium trivalent (transitions  $^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{F}_{7/2}$ ) présente un grand intérêt pour des applications laser [2.2/6-10]. Elle est ici maximale à  $975\text{nm}$  ( $10260\text{cm}^{-1}$ ) à température ambiante (Fig.2.2.b). La résolution est faible, la bande passante étant de  $3\text{nm}$ .

## 2.3. LUMINESCENCE DES COMPOSES ACTIVES A L'EUROPIUM TRIVALENT.

### 2.3.1. Absorption des composés activés à l'euporium.

Les figures 2.3/1 représentent les spectres d'absorption ( $A=1-R$ ,  $R$  coefficient de réflexion diffuse) obtenus pour des représentants des familles de borates  $LnBO_3$  (1a, b), de borates doubles de lithium et de terre rare (1c, d), d'oxyborates de terre rare (1e, f) et d'oxyborates doubles de lithium et de terre rare (1g, h, i et j).

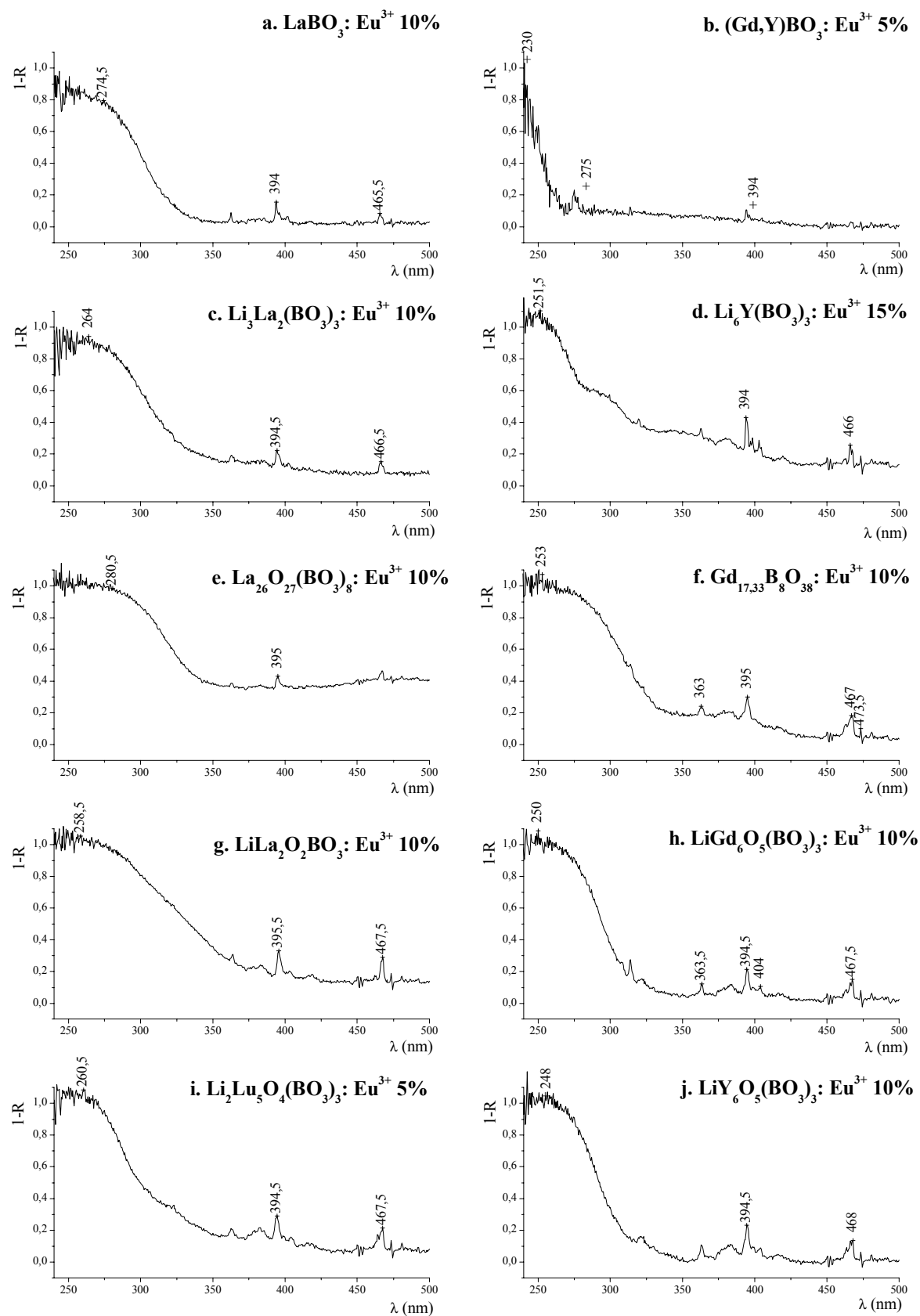
Les spectres sont formés par une large bande d'absorption et par les raies d'absorption 4f-4f de l'euporium. La bande est due au transfert d'un électron des anions environnants (orbitales 2p de l'oxygène) sur une orbitale 4f de l'ion euporium (B.T.C.). Le transfert électronique entraîne une forte modification des distances d'équilibre cation-anion. La bande d'absorption correspondante est donc large. Son intensité est généralement élevée en raison du caractère permis de la transition. Dans le cas des oxyborates, la multiplication du nombre des sites entraîne un élargissement de la bande observée qui correspond à la superposition de plusieurs bandes.

### 2.3.2. Transitions $^5D_0 - ^7F_0$ - Excitations sélectives.

Les spectres d'émission de l'euporium trivalent sont principalement constitués des transitions issues du niveau  $^5D_0$  vers le multiplet fondamental  $^7F_{J(J=0,6)}$ . Les émissions issues des niveaux supérieurs à  $^5D_0$  sont peu intenses en raison de la présence de groupements borate caractérisés par de fortes fréquences de vibration. Ceci entraîne le dépeuplement des niveaux  $^5D_{J(J>0)}$  par des transitions non radiatives vers les niveaux inférieurs (processus multiphonons) [2.G/2, 2.3/1, 2].

La transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  est interdite (transition de  $J=0$  à  $J=0$ ) mais elle est cependant observable dans de nombreux composés en raison de mélanges de fonctions d'onde avec des niveaux caractérisés par  $J=2$  ou  $4$ . Elle dépend fortement de la symétrie du site [2.G/5, 2.2/5, 2.3/4]. L'euporium trivalent peut, de ce fait, être utilisé en tant que sonde structurale: à chaque site cristallographique différent correspond une transition unique  $^5D_0 - ^7F_0$  [2.3/1, 5-9].





(Fig.2.3/1) Spectres d'absorption des borates et oxyborates activés à l'euporium trivalent

Des mesures à basse température sont cependant nécessaires à l'obtention de spectres d'émission bien résolus. L'agitation thermique ainsi limitée entraîne un affinement des raies et permet une meilleure attribution des pics observés.

Les spectres d'émission de l'euporium trivalent ont été enregistrés pour des longueurs d'onde d'excitation correspondant aux absorptions des bandes de transfert de charge.

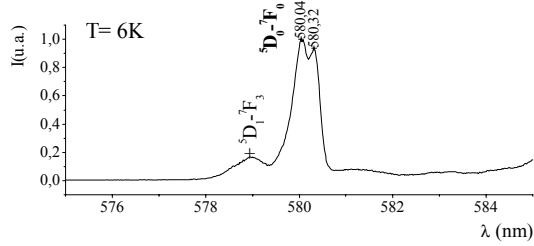
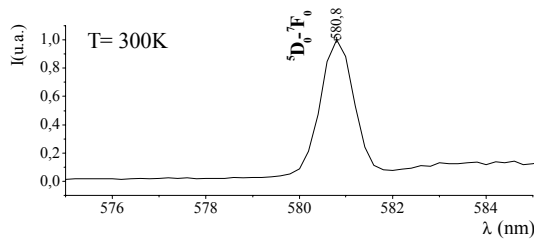
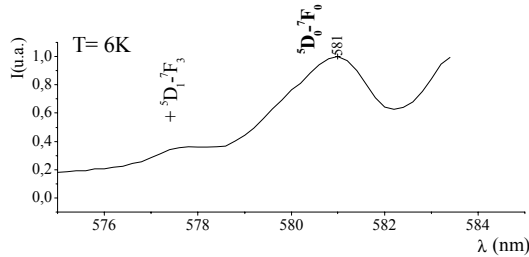
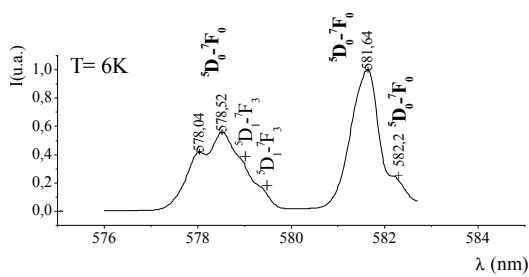
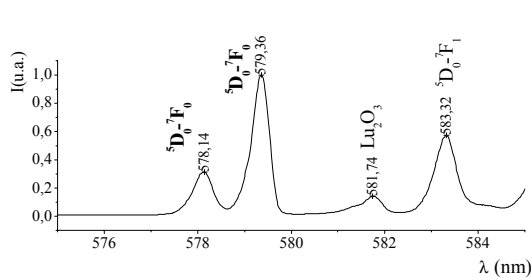
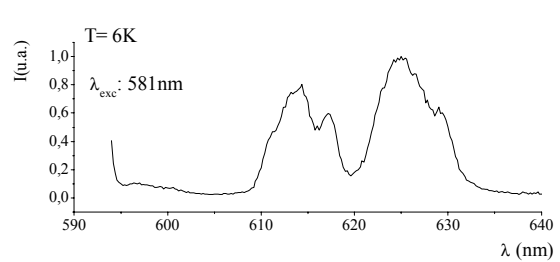
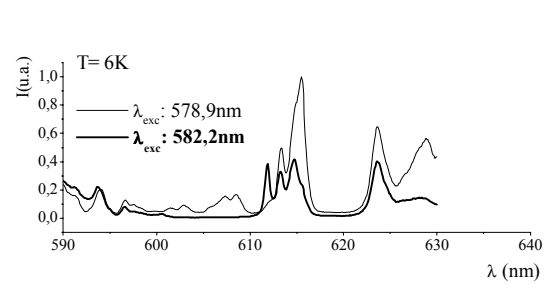
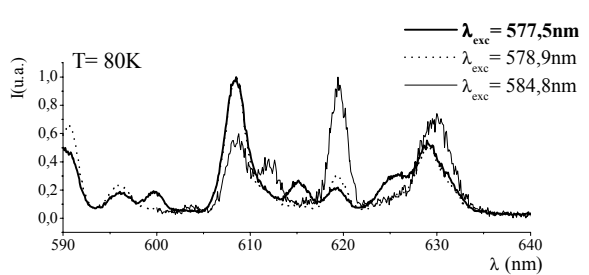
Les mesures ont été effectuées pour de faibles concentrations en europium afin de limiter les transferts d'énergie entre les sites. Les transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  ont été identifiées au sein des différents composés étudiés (Fig.2.3/2a-e). Le monochromateur d'excitation du spectrofluorimètre présente une faible transmission aux longueurs d'onde des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  vers 580nm. Des spectres d'émission par excitation sélectives dans les transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  montrant des différences notables ont cependant pu être enregistrés pour les composés  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$  (Fig.2.3/2d'-e').

Les positions des différentes transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  sont reportées dans le tableau 2.3/I. Des transitions issues des niveaux  $^5D_1$  sont visibles sur les spectres d'émission des oxyborates de terre rare, la densité des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  y étant moins importante. Ces transitions ont été distinguées des transitions issues des niveaux  $^5D_0$  à partir de spectres d'émission de composés présentant des taux d'euporium plus élevés : les transitions issues des niveaux  $^5D_1$  disparaissent en raison de processus de relaxation croisée.

Tableau 2.3/I Positions des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ .

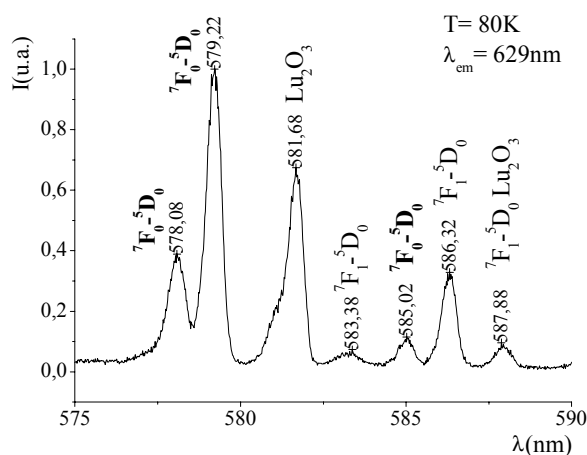
	Borates		Oxyborates		
	$\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$ $\lambda_{\text{exc}}: 275\text{nm}$ T: 6K	$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ $\lambda_{\text{exc}}: 250\text{nm}$ T: 300K	$\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ $\lambda_{\text{exc}}: 280\text{nm}$ T: 6K	$\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ $\lambda_{\text{exc}}: 275\text{nm}$ T: 6K	$\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ $\lambda_{\text{exc}}: 250\text{nm}$ T: 6K
Nombre de sites	2	1	1	6	5
Transitions $^5D_0 - ^7F_0$ (nm) Observées	580,0 580,3	580,8	581	578,1 578,5 581,6 582,2	578,1 579,2 585

Dans le cas des phases  $\text{Li}_3\text{La}(\text{BO}_3)_2$  et  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  le nombre de raies  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  observées correspond au nombre de sites déterminés par diffraction X. Le spectre de fluorescence de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2(\text{BO}_3):\text{Eu}^{3+}$  a été enregistré sur un échantillon préparé avec une vitesse de refroidissement fixée par l'inertie du four après arrêt de ce dernier (quelques centaines de degrés par heure entre 900 et 25°C). La largeur de la raie  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  (Fig.2.3/2d) de même que celle des raies  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (Fig.2.3/2c') reflète l'existence d'un certain désordre dans l'environnement anionique du lanthane.

**a.**  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  0,5%,  $\lambda_{\text{exc}} = 275\text{nm}$ 

**b.**  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  0,5%,  $\lambda_{\text{exc}} = 250\text{nm}$ 

**c.**  $\text{LiLa}_2\text{O}_2(\text{BO}_3)$ :  $\text{Eu}^{3+}$  0,5%,  $\lambda_{\text{exc}} = 280\text{nm}$ 

**d.**  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  0,25%,  $\lambda_{\text{exc}} = 275\text{nm}$ 

**e.**  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  0,125%,  $\lambda_{\text{exc}} = 250\text{nm}$ .

**c'.** Excitations sélectives dans les raies  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_0$ 

**d'.** Excitations sélectives dans les raies  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_0$ 

**e'.** Excitations sélectives dans les raies  ${}^7\text{F}_0$ - ${}^5\text{D}_0$ 

 (Fig.2.3/2) Spectres d'émission pour une excitation dans la B.T.C. (a, b, c, d, e) et dans les niveaux  ${}^5\text{D}_0$  (c', d', e').

L'abaissement de la température à 6K n'a pas été suffisant pour distinguer toutes les transitions  ${}^5D_0 - {}^7F_0$  des composés  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}$  : seules quatre et trois raies sont respectivement observées.

En raison de l'environnement très irrégulier de l'ion terre rare dans ces phases, il est difficile de relier la position de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  à la nature du site cristallographique. Les sites de plus grande coordination possèdent des liaisons terre rare-oxygène plus longues. Plus la coordinence augmente et plus la covalence de ces liaisons diminue. Dans  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  il existe deux sites de coordinence huit et quatre de coordinence sept (§1.2.1). L'effet néphélauxétique abaisse l'énergie des niveaux excités. Les transitions électroniques observables sont donc déplacées vers les basses énergies. Les raies  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  observées à plus basse énergie, vers 582nm peuvent donc correspondre aux sites de coordinence sept et celles vers 578nm à ceux de coordinence huit. Dans  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ , les cinq sites ont la coordinence sept. La très faible énergie de l'une des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  peut être associée à l'existence d'une très courte liaison pour deux des sites (2,14Å pour les ions Yb(2) et Yb(5) dans le composé isotype  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ ). Les positions des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  et des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ont été vérifiées au moyen de spectres d'excitation enregistrés à 80K pour une longueur d'onde d'émission égale à 629nm (Fig.2.3/2bis).



(Fig.2.3/2bis) Spectre d'excitation de  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3 : \text{Eu}^{3+}$  0,125% (la raie d'émission de l'oxyborate à 629nm coïncide avec une raie d'émission de  $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ , présent dans l'échantillon).

### 2.3.3. Répartition spectrale de l'émission de l'euporium trivalent dans les borates et les oxyborates.

Dans les borates ou oxyborates comportant du lithium, les différents sites occupés par les ions terre rare sont dépourvus de centre de symétrie. La conséquence directe de la forte asymétrie est que l'émission de l'euporium trivalent provient principalement des transitions de

type dipolaire électrique ( ${}^5D_0 - {}^7F_{J(J=2n)}$ ). Les transitions hypersensibles caractérisées par  $\Delta J=2$  sont d'autant plus importantes que le mélange entre les états  $4f^n$  et  $4f^{n-1}5d$  ou l'état de transfert de charge, de parité opposée, est conséquent [2.G/10, 2.3/10, 11]. Leur probabilité augmente lorsque l'écart énergétique avec l'état de parité opposée diminue. Elle est aussi liée aux termes linéaires du champ cristallin [2.3/12-14]. Une basse symétrie accroît l'intensité relative des transitions dipolaires électroniques ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) par rapport à celle des transitions dipolaires magnétiques ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) dont les probabilités sont peu influencées par la nature du réseau-hôte [2.3/15]. Les différents spectres d'émission de  $\text{Eu}^{3+}$  à 300K pour des excitations dans la B.T.C. sont reportés dans les figures 2.3/3.

La luminescence des borates tels que  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  [2.3/16] et  $(\text{Gd,Y})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  [2.3/17-19] respectivement de structure aragonite et vaterite [2.3/20-22] ainsi que celle des oxyborates " $\text{Ln}_3\text{BO}_6$ " ( $\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8:\text{Eu}^{3+}$  [2.3/23] ( $Ln=\text{La}$ ) et  $\text{Gd}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}:\text{Eu}^{3+}$  [2.3/24-26] ( $Ln=\text{Gd}$ )) y figurent à titre de comparaison. Au sein de ces deux derniers, les ions terre rare sont localisés au centre de polyèdres de coordinence sept et huit fortement distordus.

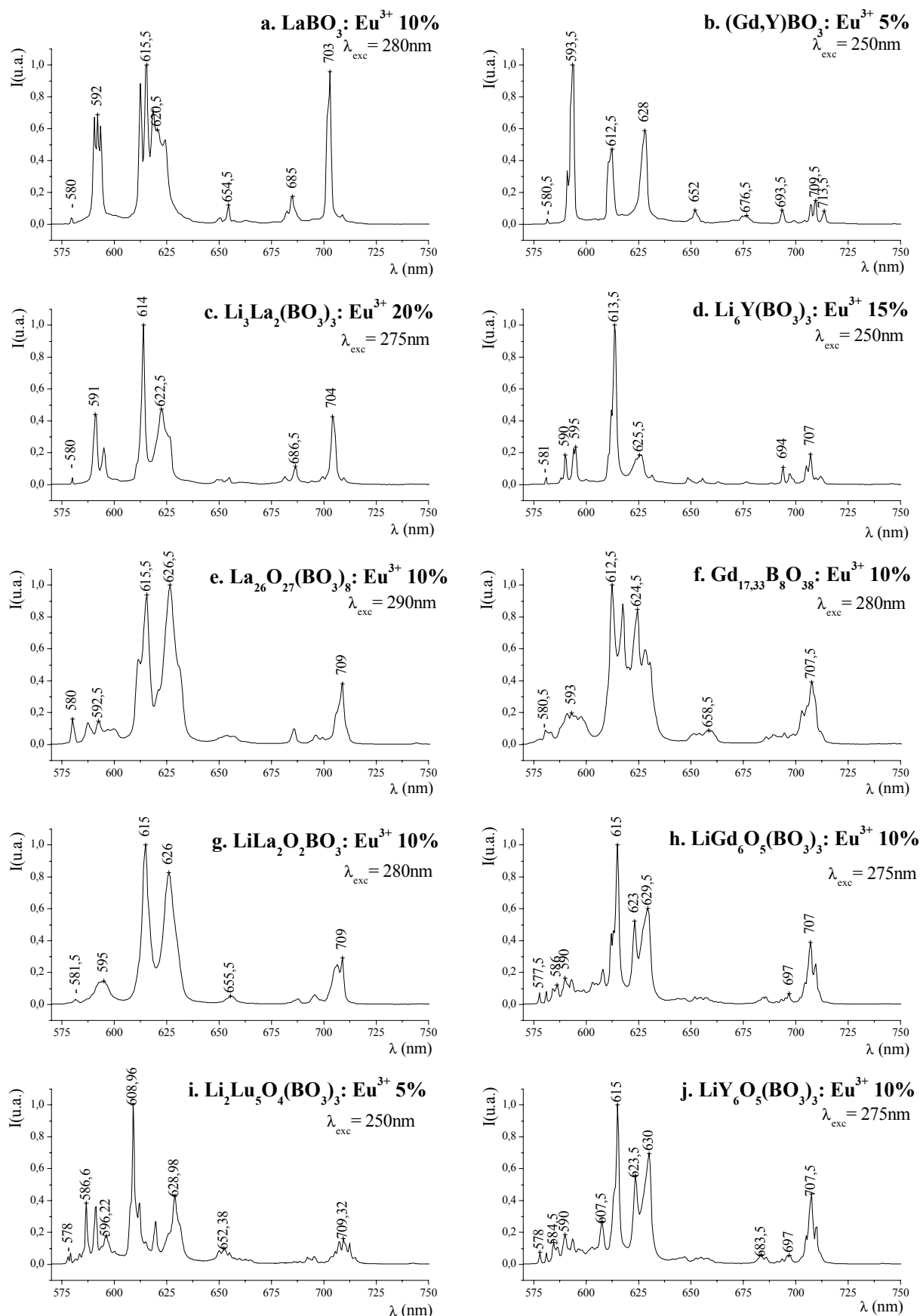
La luminescence de  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$  a déjà fait l'objet de travaux [2.3/27-29]. Les spectres enregistrés au cours de ce travail sont conformes à ceux publiés antérieurement.

Les spectres d'émission de  $\text{Eu}^{3+}$  dans les oxyborates sont très complexes. La présence de nombreux sites entraîne une multiplication du nombre de raies.

Le tableau 2.3/II permet de faire un bilan des pourcentages de l'émission radiative due aux transitions de type dipolaire magnétique ( ${}^5D_0 - {}^7F_1$ ) et électrique ( ${}^5D_0 - {}^7F_{J(J=2n)}$ ).

Tableau 2.3/II Intensités relatives des transitions dans le spectre d'émission (en pourcentage de l'émission totale).

Composés	${}^5D_0-{}^7F_0$	${}^5D_0-{}^7F_1$	${}^5D_0-{}^7F_2$	${}^5D_0-{}^7F_3$	${}^5D_0-{}^7F_4$
Zone d'intégration (nm)	570-582	582-600	600-640	640-675	675-800
$\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 10%	0,4	18,1	56,3	3,9	21,3
$(\text{Gd,Y})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 5%	<b>0,4</b>	<b>27,8</b>	<b>49,5</b>	<b>8,7</b>	<b>13,6</b>
$\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8:\text{Eu}^{3+}$ 10%	1,7	7,7	72,8	4,5	13,3
$\text{Gd}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}:\text{Eu}^{3+}$ 10%	1,5	10,4	66,2	5,7	16,2
$\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 20%	0,4	17,0	57,4	4,3	20,9
$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 15%	0,7	14,7	62,1	5,4	17,1
$\text{LiLa}_2\text{O}_2(\text{BO}_3):\text{Eu}^{3+}$ 10%	0,6	8,4	73,1	3,5	14,5
$\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 10%	1,3	11,3	65,3	5,4	16,7
$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 10%	1,2	11,5	64	5,5	17,8
$\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 5%	1,4	19,0	56,5	9,2	13,8



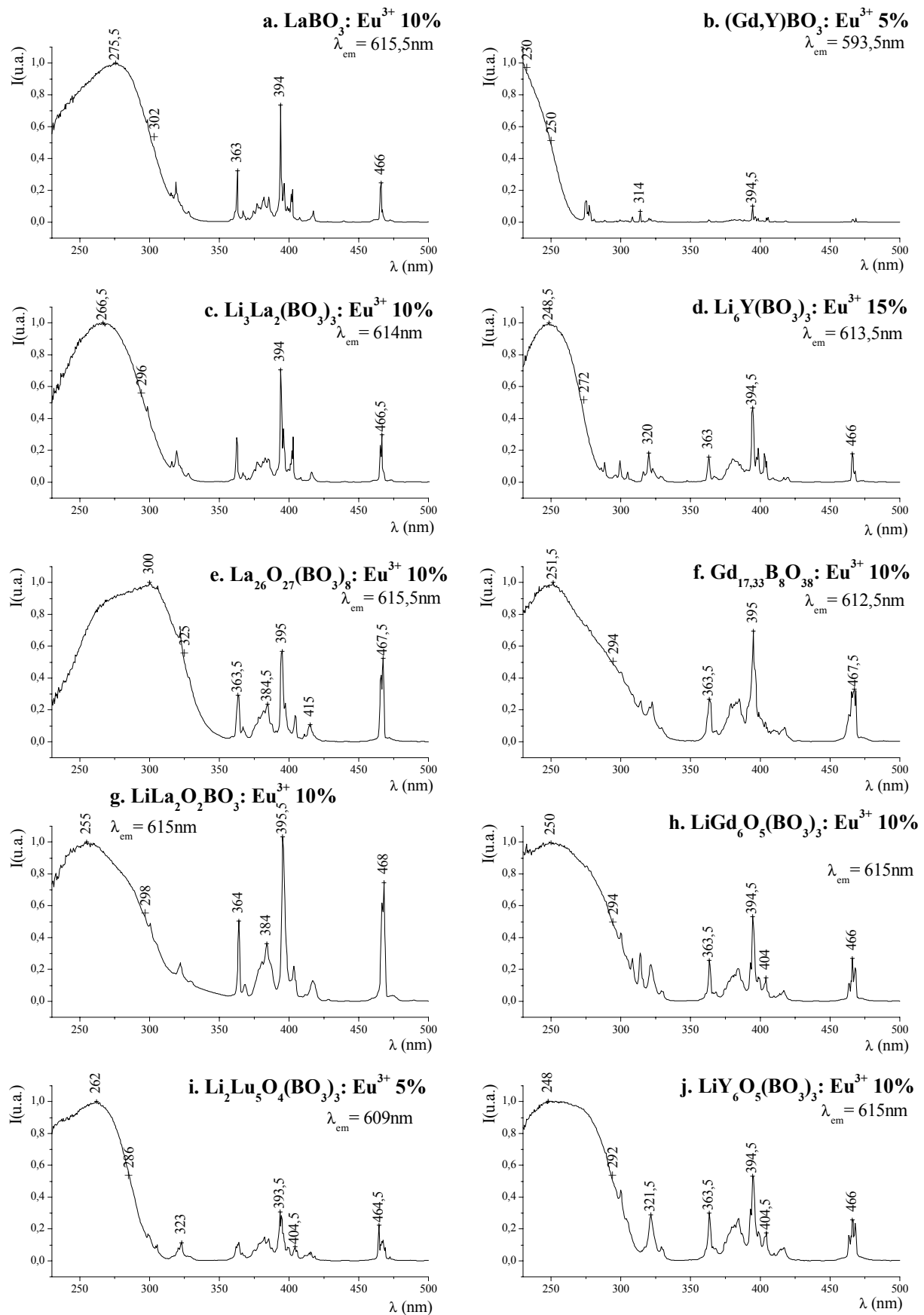
(Fig.2.3/3) Spectres d'émission des borates et oxyborates activés à l'euporium trivalent à 300K pour une excitation dans la B.T.C..

Ce sont les oxyborates de lanthane suivis de ceux de gadolinium qui présentent la plus forte proportion de transitions de type dipolaire électrique, la valeur la plus élevée étant obtenue pour  $\text{LiLa}_2\text{O}_2(\text{BO}_3):\text{Eu}^{3+}$  dont le maximum d'émission est situé à 615nm. A l'inverse, l'oxyborate  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$  présente le plus faible taux, exception faite de  $(\text{Gd},\text{Y})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ , avec une émission maximale à 609nm. Les atomes de terre rare occupent au sein de  $(\text{Gd},\text{Y})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  des sites de coordination huit beaucoup plus réguliers que dans les autres phases ce qui favorise les probabilités de transitions de type dipolaire magnétique comparativement aux autres composés [2.3/17, 18]. L'environnement comporte en effet six atomes d'oxygène formant un anti-prisme triangulaire régulier ; seule la présence de deux oxygènes à l'extérieur de ce polyèdre lève la symétrie  $S_6$  et fait disparaître le centre de symétrie.

#### **2.3.4. Spectres d'excitation des borates et oxyborates activés à l'euporium trivalent.**

Les spectres d'excitation correspondant au maximum de chacune de ces émissions sont représentés dans la figure 2.3/4. Ils sont formés par la bande de transfert de charge oxygène-europium aux courtes longueurs d'onde et par les raies d'absorption 4f-4f de l'ion europium. La position des maxima de ces bandes est proche de celle observée sur les spectres d'absorption. Nous avons rassemblé leurs valeurs dans le tableau 2.3/III. La forme de la bande dépendant de la diversité des sites, nous avons également indiqué la longueur d'onde à mi-hauteur du côté des grandes longueurs d'onde.

L'énergie de l'E.T.C. dépend de différents critères (§2.G.1). Les spectres d'excitation mettent en évidence l'influence de la nature des atomes d'oxygène présents dans l'environnement immédiat de la terre rare : dans les oxyborates, pour un ion substitué de même taille, les bandes de transfert de charge s'étendent généralement à plus grandes longueurs d'onde que dans les borates. Dans ces derniers, les orbitales 2p de l'oxygène sont stabilisées par la covalence des liaisons formées avec le bore. Dans les oxyborates, le transfert d'un électron à partir d'un oxygène lié uniquement à des ions terre rare (site tétraédrique) demande moins d'énergie.



(Fig.2.3/4) Spectres d'excitation de borates et des oxyborates activés à l'eupruium trivalent à 300K.



Tableau 2.3/III Positions du maximum de la B.T.C. de l'euporium et longueurs d'onde à mi-hauteur dans les borates et les oxyborates.

Composés	$\lambda_{em}$ (nm)	$\lambda_{I_{max}(BTC)}$ (nm)	$\lambda_{I_{max}(BTC)/2}$ (nm)	Coordinnence
LaBO <sub>3</sub>	615,5	275	302	9
(Gd,Y)BO <sub>3</sub>	593,5	230	250	8
La <sub>26</sub> B <sub>8</sub> O <sub>51</sub>	612,5	300	325	3×7 4×8
Gd <sub>17,33</sub> B <sub>8</sub> O <sub>38</sub>	612,5	250	294	7×7 2×8
Li <sub>3</sub> La <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	613,5	266	296	9
Li <sub>6</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	614	250	272	8
LiLa <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	615	260	298	8
LiGd <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	614	250	294	4×7 2×8
LiY <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	614	248	292	4×7 2×8
Li <sub>2</sub> Lu <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	609	260	286	7

La taille du cation  $Ln^{3+}$  de la matrice influence la position des bandes de transfert de charge : une diminution de son rayon entraîne un déplacement de celle-ci vers les fortes énergies. G. Blasse et al. ont ainsi démontré cet effet sur des composés tels que LaPO<sub>4</sub> (37000cm<sup>-1</sup>) et YPO<sub>4</sub> (45000cm<sup>-1</sup>) ou encore LaOCl (33300cm<sup>-1</sup>) et YOCl (35400cm<sup>-1</sup>) [2.G/11, 2.3/30]. Ici aussi, la bande de transfert de charge se situe à plus basse énergie dans les phases au lanthane que dans celles au gadolinium ou à l'yttrium.

La position de l'E.T.C tend à s'abaisser lorsque la coordinnence de la terre rare augmente. Cette tendance se vérifie sur les oxyborates de lithium et de terre rare dont les B.T.C. s'étendent à d'autant plus basse énergie que la coordinnence de la terre rare augmente (Tableau 2.3/III).

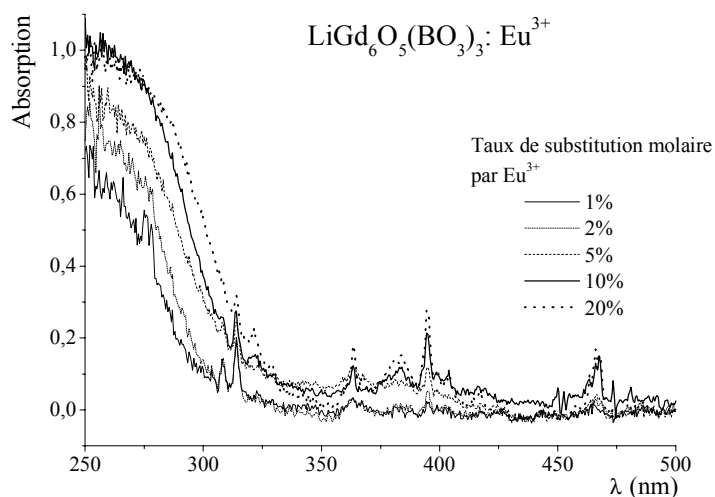
La probabilité des transitions dipolaires électriques issues de <sup>5</sup>D<sub>0</sub> dépend de la symétrie locale mais dans une large mesure elle est gouvernée par la position de la bande de transfert de charge. Le mélange des états 4f avec l'état de transfert de charge s'accroît en effet lorsque l'écart d'énergie diminue. La comparaison des tableaux 2.3/II et III montre que l'intensité des transitions dipolaires électriques est d'autant plus grande que l'état de transfert de charge se situe à plus basse énergie et décroît donc suivant l'ordre:

oxyborates de lanthane > oxyborates de gadolinium ou d'yttrium > borates.

L'oxyborate LiLa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> présente une forte absorption au-dessous de 250nm, proche de 100% sur le spectre de réflexion diffuse (Fig.2.3/1g). Pour une teneur en europium de 10%, le transfert d'énergie de ce réseau à l'ion Eu<sup>3+</sup> semble être efficace puisqu'une faible diminution d'intensité est observée lorsque la longueur d'onde d'excitation s'abaisse au-dessous de 250nm.

### 2.3.5. Influence de la concentration en europium sur les caractéristiques de la luminescence.

L'étude de l'influence du taux d'europium trivalent substituant l'ion terre rare de la matrice a permis la détermination du seuil d'auto-extinction. Celle-ci est la conséquence de transferts d'énergie entre ions  $\text{Eu}^{3+}$  faisant intervenir les transitions  ${}^5\text{D}_0 \leftrightarrow {}^7\text{F}_0$  et  ${}^5\text{D}_0 \leftrightarrow {}^7\text{F}_1$ . La probabilité de transfert d'énergie dépend des forces d'oscillateurs des transitions. Les transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  ayant une faible probabilité et les niveaux  ${}^7\text{F}_1$  étant peu peuplés à température ambiante, les transferts s'effectuent à courtes distances. L'extinction débute lorsque l'énergie d'excitation chemine au travers du réseau par une succession de polyèdres de coordination liés par des sommets [2.3/27, 31]. Elle peut alors atteindre une impureté ou un défaut entraînant une dissipation non radiative de l'énergie. L'intensité de luminescence est proportionnelle à l'absorption du rayonnement d'excitation et à la probabilité de désexcitation radiative. Si l'absorption est totale, ce qui est généralement le cas pour une excitation au voisinage du maximum de la bande de transfert de charge de  $\text{Eu}^{3+}$ , le seuil d'auto-extinction correspond à la concentration limite donnant la plus forte intensité. Une diminution globale de la luminescence est observée pour les concentrations supérieures.



(Fig.2.3/5) Spectres d'absorption en fonction de la concentration en  $\text{Eu}^{3+}$ .

L'influence du taux d'europium inséré dans la matrice sur l'absorption est illustrée par la figure 2.3/5 qui montre les spectres d'absorption des compositions  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+} x\%$

pour  $x = 1, 2, 5, 10$  et  $20\%$ . On voit qu'au sommet de la bande de transfert de charge, l'absorption est totale pour une concentration de  $10\%$ .

Les taux d'euporium optimaux au sein des composés du diagramme ternaire ainsi que les teneurs en ions. $\text{cm}^{-3}$  correspondantes sont reportées dans le tableau 2.3/IV. On a également indiqué les concentrations obtenues par ailleurs pour les borates  $\text{YBO}_3$  et " $\text{Y}_3\text{BO}_6$ " [2.3/24] et  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  [2.3/29].

Tableau 2.3/IV Détermination des concentrations optimales en ions  $\text{Eu}^{3+}$  pour une excitation au voisinage du maximum de la B.T.C..

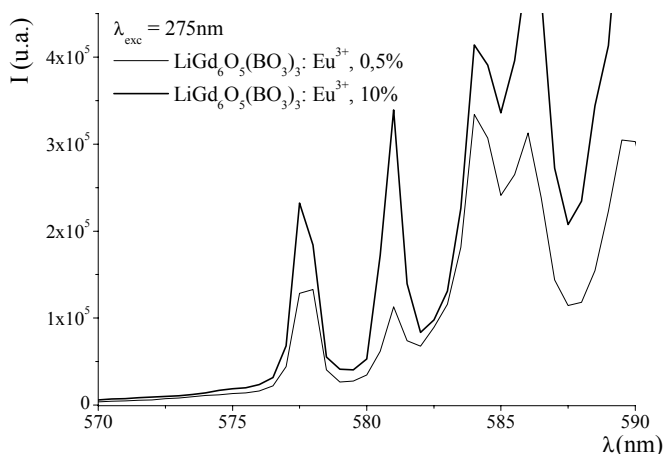
Composés	Taux de $\text{Eu}^{3+}$	Nombre d'ions par $\text{cm}^3 \times 10^{-20}$
$\text{YBO}_3$	20%	33,8
$\text{Y}_{17,33}\text{B}_8\text{O}_{38}$	15%	30,1
$\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$	20%	21,3
$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$	65%	31,1
$\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$	10%	17,0
$\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$	10%	20,1
$\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$	5%	9,4

Dans la plupart des réseaux-hôtes le seuil d'extinction se situe entre  $2.10^{21}$  et  $3.10^{21}$  ions. $\text{cm}^{-3}$ . La faible extinction par concentration dans  $\text{YBO}_3$  est certainement due à la très faible probabilité de la transition  ${}^5\text{D}_0 \leftrightarrow {}^7\text{F}_0$  comme le montre au tableau 2.3/II la comparaison avec l'intensité d'émission de la transition dipolaire magnétique  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  (la probabilité de cette transition est peu influencée par la nature du réseau-hôte). Parmi les composés au lithium étudiés, l'extinction la moins prononcée est observée pour le borate  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  qui présente la particularité d'un assemblage mono-dimensionnel des polyèdres de coordination de la terre rare. Les transferts entre ions  $\text{Eu}^{3+}$  ne s'effectuant qu'à très courtes distances, il n'existe qu'une faible probabilité de transfert entre les chaînes [2.3/27, 29].

L'existence d'un grand nombre de sites, dans le cas des oxyborates, est favorable à la réduction des pertes dues à une extinction par concentration. Les transferts entre sites différents sont autorisés soit en raison du chevauchement de l'émission et de l'absorption, soit par émission d'un phonon correspondant à la différence d'énergie entre les niveaux émetteurs [2.3/32]. La probabilité de transfert vers les ions à niveaux  ${}^5\text{D}_0$  plus élevés en énergie étant réduite, les processus de migration sur de grandes distances sont moins intenses que si tous les ions terres rares occupaient le même type de site. En revanche, les probabilités des transitions  ${}^5\text{D}_0 \leftrightarrow {}^7\text{F}_0$  plus élevées que dans les borates favorisent les transferts.

La forte extinction dans  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  peut être due à des phénomènes de ségrégation résultant de la différence de taille entre les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Lu}^{3+}$ .

L'augmentation du taux de substitution par l'euporium trivalent entraîne une modification de la répartition spectrale de l'émission. En effet, la proportion de l'émission due aux sites de plus basse énergie augmente comparativement à la contribution des sites de plus haute énergie. Ainsi dans le cas de  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , pour une excitation dans la bande de transfert de charge à 280nm, l'intensité relative de la raie  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$  au voisinage de 581nm par rapport à celle de la raie à 577nm est presque multipliée par un facteur deux lorsque la concentration en euporium passe de 0,5 à 10% (Fig.2.3/6).



(Fig.2.3/6) Spectres d'émission de  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}$  :  
variation du rapport des transitions  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$   
des sites de haute et basse énergie sous l'effet des transferts d'énergie (T= 300K).

Les changements dans la répartition spectrale se traduisent par une évolution des coordonnées trichromatiques x et y calculées à partir des spectres d'émission. Le tableau 2.3/V donne les résultats obtenus en fonction des différents taux d'euporium. En revanche, pour le borate  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$  dans lequel les ions terre rare occupent deux sites de symétrie très voisine, les caractéristiques colorimétriques sont indépendantes de la concentration en euporium. L'évolution observée aux faibles teneurs dans le cas du borate  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  et de l'oxyborate  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  est due à la disparition de raies faibles issues de  $^5\text{D}_1$  par relaxation croisée avec des transitions au sein du multiplet fondamental. A cela s'ajoute, dans le cas de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ , la contribution de l'émission de la matrice.

A titre de comparaison, nous avons inclu dans le tableau 2.3/V, les coordonnées trichromatiques d'échantillons de borates  $\text{LnBO}_3$  et d'oxyborates " $\text{Ln}_3\text{BO}_6$ ".

Tableau 2.3/V Coordonnées trichromatiques : x, y

%Eu <sup>3+</sup> Composés	0,125	0,5	0,75	1	2	5	10	15	20	22
LaBO <sub>3</sub>							0,654 0,346			
(Gd,Y)BO <sub>3</sub>						<b>0,644</b> <b>0,356</b>				
La <sub>26</sub> O <sub>27</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>							0,668 0,331			
Gd <sub>17,33</sub> B <sub>8</sub> O <sub>38</sub>							0,664 0,336			
Li <sub>3</sub> La <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				0,657 0,342		0,659 0,341	0,658 0,342	0,657 0,343	0,657 0,343	0,656 0,343
Li <sub>6</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		0,635 0,352		0,646 0,348		0,656 0,343	0,658 0,342	0,658 0,341	0,659 0,341	
LiLa <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )		0,573 0,331		0,647 0,344		0,664 0,334	<b>0,671</b> <b>0,329</b>	0,672 0,328	0,673 0,326	
LiGd <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		0,652 0,346		0,654 0,344	0,656 0,343	0,652 0,346	0,660 0,340	0,661 0,339	0,661 0,338	
LiY <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		0,656 0,343					0,660 0,340			
Li <sub>2</sub> Lu <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,635 0,360		0,640 0,358			<b>0,645</b> <b>0,355</b>	0,648 0,351			

(Gd,Y)BO<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> est un composé actuellement utilisé au sein des panneaux à plasma. Les valeurs de x et y nous indiquent une couleur plutôt orangée.

Dans les oxyborates, la basse position de la bande de transfert de charge a généralement pour conséquence une probabilité élevée des transitions dipolaires électriques, conférant une couleur rouge à l'émission. Les modifications de répartition spectrale lorsque la teneur en europium augmente, renforcent la couleur rouge. Le rouge le plus profond est obtenu avec la phase LiLa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> : x= 0,673, y= 0,326 pour 20% d'europium. De telles valeurs ne semblent jamais avoir été reportées pour d'autres composés dans la littérature [2.3/33].

#### Remarque:

Les normes colorimétriques d'utilisation d'un luminophore en tant qu'émetteur rouge au sein de panneaux à plasma sont les suivantes :

	Valeurs requises	Valeurs tolérées
x	>0,67	>0,65
y	<0,33	<0,35

### 2.3.6. Etude des durées de vie.

Lorsque les ions luminescents n'occupent qu'un seul type de sites, pour de faibles concentrations de façon à limiter l'influence de transferts d'énergie, le déclin est exponentiel [exemple NaGdTlO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup>, 2.3/1].

$$I=I_0\exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \text{ avec } I_0, \text{ l'intensité de l'émission initiale}$$

$\tau$ , le temps de déclin

La mesure des temps de déclin de luminescence a été effectuée pour des longueurs d'onde correspondant à des excitations dans les bandes de transfert de charge et aux maxima des émissions, pour les concentrations optimales indiquées au tableau 2.3/IV sauf pour Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dont le taux d'euprium a été fixé à 15%. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.3/VI.

Tableau 2.3/VI Durée de vie de l'émission de l'euprium trivalent.

Composés	Durée de vie en ms $\tau$	Déclin à 10% $\tau_{10\%}$
LaBO <sub>3</sub>	2,16	4,98
(Gd,Y)BO <sub>3</sub>	<b>3,41</b>	<b>7,86</b>
La <sub>26</sub> B <sub>8</sub> O <sub>51</sub>	<b>0,55</b>	<b>1,27</b>
Gd <sub>17,33</sub> B <sub>8</sub> O <sub>38</sub>	1,08	2,49
Li <sub>3</sub> La <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,94	4,47
Li <sub>6</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,87	4,31
LiLa <sub>2</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	<b>0,71</b>	<b>1,62</b>
LiGd <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,33	3,07
LiY <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,29	2,96
Li <sub>2</sub> Lu <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,34	5,39

Dans le cas des oxyborates, les valeurs de  $\tau$  ont été calculées en négligeant la première partie des courbes de déclin enregistrées. En effet, la présence de plusieurs sites entraîne un écart à la loi exponentielle dans la partie initiale de l'enregistrement : lorsque le niveau émetteur est dépeuplé par transfert d'énergie vers d'autres niveaux, la partie initiale présente un déclin plus rapide. Si à l'inverse, les transferts en provenance d'autres sites prédominent, un temps de montée est observé. Après cette partie initiale, le déclin est considéré, en première approximation, comme exponentiel malgré la contribution de plusieurs sites à l'émission.

Plus la proportion des transitions dipolaires électriques est importante et plus les durées de vie des états excités sont courtes. Les valeurs les plus faibles sont obtenues pour les composés présentant les valeurs de la coordonnée trichromatique  $x$  les plus élevées (rouge profond). A l'inverse, les temps les plus longs correspondent aux composés les plus orangés.

Dans le tableau 2.3/VI, on a également indiqué les temps de déclin à 10% de l'intensité initiale calculés à partir de  $\tau$  en négligeant l'écart à l'exponentialité dans le cas des oxyborates. Ces temps de déclin sont utilisés en visualisation pour définir les caractéristiques temporelles requises pour la télévision :

	Valeurs requises	Valeurs tolérées
$\tau_{10\%} [\tau]$ (ms)	<5 [ $<2,2$ ]	< 10 [ $<4,3$ ]

Entre crochets sont indiquées les valeurs de  $\tau$  correspondantes lorsque le déclin est exponentiel.

Pour tous les réseaux-hôtes étudiés, les durées de vie obtenues sont tout à fait compatibles avec une utilisation en visualisation; elles sont nettement plus courtes que celle du borate  $(Y,Gd)BO_3: Eu^{3+}$ .

### 2.3.7. Rendements quantiques de luminescence.

Les rendements quantiques de luminescence interne (rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés) et externe (rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons reçus par l'échantillon) ont été déterminés pour les différents composés. La détermination du rendement interne nécessite la connaissance de l'absorption du rayonnement d'excitation ; elle est obtenue à partir des spectres de réflexion diffuse.

Les rendements sont calculés par rapport au standard  $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$  (N.B.S. 1028) dont le rendement externe est parfaitement connu [2.3/34, 35].

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous (Tableau 2.3/VII) ; ils correspondent à des longueurs d'onde d'excitation situées aux maxima des bandes de transfert de charge

Tableau 2.3/VII Rendements quantiques de luminescence pour une excitation dans la B.T.C..

Composés	% molaire de Eu <sup>3+</sup>	$\lambda_{\max.}$ de la BTC	$\rho$ interne (%)	$\rho$ externe (%)
LaBO <sub>3</sub>	10	275	14	10
(Gd,Y)BO <sub>3</sub>	5	230	<b>73</b>	<b>66</b>
La <sub>26</sub> O <sub>27</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub>	10	300	6	6
Gd <sub>17,33</sub> B <sub>8</sub> O <sub>38</sub>	10	250	21	21
Li <sub>3</sub> La <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	270	12	11
Li <sub>6</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	15	250	33	32
LiLa <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )	10	260	13	12
LiGd <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10	250	25	24
LiY <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10	245	27	27
Li <sub>2</sub> Lu <sub>5</sub> O <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	260	28	28

Les valeurs trouvées sont nettement inférieures aux rendements du composé (Gd,Y)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> actuellement utilisé. Une part importante de l'énergie d'excitation est perdue de façon non radiative.

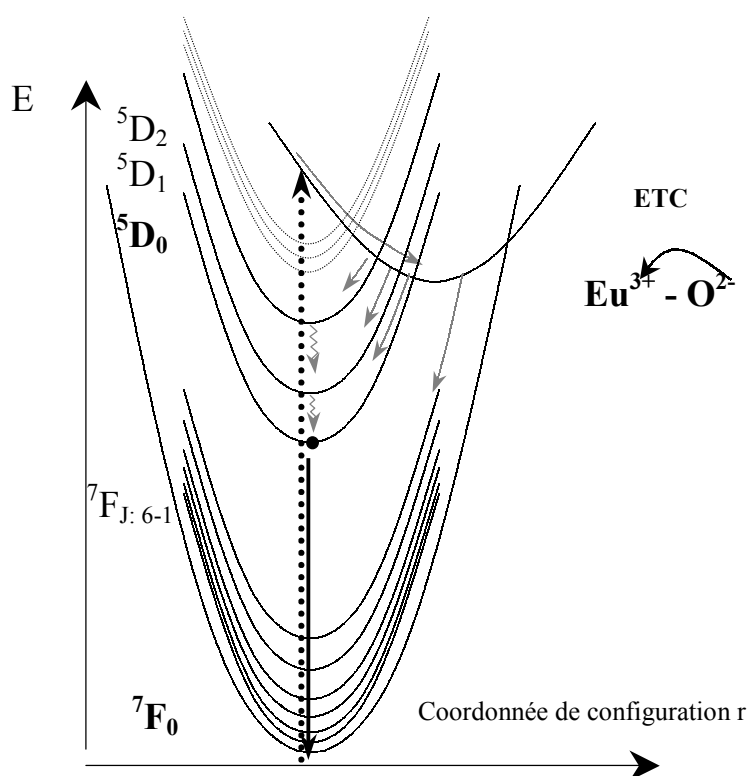
Ces rendements peuvent aussi être évalués en comparant le rapport des hauteurs des bandes de transfert de charge et d'une raie 4f-4f, sur les spectres d'excitation (Fig.2.3/4) et les spectres d'absorption (Fig.2.3/1): en raison du grand écart d'énergie entre le multiplet fondamental et le niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, la probabilité de désexcitation radiative de ce dernier est en effet totale. Le tableau 2.3/VIII donne les résultats obtenus en prenant la raie 4f-4f la plus intense au voisinage de 394nm. Les rendements ainsi obtenus sont cependant surestimés car l'absorption du réseau-hôte par rapport à celle de la raie 4f-4f n'est pas négligeable (Fig.2.3/1).

Tableau 2.3/VIII Evaluation du rendement quantique  $\rho_{\text{int}}$  pour une excitation dans la B.T.C. par comparaison des spectres d'excitation et d'absorption.

Composés	% molaire de Eu <sup>3+</sup>	A	B	$\rho_{\text{int}}$ (%)
		$\left( \frac{I(BTC)}{I(4f)} \right)$ Spectres d'excitation	$\left( \frac{I(BTC)}{I(4f)} \right)$ Spectres d'absorption	$\frac{A}{B} \times 100$
LaBO <sub>3</sub>	10	1,3	5,7	23
(Gd,Y)BO <sub>3</sub>	5	10	10,6	94
Gd <sub>17,33</sub> B <sub>8</sub> O <sub>38</sub>	10	1,4	6,4	22
Li <sub>3</sub> La <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20	0,9	4,9	18
LiLa <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )	10	1,0	5,6	18
LiGd <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10	1,9	6,1	30
LiY <sub>6</sub> O <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10	2,0	4,5	44



G. Blasse a montré que le rendement quantique de luminescence associé à l'absorption dans la B.T.C. de  $\text{Eu}^{3+}$  dépend de la position de cette dernière [2.G/9]. Les rendements les plus élevés sont obtenus pour les E.T.C. de plus haute énergie. C'est une condition pour que cet état soit dépeuplé uniquement par des transitions non radiatives vers le niveau  $^5\text{D}_0$  et les niveaux supérieurs et non vers le multiplet ( $^7\text{F}_J$ ) fondamental. En effet, une position de l'E.T.C. à trop basse énergie peut entraîner une perte de l'énergie d'excitation de façon non radiative comme le montre le diagramme des courbes de configuration de l'euporium trivalent (Fig.2.3/6). Après l'excitation dans l'E.T.C., la modification de la liaison entraîne une variation de la coordonnée de configuration,  $\Delta r$ . Après relaxation au bas de la parabole de l'E.T.C., sont peuplés préférentiellement par des transitions non radiatives, les niveaux 4f dont les courbes de configuration coupent celle relative à l'E.T.C. près de son minimum. Si l'énergie de ce dernier est élevée et  $\Delta r$  faible, les processus non radiatifs conduisent uniquement aux niveaux  $^5\text{D}_0$ ,  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$ . Dans le cas contraire, il existe une certaine probabilité de transition non radiative vers les niveaux  $^7\text{F}_J$ , entraînant une diminution du rendement.



(Fig. 2.3/7) Diagramme de courbes de configuration de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Le tableau 2.3/IX ci-dessous donne les valeurs des positions des E.T.C. et des rendements quantiques associés au sein de divers composés.

Tableau 2.3/IX Rendements quantiques au sein de divers composés.

Composés	$\lambda_{B.T.C. max}$ (nm)	Rendement interne	Composés	$\lambda_{B.T.C. max}$ (nm)	Rendement interne
GdBO <sub>3</sub> [2.G/9, 2.3/36]	235	70-100	MgLaB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> [2.3/42]	255	40
Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> [2.3/37]	220-235	80-100	BaLaB <sub>9</sub> O <sub>16</sub> [2.3/41]	258	45
CaYBO <sub>4</sub> [2.3/38]	240	70	GdAlO <sub>3</sub> [2.3/43]	263	25
NaGdO <sub>2</sub> [2.3/39]	243	75	LaBO <sub>3</sub> [2.3/16, 44, 45]	270	20-23
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cubiq [2.3/40]	243	70	GdB <sub>3</sub> O <sub>6</sub> [2.3/16]	270	25
BaGdB <sub>9</sub> O <sub>16</sub> [2.3/41]	249	65	LaYO <sub>3</sub> [2.3/43]	236-291	15
GdAl <sub>3</sub> B <sub>4</sub> O <sub>12</sub> [2.3/31]	249	45	LaAlO <sub>3</sub> [2.3/44]	310	10

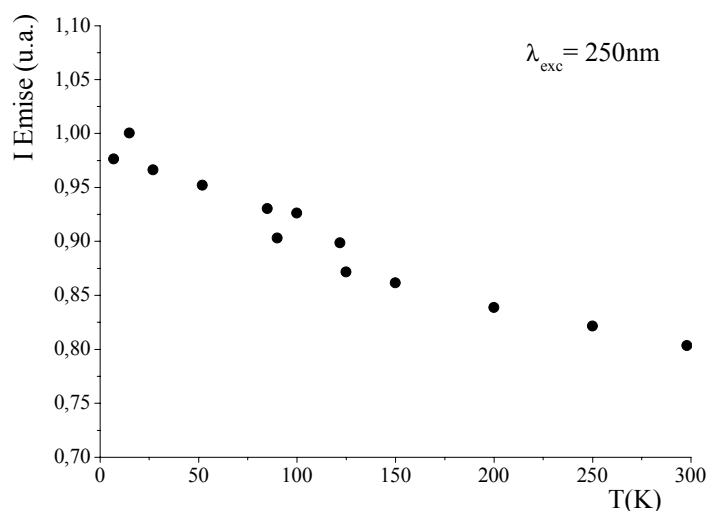
Un rendement très élevé dans les composés oxygénés nécessite que le maximum de la bande de transfert de charge se situe au-dessous de 240nm. Parmi les borates ou oxyborates de lithium et de terre rare étudiés, le rendement le plus élevé est présenté par le borate Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> dont la bande de transfert de charge est maximum à 250nm. Dans les autres phases à l'yttrium ou celles au gadolinium ou au lutécium, le maximum de la bande de transfert de charge est situé dans le même domaine (Tableau 2.3/VII) mais en raison de la multiplicité de sites, elle s'étend à plus grandes longueurs d'onde; il en résulte des rendements plus faibles. Les valeurs les plus basses sont obtenues par les phases au lanthane dont la bande de transfert de charge s'étend au-delà de 300nm.

Une limitation des processus de désexcitation non radiative est attendue lorsque la taille des atomes de terre rare de la matrice diminue puisqu'il en résulte un déplacement de la B.T.C. vers les courtes longueurs d'onde. Ainsi le remplacement du gadolinium par l'yttrium au sein de la phase LiLn<sub>6</sub>O<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> améliore d'environ 8% le rendement quantique interne.

L'extinction thermique de l'émission <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>J</sub> de l'ion Eu<sup>3+</sup> n'est observée que bien au-dessus de 300K [2.3/47]. Elle est causée par des transitions non radiatives du niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub> vers l'E.T.C., suivies de transitions non radiatives vers le multiplet fondamental <sup>7</sup>F<sub>J</sub> [2.3/46]. L'écart important entre les niveaux <sup>5</sup>D<sub>0</sub> et l'E.T.C. confère à l'émission une stabilité élevée.

Une étude à basse température confirme que ce mécanisme ne peut être responsable de la faible valeur des rendements obtenus pour les borates ou les oxyborates de lithium et de

terre rare. Entre 6 et 300K, l'intensité diminue modérément et de manière progressive (Fig.2.3/8) alors que la chute serait exponentielle dans le cas précédent.



(Fig.2.3/8) Variation de l'intensité d'émission de  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}$  10% entre 6 et 300K pour une excitation à 250nm.

Les variations de l'intensité globale enregistrées entre 6 et 300K pour des excitations dans la B.T.C. sont de 33% pour  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}$ , 23% pour  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}$  (Fig.2.3/8), 20% pour  $\text{LiLa}_2\text{O}_2(\text{BO}_3): \text{Eu}^{3+}$  et 8% pour  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}$ . La durée de vie du niveau  $^5\text{D}_0$  reste de plus inchangée.

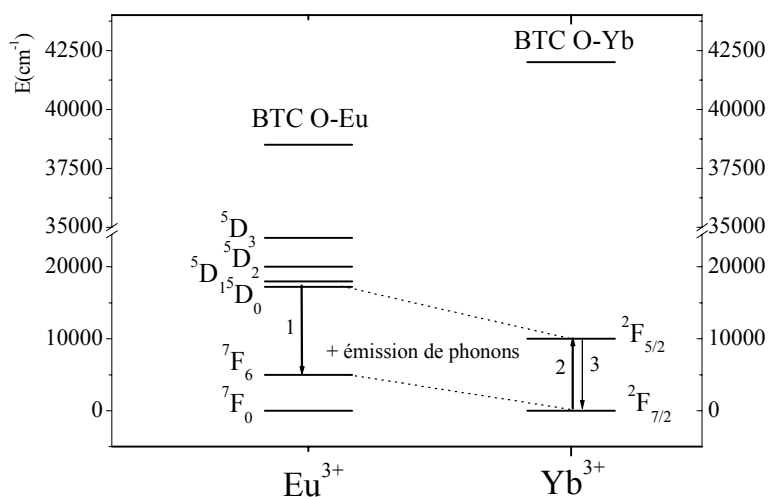
On peut donc conclure que les pertes non radiatives à 300K sont dues principalement au fait qu'après relaxation de l'E.T.C., il existe une probabilité importante de transitions non radiatives vers le multiplet  $^7\text{F}_1$ . La variation d'intensité entre 6 et 300K peut être due à une augmentation de la probabilité de ces transitions par rapport à celle des transitions E.T.C.- $^5\text{D}_1$  conduisant au peuplement du niveau émetteur  $^5\text{D}_0$ . Le déplacement de la limite d'absorption du réseau, en particulier dans le cas des phases au lanthane, peut également contribuer à la diminution d'intensité.

### 2.3.8. Remarque : émission de $\text{Eu}^{3+}$ dans $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

L'oxyborate de formulation  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  se forme avec le lutécium et l'ytterbium. L'émission de l'euporium trivalent dans la matrice à base d'ytterbium est extrêmement faible : pour une excitation dans la B.T.C. euporium-oxygène ou dans une raie d'absorption 4f-4f ( $\sim 394\text{nm}$ ) et pour un même taux d'euporium substitué à la terre rare (10%), l'émission globale

de  $\text{Eu}^{3+}$  est nettement supérieure pour la phase dont le composant principal est le lutécium. On peut donc considérer celle-ci comme étant éteinte au sein de  $\text{Li}_2\text{Yb}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

L'explication de cette extinction est un phénomène de relaxation croisée entre les niveaux  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_6$  de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\sim 12000\text{cm}^{-1}$ ) et les niveaux  $^2\text{F}_{7/2} - ^2\text{F}_{5/2}$  de  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\sim 10260\text{cm}^{-1}$ ), l'émission de phonons compensant la différence d'énergie (Fig.2.3/9).



(Fig.2.3/9) Processus de transfert d'énergie par relaxation croisée entre l'euprium et l'ytterbium

Nous avons pu montrer en effet que l'émission  $^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{F}_{7/2}$  de l'ytterbium peut être excitée par l'intermédiaire de l'euprium. De façon à limiter les phénomènes d'extinction par concentration, l'ytterbium a été dilué au sein de la phase au lutécium. Des études de luminescence des composés  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  ont été réalisées pour un taux d'ytterbium fixe de 1% et des taux d'euprium de 0,25 et 1%.

Le spectre d'excitation de la transition à 975nm de l'ytterbium fait apparaître clairement la contribution à cette émission des raies d'absorption 4f-4f de l'euprium dans le domaine de l'ultraviolet et du visible (Fig.2.3/10a.). La figure 2.3/10b montre, pour une excitation dans la raie à 394nm de l'euprium, l'augmentation d'intensité de l'émission de l'ytterbium avec la teneur en euprium.

Le transfert euprium-ytterbium a été étudié en 1972 par N.S. Yamada et al. au sein de l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [2.3/48]. A basse température, 77K, l'écart d'énergie entre les transitions  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_6$  de l'euprium et  $^2\text{F}_{7/2} - ^2\text{F}_{5/2}$  de l'ytterbium est de  $1670\text{cm}^{-1}$  ce qui correspond à l'énergie de quatre phonons au sein de cette matrice (énergie de phonon  $\approx 400\text{cm}^{-1}$ ). La probabilité de transfert annoncée est de  $17\text{s}^{-1}$  pour des concentrations d'ions donneurs et d'ions accepteurs de 1 et 4%. En revanche, la probabilité de transfert entre le holmium (niveaux  $^5\text{S}_2 - ^5\text{I}_4$ ) et le thulium (niveaux  $^3\text{H}_6 - ^3\text{F}_4$ ) est de  $18000\text{s}^{-1}$  au sein de la

même matrice, l'écart énergétique de  $460\text{cm}^{-1}$  ne correspondant plus qu'à l'énergie d'un phonon.

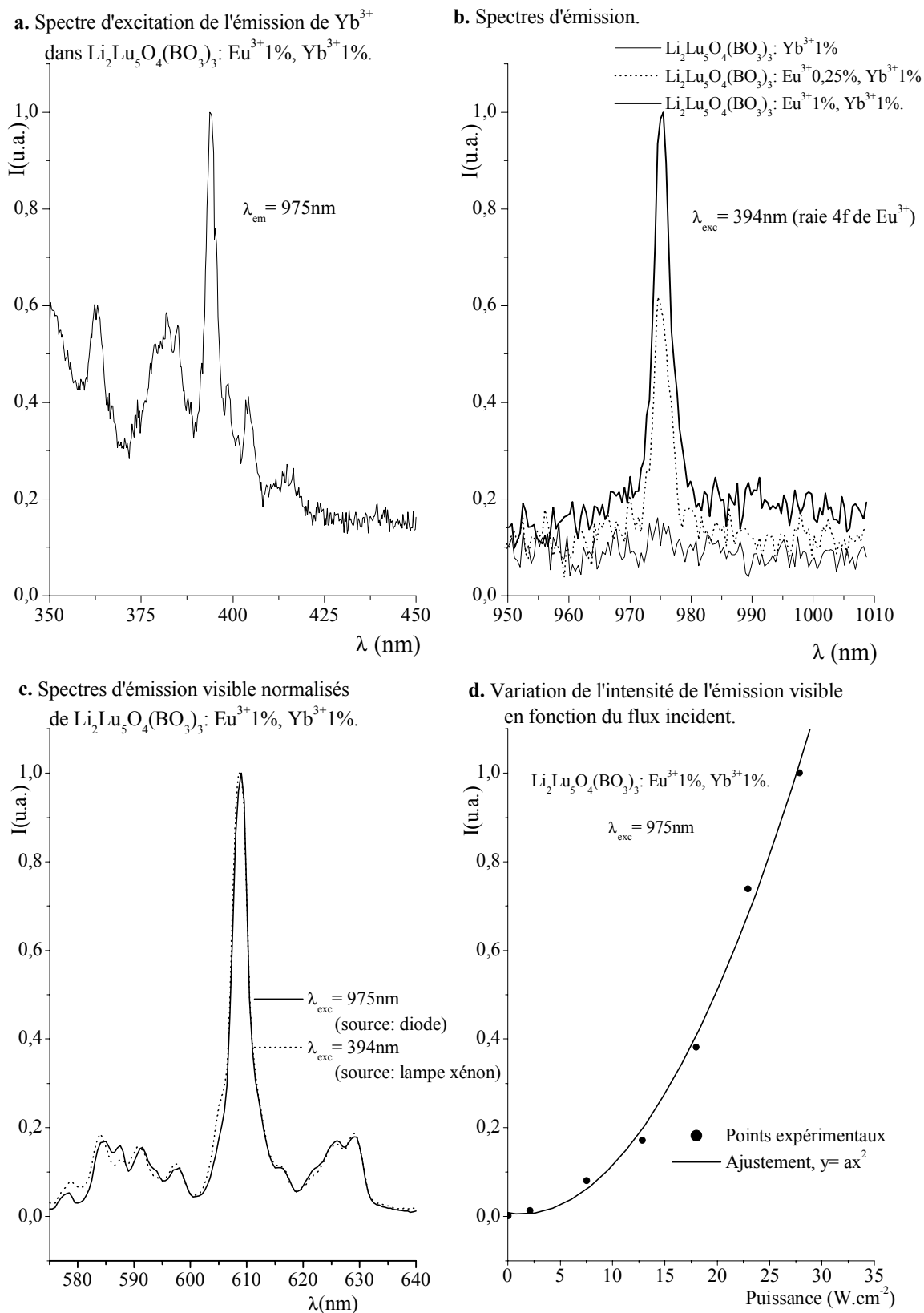
Pour un borate comportant du bore en coordinence triangulaire, l'énergie de phonon peut atteindre des valeurs proches de  $1700\text{cm}^{-1}$ . Un seul phonon étant nécessaire pour combler l'écart énergétique, on peut s'attendre à une probabilité de transfert europium-ytterbium plus importante que pour l'oxyde d'yttrium.

La durée de vie de l'émission à  $609\text{nm}$  de  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}1\%, \text{Yb}^{3+}1\%$  suit une loi exponentielle. Le temps de déclin  $\tau_{(\text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+})}$  est égal à  $2,07\text{ms}$  ( $\tau_{\text{Eu}^{3+}}$  de  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}1\%$  est égale à  $2,34\text{ms}$ ). La probabilité de transfert  $W_{\text{transfert}}$  est donnée par la formule :

$$\frac{1}{\tau_{(\text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+})}} = \frac{1}{\tau_{\text{Eu}^{3+}}} + W_{\text{transfert}}$$

$$W_{\text{transfert}} \approx 60\text{s}^{-1}$$

Pour un taux d'occupation du site de la terre rare en ions accepteurs de  $1\%$ , la valeur de  $W_{\text{transfert}}$  est déjà trois fois supérieure à ce qui a été observé pour un taux de  $4\%$  dans l'oxyde d'yttrium.

(Fig.2.3/10) Etudes des transferts d'énergie europium-ytterbium dans la phase  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

Nous avons également mis en évidence un transfert inverse (de l'ytterbium sur l'europium) par addition de photons. Parce que sa luminescence n'est pas affectée par les processus de relaxation croisée et qu'en conséquence il peut être introduit en grande quantité, l'ytterbium permet d'accroître fortement le rendement de conversion infrarouge→ visible d'ions tels que l'erbium ou le thulium [2.3/49, 50]. L'existence d'un transfert ytterbium-europium a été signalée pour la première fois à notre connaissance dans un article de W. Streck et al. paru au cours de ce travail [2.3/51]. L'étude a été effectuée sur un cristal de  $\text{KYb}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}(\text{WO}_4)_2$ .

L'excitation de l'ytterbium dans l'oxyborate  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  codopé europium, ytterbium, par une diode laser AOC émettant à 975nm (bande spectrale de 2 à 4 nm) conduit à une émission de l'europium trivalent dans le domaine du visible (Fig.2.3/10c). La répartition spectrale de cette émission est identique à celle obtenue pour une excitation directe dans une raie d'absorption 4f-4f ( $\lambda_{\text{exc}}$ : 394nm) de l'europium (Fig.2.3/10c). L'examen des niveaux d'énergie intervenant dans le processus de transfert fait apparaître qu'il ne peut y avoir de transfert direct de l'ytterbium sur l'europium, l'écart d'énergie entre les deux niveaux 4f de l'ytterbium étant bien plus faible que l'écart entre les niveaux  $^5\text{D}_0$  et  $^7\text{F}_6$  de l'europium (Fig.2.3/11).

Deux mécanismes de transfert ytterbium-europium dans  $\text{KYb}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}(\text{WO}_4)_2$  ont été proposés.

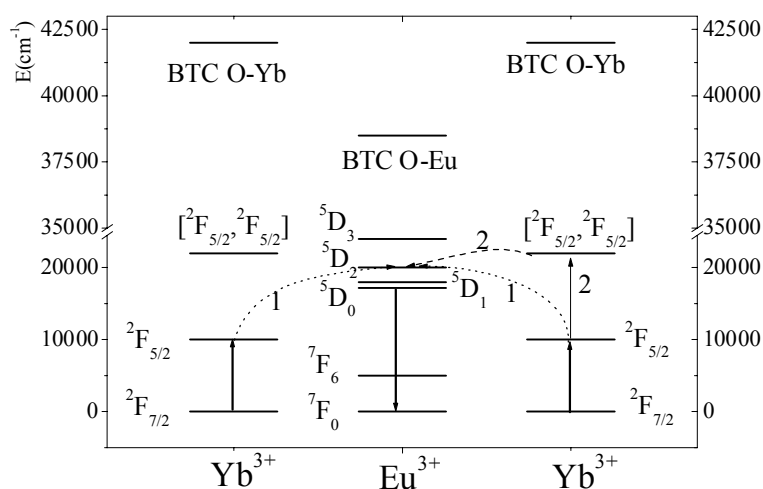
1) L'énergie de deux atomes d'ytterbium dans l'état  $^2\text{F}_{2/5}$  est transférée sur le niveau  $^5\text{D}_2$  de  $\text{Eu}^{3+}$ . Il faut pour cela que la somme des énergies du système donneur corresponde au niveau excité de l'accepteur. Les états excités  $^5\text{D}_2$  et  $^5\text{D}_1$  relaxent non radiativement sur le niveau  $^5\text{D}_0$  qui se désexcite de façon radiative jusqu'à l'état fondamental (Fig.2.3/11, mécanisme 1).

Ce processus d'excitation coopérative nécessite **l'absorption simultanée de deux photons**.

#### Remarque:

L'addition de deux photons provenant de l'excitation de deux atomes d'ytterbium sur un troisième atome accepteur a été observée par F.W. Ostermayer et L.G. van Uitert (1970) dans le fluorure  $\text{YF}_3$  co-dopé ytterbium et terbium. La somme des énergies de ces deux photons correspond en effet au niveau  $^5\text{D}_4$  (transition  $^7\text{F}_6 - ^5\text{D}_4$ ) [2.3/52].

2) Le second mécanisme fait intervenir la paire  $[^2F_{5/2}, ^2F_{5/2}]$  dont l'énergie est d'environ  $22000\text{cm}^{-1}$ . La **relaxation simultanée** d'une paire d'ions ytterbium à l'état excité peut engendrer l'émission d'un photon unique d'énergie double de celle de la transition  $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ . Un tel phénomène explique la luminescence verte observée au sein du composé  $\text{YbPO}_4$  pour une excitation au voisinage du micron [2.3/53]. Dans le cas présent, ce processus dit de luminescence coopérative entraîne un transfert d'énergie vers le niveau  $^5D_2$  dont l'énergie est voisine de celle de la paire  $[^2F_{5/2}, ^2F_{5/2}]$  (Fig.2.3/11, mécanisme 2).



(Fig.2.3/11) Mécanismes de transfert d'énergie ytterbium - europium dans  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ .

L'intensité de l'émission obtenue augmente rapidement avec le flux de photons incidents (Fig.2.3/10d). La variation d'intensité d'émission en fonction de la puissance appliquée suit une loi de type  $y = ax^b$ .

La valeur de "b" calculée pour le cristal de  $\text{KYb}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}(\text{WO}_4)_2$  est inférieure à 1,5. Dans notre cas, la valeur de "b" obtenue par ajustement des points expérimentaux donne un exposant de  $2,10 \pm 0,14$ . On retrouve la valeur théorique de 2 attendue pour ces deux mécanismes.

### 2.3.9. Synthèse des résultats obtenus sur la luminescence de $\text{Eu}^{3+}$ .

Les caractéristiques de la luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ont été déterminées pour une excitation dans la bande de transfert de charge. Ces conditions d'excitation fournissent en effet un certain nombre d'indications sur les possibilités d'utilisation d'un composé activé à



l'europium en visualisation. Dans le cas d'une excitation par le rayonnement du xénon dans un panneau à plasma (maximal à  $\sim 170\text{nm}$ ) un état de transfert de charge se forme non seulement par absorption d'une fraction du rayonnement V.U.V. par la B.T.C. mais également par absorption de la fraction de plus courte longueur d'onde par le réseau. Dans ce dernier cas, deux mécanismes sont envisageables :

- le piégeage par  $\text{Eu}^{3+}$  d'un exciton
- les captures successives d'un électron et d'un trou (formation de  $\text{Eu}^{2+}$  et d'un trou sur un oxygène voisin).

Une caractéristique commune aux oxyborates, exception faite de  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3: \text{Eu}^{3+}$ , est la probabilité élevée des transitions dipolaires électriques. La durée de vie du niveau  $^5\text{D}_0$  est nettement inférieure à celles observées dans les borates. Deux facteurs sont favorables au mélange des orbitales 4f avec des orbitales de parité opposée :

- la forte anisotropie de l'environnement de la terre rare avec en particulier des liaisons avec les oxygènes des tétraèdres  $\text{OLn}_4$  nettement plus courtes qu'avec ceux des triangles  $(\text{BO}_3)^{3-}$ ,
- une position relativement basse de la B.T.C..

La forte probabilité des transitions dipolaires électriques a, en ce qui concerne la visualisation, deux conséquences bénéfiques. D'une part, la répartition spectrale est favorable à une utilisation des composés en tant que luminophores rouges. D'autre part, les temps de déclin sont suffisamment courts pour éviter les phénomènes de rémanence à l'écran.

Cependant, conséquence de la basse position de la B.T.C., les rendements obtenus pour une excitation dans cette dernière sont faibles. Une excitation efficace par l'intermédiaire du réseau-hôte nécessiterait donc de transférer l'énergie aux niveaux 4f de  $\text{Eu}^{3+}$  sans passage par l'E.T.C.. Ceci peut se réaliser par transfert de l'énergie des paires électron-trou à un ion luminescent  $\text{Ln}^{3+}$  tel que  $\text{Gd}^{3+}$ . Il faut évidemment alors que la B.T.C. présente une faible absorption aux longueurs d'onde d'émission de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$ , 314nm pour  $\text{Gd}^{3+}$ . Cela semble être le cas de  $\text{LiGd}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  et de certains des oxyborates de La ou Y dans lesquels le gadolinium pourrait être partiellement substitué à la terre rare comme dans le cas du luminophore  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3: \text{Eu}^{3+}$  (Fig.2.3/4). On peut remarquer que l'émission de la matrice  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  coïncide aussi avec des raies d'absorption 4f-4f de  $\text{Eu}^{3+}$ .

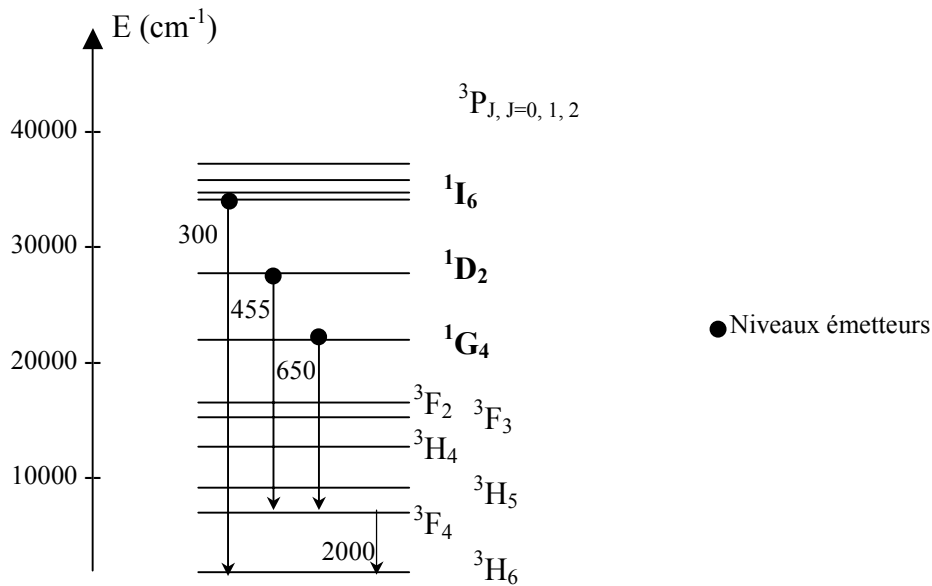
Il est à noter que des caractéristiques similaires à celles des oxyborates, forte probabilité des transitions dipolaires électriques, basse position de la B.T.C., ont été récemment mises en évidence pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les oxyphosphates [2.3/54].

## 2.4. LUMINESCENCE DES COMPOSES ACTIVES AU THULIUM TRIVALENT.

La figure 2.4/1 représente les niveaux énergétiques du thulium (configuration électronique  $4f^{12}$ ). Les transitions issues des niveaux excités de  $Tm^{3+}$  couvrent les domaines de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge.

Les transitions dans l'infrarouge sont exploitées pour l'obtention de rayonnement laser [2.4/1-3], les transitions dans le visible sont mises à profit dans des luminophores [2.4/4, 5].

Les matériaux activés au thulium possèdent des bandes d'absorption à 800 et 980nm qui permettent un pompage par des diodes. Pompés à 800nm dans le niveau  $^3H_4$ , ils présentent, suite à un processus de relaxation croisée, une transition au voisinage de  $2\mu m$  entre les niveaux  $^3F_4$  et  $^3H_6$ .



(Fig.2.4/1) Diagramme schématique des niveaux énergétiques de  $Tm^{3+}$  (exemples de transitions radiatives indiquées en nm).

Dans l'ultraviolet et le visible sont présentes les transitions issues des niveaux  $^1I_6$ ,  $^1D_2$  et  $^1G_4$  séparés du niveau inférieur par un écart suffisamment grand pour entraver les processus multiphonons (Fig.2.4/1). L'intérêt de cette terre rare pour la visualisation provient du fait que la transition prédominante issue du niveau  $^1D_2$  est la transition vers le niveau  $^3F_4$ , séparé par

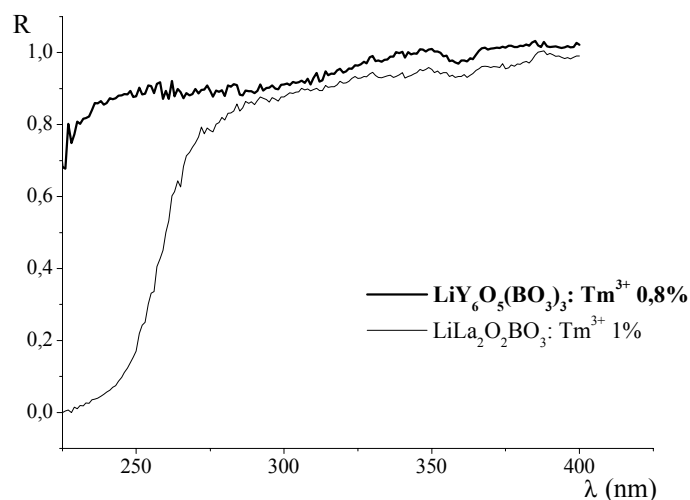
environ  $22000\text{cm}^{-1}$  ce qui correspond à une longueur d'onde de 455nm. Cette transition est la plus intense du spectre d'émission de  $\text{LaOBr: Tm}^{3+}$  utilisé dans les écrans renforçateurs de rayons X [2.4/6, 7]. Une utilisation de matériaux activés au thulium en tant que luminophores bleus est donc envisageable. Un spectre de raies permettrait en effet d'obtenir un bleu plus pur que celui du composé actuellement utilisé,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}^{2+}$ . De plus, le thulium trivalent présente une meilleure stabilité chimique que l'euporium divalent ce qui augmenterait la durée de vie du luminophore.

### 2.4.1. Nature des transitions.

#### 2.4.1.1. Spectres d'absorption

Le thulium trivalent, du fait de son caractère moins oxydant que l'euporium trivalent, demande plus d'énergie pour passer au degré d'oxydation II. Les bandes de transfert de charge oxygène-thulium sont attendues à plus courtes longueurs d'onde que les bandes de transfert de charge oxygène-euporium observées précédemment.

Les spectres de réflexion diffuse sont enregistrés sur un domaine de longueurs d'onde allant de 220 à 800nm. Les bandes de transfert de charge oxygène-thulium dans les borates et les oxyborates étudiés ne sont pas observées excepté dans l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  0,8% dont le spectre révèle le pied d'une bande d'absorption aux courtes longueurs d'onde (Fig.2.4/2). Les B.T.C. se situent à des énergies plus élevées pour les autres composés. Les taux de thulium insérés dans les composés étudiés sont faibles ( $\leq 2\%$  de substitution molaire) ; l'absorption des niveaux 4f est alors généralement insuffisante pour que les raies correspondantes soient distinctes du bruit de fond. Sur la figure 2.4/2 est représenté également le spectre de réflexion diffuse de l'oxyborate  $\text{LiLa}_2\text{O}_2(\text{BO}_3): \text{Tm}^{3+}$  0,75%. La bande observée correspond à la bande de transfert de charge oxygène-lanthane ; elle est très proche de celle du composé sans thulium reportée à la figure 2.1a. La B.T.C. du thulium est donc à une énergie plus élevée que la limite d'absorption de la matrice.



(Fig.2.4/2) Spectres de réflexion diffuse d'oxyborates activés au thulium trivalent.

#### 2.4.1.2. Spectres d'excitation.

Les spectres d'excitation du thulium dans les composés  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ ,  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  sont représentés à la figure 2.4/3a-e. Ils ont été enregistrés pour une longueur d'onde d'émission correspondant aux transitions  $^1\text{D}_2 - ^3\text{F}_4$ .

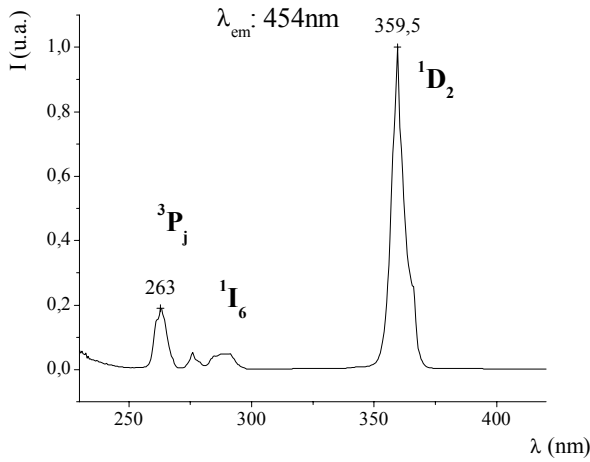
Aux courtes longueurs d'onde apparaît pour l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , le pied de la bande de transfert de charge oxygène-thulium (Fig.2.4/3d).

Les raies d'absorption des niveaux  $^3\text{P}_1$ ,  $^1\text{I}_6$  et  $^1\text{D}_2$  sont identifiables respectivement à environ 260, 285 et 360nm quelles que soient les matrices.

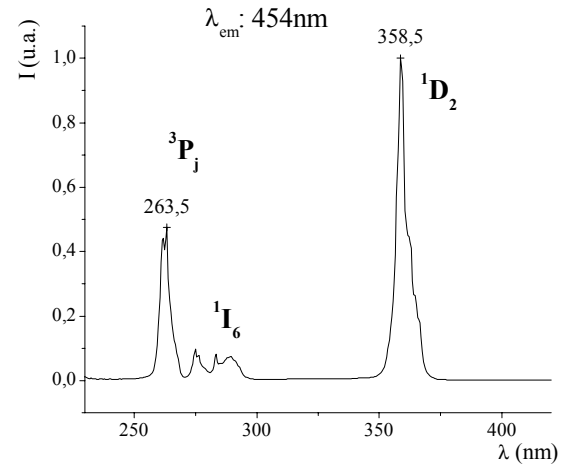
Le spectre d'excitation du composé  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  activé au thulium présente, en plus des raies d'absorption des niveaux 4f, une bande qui coïncide avec la position de la bande de transfert de charge du réseau-hôte c'est-à-dire la B.T.C. oxygène-lanthane. Elle est due à l'excitation du thulium par l'intermédiaire de la matrice mais également à l'émission de cette dernière, le transfert d'énergie matrice  $\rightarrow \text{Tm}^{3+}$  n'étant que partiel pour une concentration de 0,5% (Fig.2.4/6). La longueur d'onde d'émission, à 453nm, correspond à la fois au maximum de l'émission de la matrice (Fig.2.1d) et à la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ .



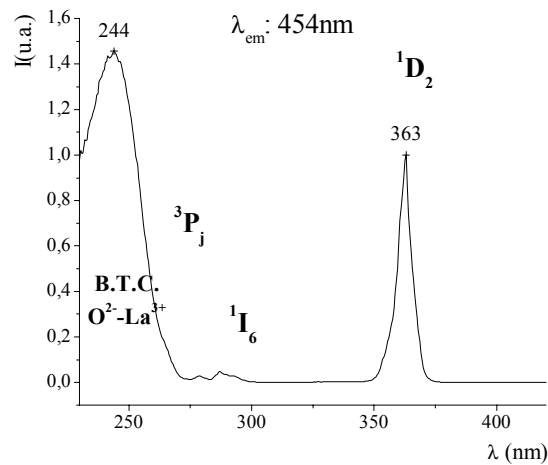
a.  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3 : \text{Tm}^{3+} 0,5\%$



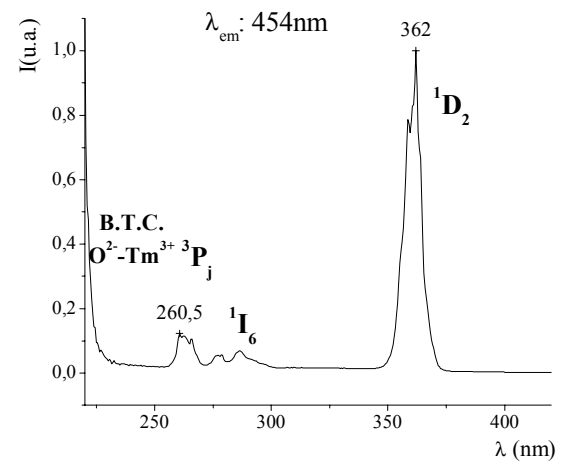
b.  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Tm}^{3+} 0,5\%$



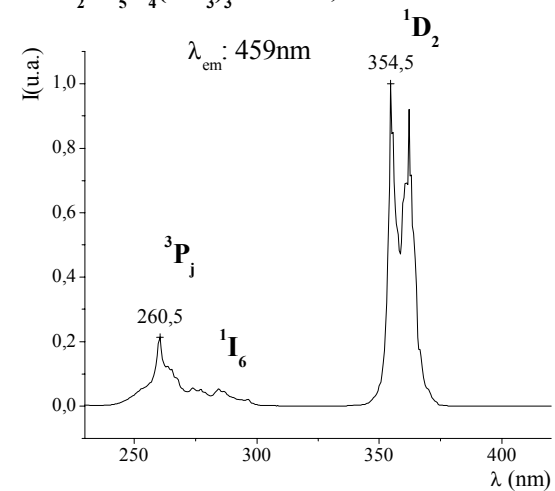
c.  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3 : \text{Tm}^{3+} 0,5\%$



d.  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Tm}^{3+} 0,5\%$



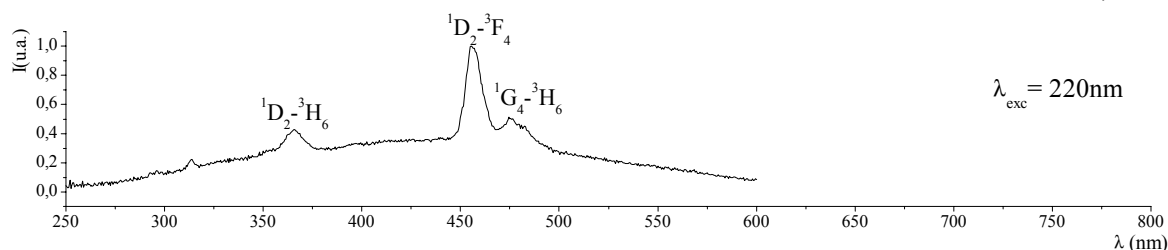
e.  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3 : \text{Tm}^{3+} 0,5\%$



(Fig.2.4/3) Spectres d'excitation de l'émission  $^1\text{D}_2 - ^3\text{F}_4$  des composés activés au thulium à 300K.

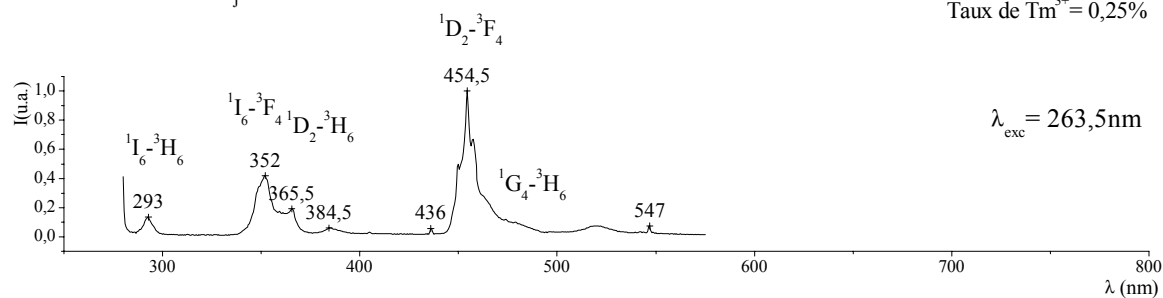
**a. Excitation à courte longueur d'onde**

Taux de  $\text{Tm}^{3+} = 1,5\%$



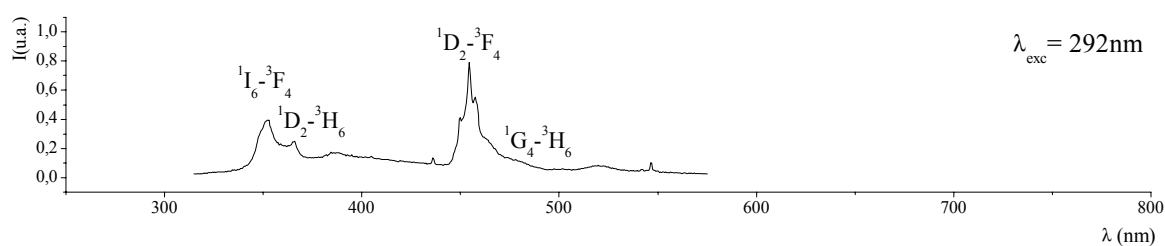
**b. Excitation dans  $^3P_J$**

Taux de  $\text{Tm}^{3+} = 0,25\%$



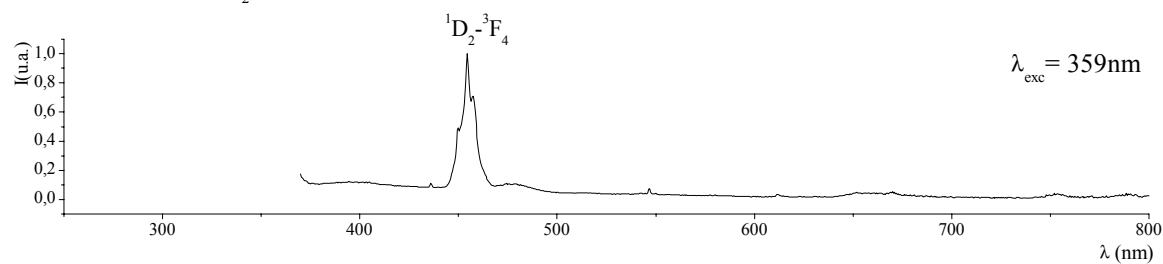
**c. Excitation dans  $^1I_6$**

Taux de  $\text{Tm}^{3+} = 0,25\%$



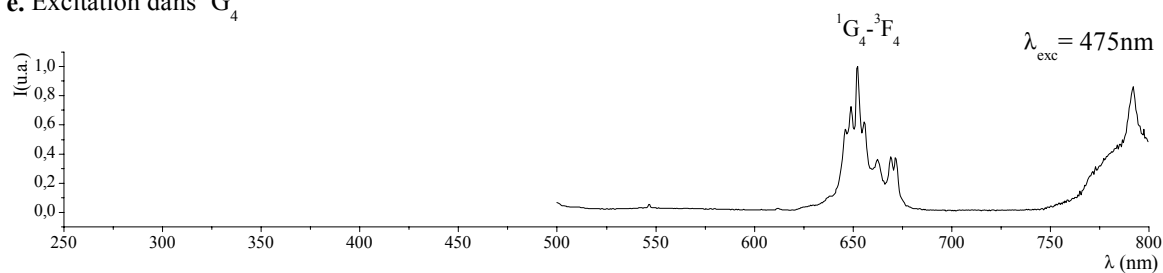
**d. Excitation dans  $^1D_2$**

Taux de  $\text{Tm}^{3+} = 0,25\%$



**e. Excitation dans  $^1G_4$**

Taux de  $\text{Tm}^{3+} = 0,25\%$



(Fig.2.4/4) Spectres d'émission du borate  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  à 300K.

## 2.4.1.3. Spectres d'émission

Il a été possible pour certains des composés étudiés, d'exciter le thulium trivalent à des longueurs d'onde correspondant à l'absorption de la matrice ou de la bande de transfert de charge oxygène-thulium (Fig.2.4/4a, 7a). Des excitations sélectives dans les niveaux d'absorption 4f-4f ont également été réalisées de façon à identifier la nature des transitions observées et déterminer les processus de désexcitation (Fig.2.4/4-8).

La lampe xénon utilisée ne permet pas une excitation au-dessous de 210nm ; le nombre de photons est alors trop faible pour que les spectres obtenus soient significatifs.

*α) Les borates de lithium et de terre rare.*

- Les composés  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$ .

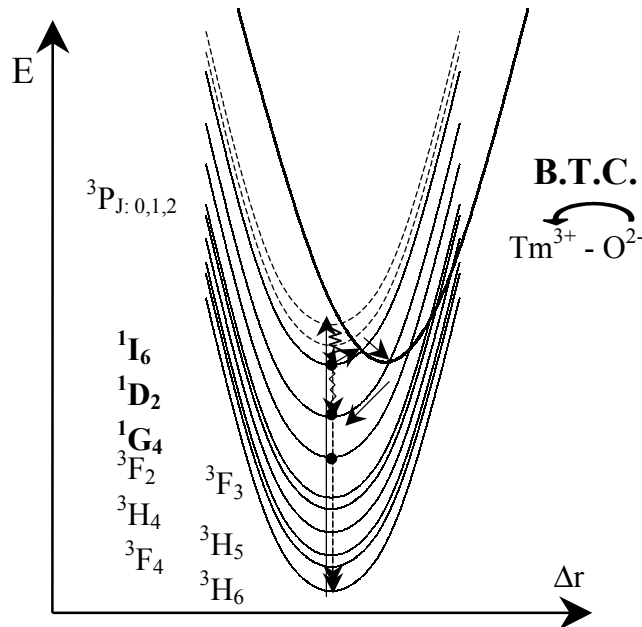
Les spectres d'émission pour diverses longueurs d'onde d'excitation sont reportés aux figures 2.4/4 et 5 respectivement pour les borates  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ .

La figure 2.4/4 montre les spectres d'émission du borate  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  0,5% pour une excitation à courte longueur d'onde, 220nm (une forte teneur en thulium a été utilisée à cette longueur d'onde en raison de la faible intensité du rayonnement d'excitation), et dans les niveaux  $^3\text{P}_J$ ,  $^1\text{I}_6$ ,  $^1\text{D}_2$  et  $^1\text{G}_4$ . Les transitions radiatives qui résultent d'une excitation sélective dans les niveaux d'absorption  $^3\text{P}_J$  ou  $^1\text{I}_6$  sont issues principalement des niveaux  $^1\text{I}_6$  et  $^1\text{D}_2$  (Fig 2.4/4b, 4c). Pour une excitation dans le niveau  $^1\text{D}_2$  l'émission à partir de ce dernier est prédominante (Fig 2.4/4d) ; celle à partir du niveau inférieur  $^1\text{G}_4$  est infime. Malgré les fréquences élevées des vibrations des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$ , l'écart d'énergie entre les niveaux  $^1\text{D}_2$  et  $^1\text{G}_4$ , environ  $6300\text{cm}^{-1}$ , est suffisant pour entraver la désexcitation de  $^1\text{D}_2$  par des transitions non radiatives multiphonons. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la forte proportion d'émission issue de  $^1\text{D}_2$  pour une excitation dans les niveaux supérieurs  $^3\text{P}_J$  ou  $^1\text{I}_6$  :

- bien que l'écart entre  $^1\text{I}_6 - ^1\text{D}_2$ , environ  $6200\text{cm}^{-1}$ , soit comparable à celui entre les niveaux  $^1\text{D}_2$  et  $^1\text{G}_4$ , en raison d'un plus fort couplage du niveau  $^1\text{I}_6$  avec les phonons, la probabilité de transition multiphonon à partir de ce niveau serait bien plus élevée que pour  $^1\text{D}_2$ ,
- en raison de la basse position de l'E.T.C. (Fig.2.4/9) il existerait une probabilité notable de transition non radiative du niveau  $^1\text{I}_6$  à l'E.T.C.. Le niveau  $^1\text{D}_2$  peut alors être



peuplé par la succession des transitions :  $^1I_6 \rightarrow \text{E.T.C.} \rightarrow ^1D_2$ . Ce mécanisme explique l'extinction thermique de l'émission issue de  $^1I_6$  dans  $\text{LaOBr: Tm}^{3+}$  [2.4/7]. Cependant, cette hypothèse implique que le niveau  $^1I_6$  et l'état de transfert de charge aient des énergies voisines et que le minimum de la parabole correspondant à ce dernier soit situé entre les paraboles des états  $^1I_6$  et  $^1D_2$ , à proximité de la seconde. Or cela devrait conduire à une position de la B.T.C. suffisamment basse pour qu'elle puisse être observée sur les spectres d'excitation.



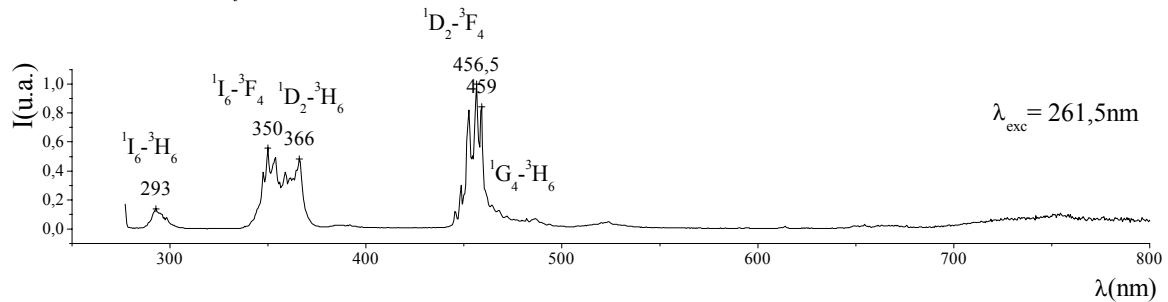
(Fig.2.4/9) Représentation schématique du diagramme des courbes de configuration de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  dans l'hypothèse d'une désexcitation du niveau  $^1I_6$  via la B.T.C..

La présence d'une bande d'émission dans le spectre obtenu pour une irradiation à 220nm avec une large bande passante (Fig.2.4/4a) montre que la luminescence résulte d'une excitation dans la matrice et non dans la B.T.C. de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ . Les raies du thulium se superposent à cette bande. L'émission issue de  $^1D_2$  est la plus intense ; des raies issues de  $^1I_6$  et  $^1G_4$  sont également présentes. L'excitation du thulium peut être due à un transfert partiel de l'énergie de l'exciton par des processus radiatifs ou non radiatifs.

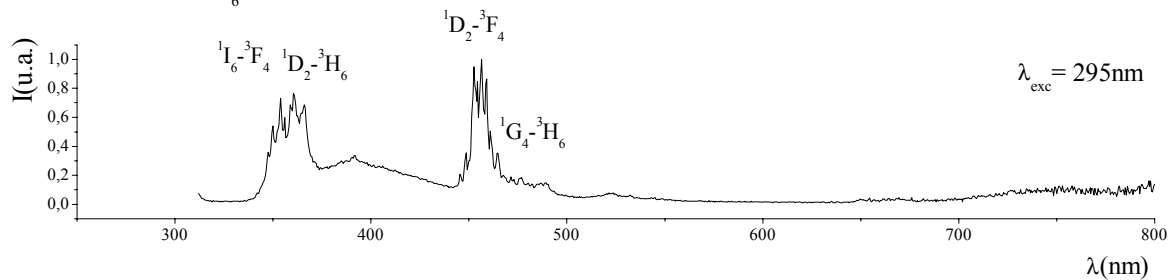
La figure 2.4/5 montre les spectres d'émission du borate  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  0,5% pour une excitation dans les niveaux  $^3P_J$ ,  $^1I_6$ ,  $^1D_2$  et  $^1G_4$ . De la même façon que précédemment, une excitation dans les niveaux  $^3P_J$  et  $^1I_6$  entraîne une émission issue principalement des niveaux  $^1I_6$  et  $^1D_2$ , la transition  $^1D_2 - ^3F_4$  dans le bleu étant la plus intense (Fig 2.4/5b, 5c). Une excitation dans le niveau  $^1D_2$  entraîne une émission issue presque uniquement de ce niveau (Fig 2.4/5d). Seule une excitation dans le niveau  $^1G_4$  permet d'observer les transitions issues de ce même niveau (Fig.2.4/5e). Nous verrons au paragraphe suivant que, dans le cas de l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , pour une excitation dans les niveaux  $^3P_J$ , l'émission issue de  $^1I_6$  est

plus intense que celle issue de  $^1D_2$  (Fig 2.4/7c). La B.T.C. du thulium s'étendant à plus grande longueur d'onde dans l'oxyborate que dans le borate  $Li_6Y(BO_3)_3$ , il semble donc que ce ne soit pas la position de cette dernière qui soit responsable de la désexcitation non radiative de  $^1I_6$  dans le borate. Les vibrations bore-oxygène affecteraient donc plus fortement la luminescence de ce niveau dans les borates. Dans l'oxyborate, la densité des groupements  $(BO_3)^{3-}$  dans le réseau est plus faible et la terre rare est liée plus fortement aux atomes d'oxygène des tétraèdres  $OLn_4$ .

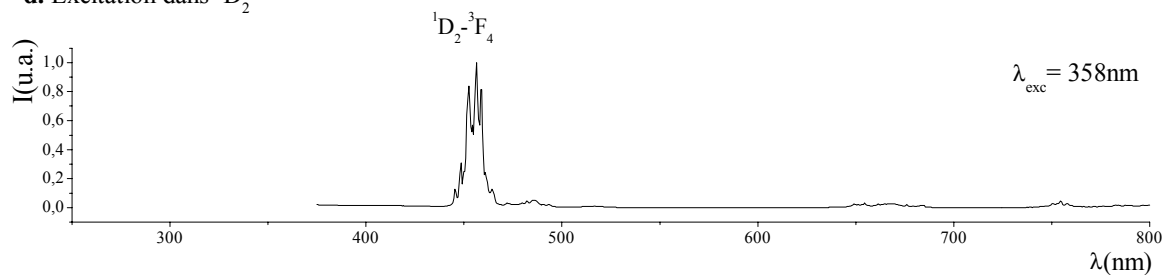
**b. Excitation dans  $^3P_1$**



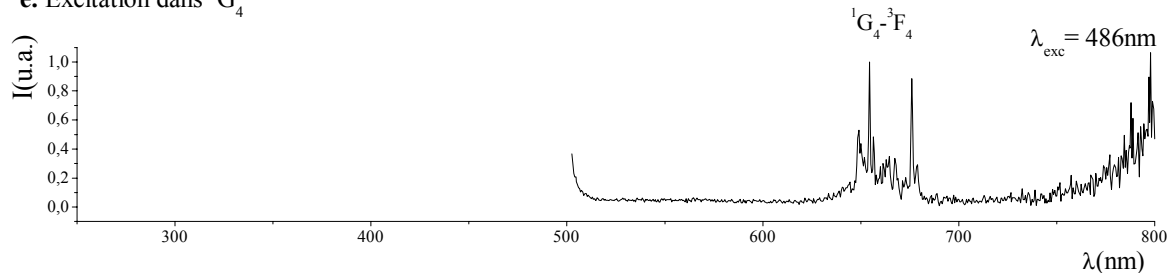
**c. Excitation dans  $^1I_6$**



**d. Excitation dans  $^1D_2$**



**e. Excitation dans  $^1G_4$**



(Fig.2.4/5) Spectres d'émission du borate  $Li_6Y(BO_3)_3$ :  $Tm^{3+}$  0,5% à 300K.

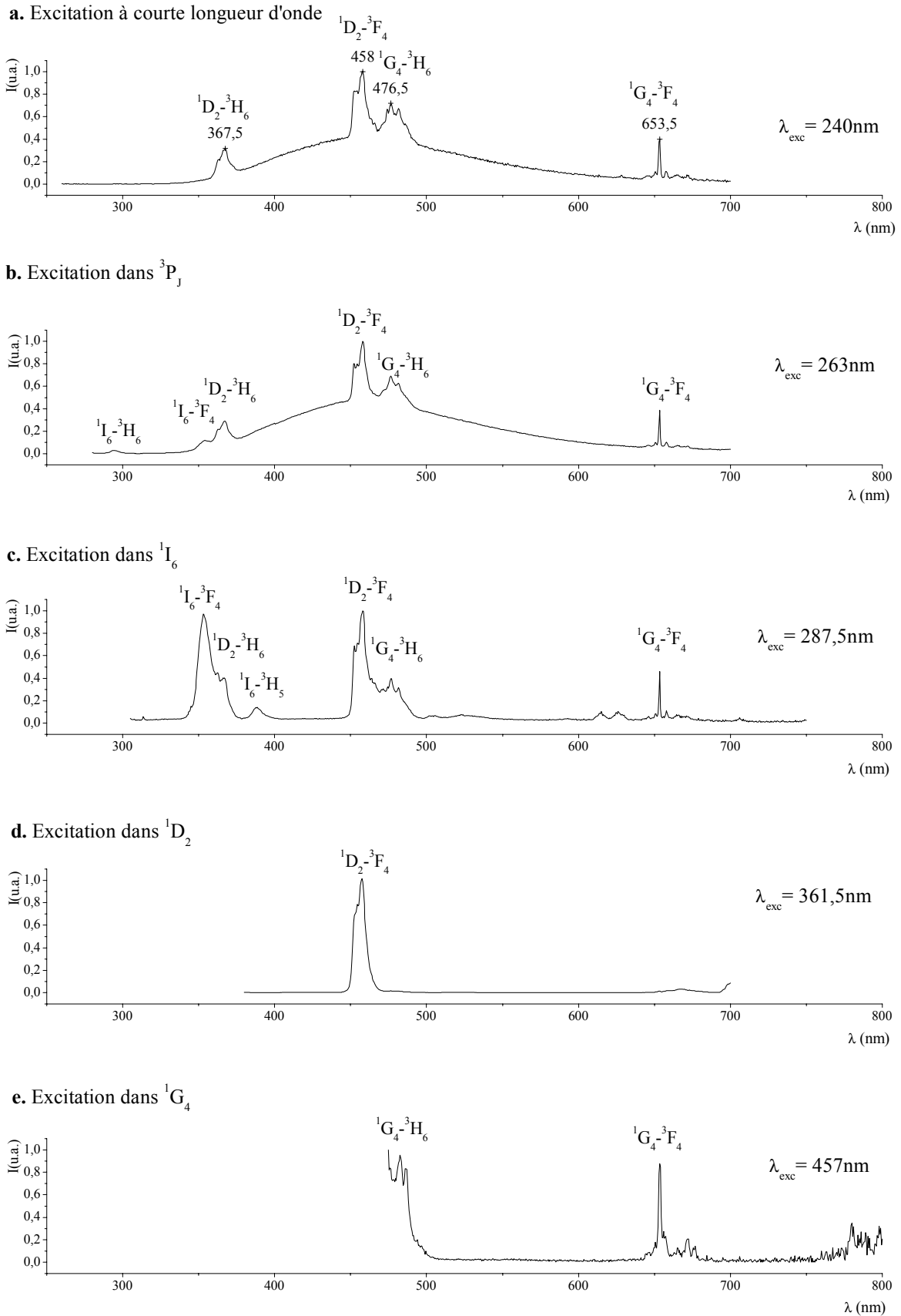
β) Les oxyborates de lithium et de terre rare.

•Le composé  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3: \text{Tm}^{3+}$

Le spectre d'excitation de l'émission à 453nm fait apparaître la bande d'absorption par transfert de charge du réseau-hôte ainsi que les raies d'absorption 4f-4f de  $\text{Tm}^{3+}$  (Fig.2.4/3c). Une excitation à 240nm dans le réseau permet l'observation de la bande d'émission de la matrice ainsi que des transitions du thulium majoritairement dans le bleu issues du niveau  $^1\text{D}_2$  ainsi que du niveau  $^1\text{G}_4$  (Fig.2.4/6a). En effet, les raies d'absorption des niveaux  $^1\text{D}_2$  et  $^1\text{G}_4$  se situent dans le domaine de longueurs d'onde de la bande d'émission de transfert de charge oxygène-lanthane qui s'étend d'environ 350 à 550nm. Le recouvrement spectral entraîne le peuplement des niveaux  $^1\text{D}_2$  et  $^1\text{G}_4$ . Les transitions issues du niveau  $^1\text{I}_6$  situé plus haut en énergie sont alors absentes du spectre d'émission (Fig.2.4/6a). L'intensité plus élevée de l'émission issue de  $^1\text{D}_2$  par rapport à celle de  $^1\text{G}_4$  peut être due à une force d'oscillateur de la transition  $^3\text{H}_6 - ^1\text{D}_2$  supérieure à celle de la transition  $^3\text{H}_6 - ^1\text{G}_4$ . En émission la probabilité des transitions  $^1\text{D}_2 - ^3\text{H}_6$  dans les matrices telles que  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{YVO}_4$  est 5 à 7 fois supérieure à celle des transitions  $^1\text{G}_4 - ^3\text{H}_6$  [2.4/2].

Une excitation dans un niveau  $^3\text{P}_J$  à 263nm entraîne comme précédemment une émission majoritairement bleue (Fig.2.4/6b). En effet, cette longueur d'onde correspond au pied de la B.T.C. oxygène-lanthane. L'émission issue du niveau  $^1\text{I}_6$  est observable et due à des processus de désexcitation multiphonons des niveaux  $^3\text{P}_J$ .

Le spectre d'émission pour une excitation dans un niveau  $^3\text{P}_J$  à 287,5nm montre principalement les transitions issues de  $^1\text{I}_6$ ,  $^1\text{D}_2$  et également des transitions issues de  $^1\text{G}_4$  (Fig.2.4/6c). L'excitation réalisée dans le niveau  $^1\text{D}_2$  indique que la probabilité de transition non radiative vers le niveau  $^1\text{G}_4$  est très faible (Fig.2.4/6d). Entre les deux mécanismes envisagés précédemment pour expliquer la désexcitation non radiative de  $^1\text{I}_6$ , on a privilégié cette fois-ci le mécanisme faisant intervenir l'E.T.C. (Fig 2.4/9). Si on suppose que les processus de relaxation croisée sont négligeables, seul ce mécanisme permet en effet d'expliquer la présence d'une émission issue de  $^1\text{G}_4$  pour une excitation dans  $^1\text{I}_6$  (Fig 2.4/6c) alors qu'elle est absente pour une excitation dans  $^1\text{D}_2$ . Il semble donc que le niveau  $^1\text{I}_6$  se trouve à une énergie suffisamment voisine de l'E.T.C. oxygène-thulium et qu'il soit dépeuplé au profit de  $^1\text{D}_2$  et  $^1\text{G}_4$ .



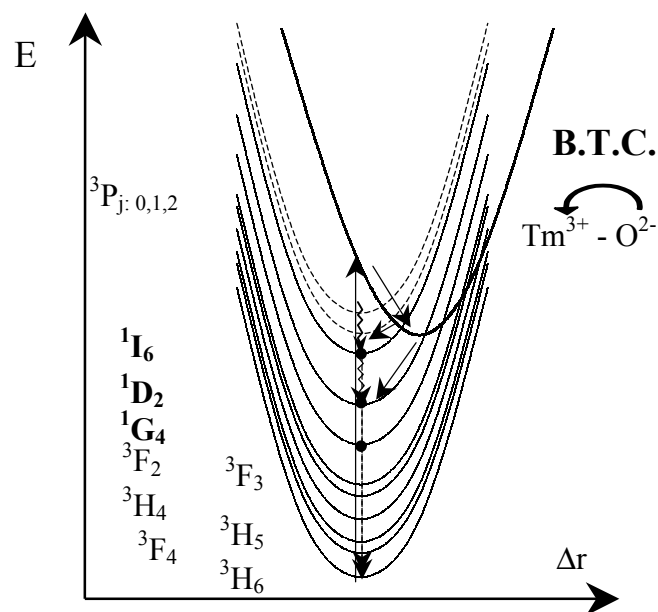
(Fig.2.4/6) Spectres d'émission de l'oxyborate  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3: \text{Tm}^{3+} 0,25\%$  à 300K.

•Le composé  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Tm}^{3+}$

Les spectres d'émission représentés aux figures 2.4/7a, 7b, 7c font apparaître une inversion dans le rapport des transitions radiatives issues des niveaux  $^1\text{I}_6$  et  $^1\text{D}_2$  lorsque que le thulium est excité via la B.T.C. ou dans les niveaux d'absorption  $^3\text{P}_J$ ,  $^1\text{I}_6$  du thulium : pour une excitation à 210nm, en raison de la position relativement basse de l'état de transfert de charge, l'émission issue de  $^1\text{D}_2$  est prédominante.

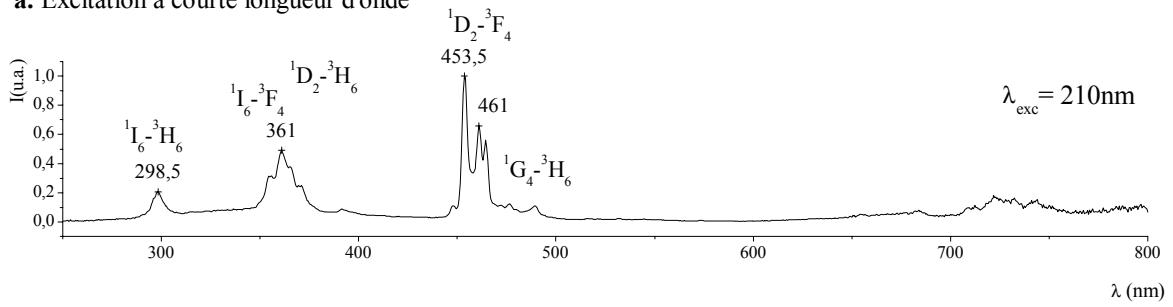
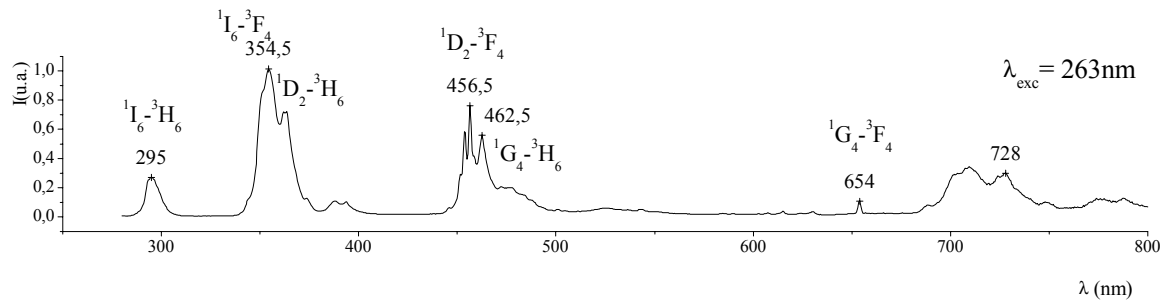
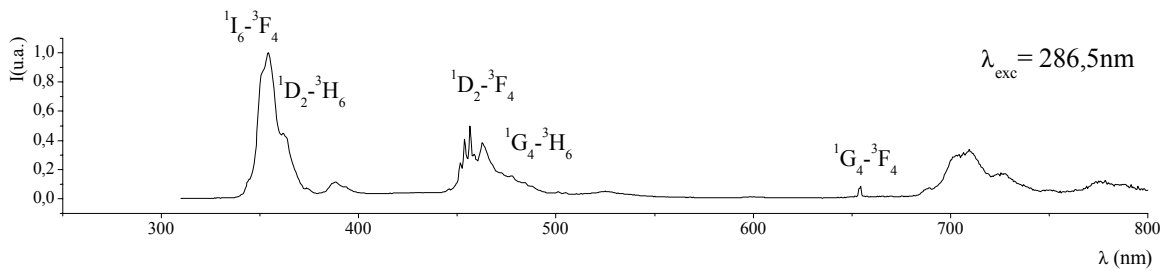
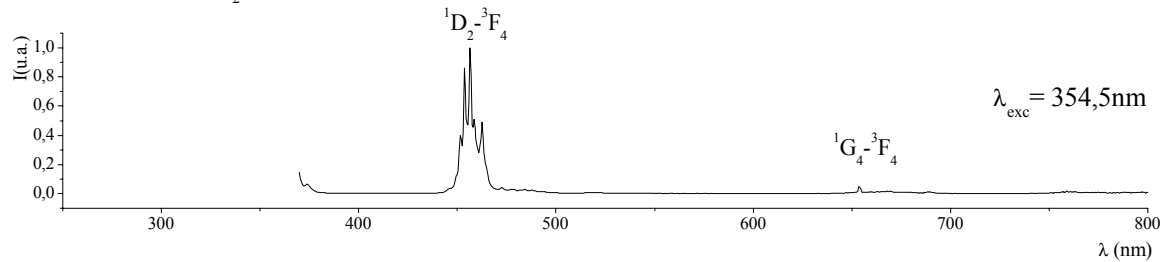
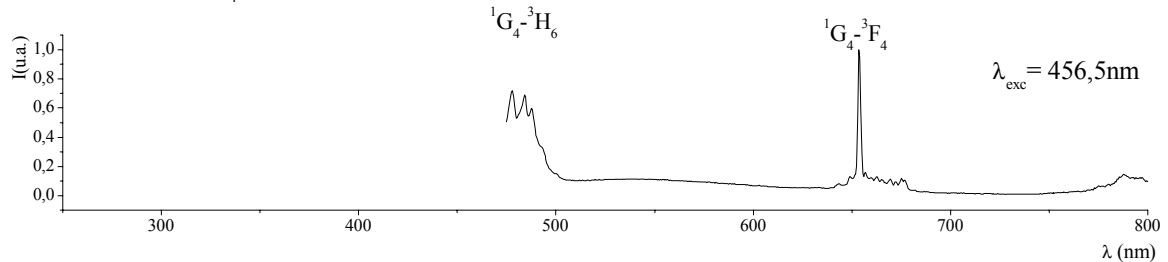
Pour une excitation à 263nm dans un niveau  $^3\text{P}_J$  ou à 286,5nm dans le niveau  $^1\text{I}_6$ , l'émission de ce dernier est la plus intense. On en conclut donc que l'énergie de l'E.T.C. est supérieure à celle du niveau  $^1\text{I}_6$ . L'émission issue de  $^1\text{D}_2$  juxtaposée à celle de  $^1\text{I}_6$  peut être due soit à des transitions multiphonons soit à une certaine probabilité de transition non radiative via l'E.T.C. (Fig.2.4/7b, 10).

Comme dans le cas de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ , la probabilité de transition non radiative de  $^1\text{D}_2$  à  $^1\text{G}_4$  est extrêmement faible vis-à-vis de la probabilité radiative de  $^1\text{D}_2$ .



(Fig.2.4/10) Représentation schématique du diagramme des courbes de configuration de  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3 : \text{Tm}^{3+}$  et de  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3 : \text{Tm}^{3+}$ .

## a. Excitation à courte longueur d'onde

b. Excitation dans  $^3P_J$ c. Excitation dans  $^1I_6$ d. Excitation dans  $^1D_2$ e. Excitation dans  $^1G_4$ (Fig.2.4/7) Spectres d'émission de l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ :  $\text{Tm}^{3+}$  0,3% à 300K.

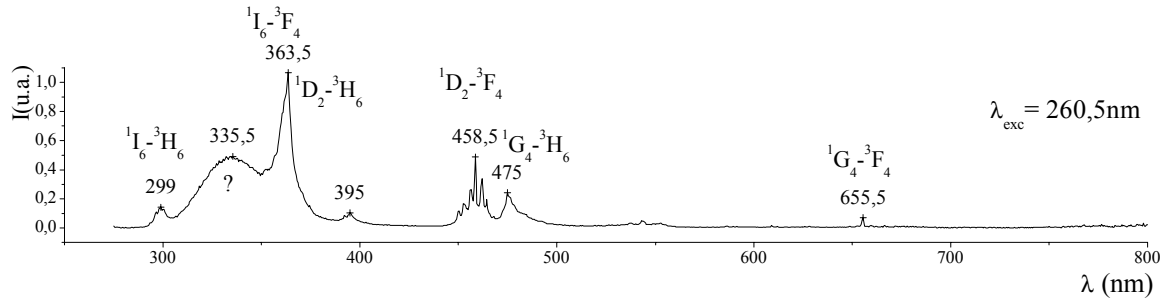
- Le composé  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3 : \text{Tm}^{3+}$

Une excitation à 210nm n'est pas suffisante pour faire apparaître l'émission du thulium trivalent. La bande d'absorption par transfert de charge se situe en effet à des énergies plus importantes que dans le cas décrit précédemment.

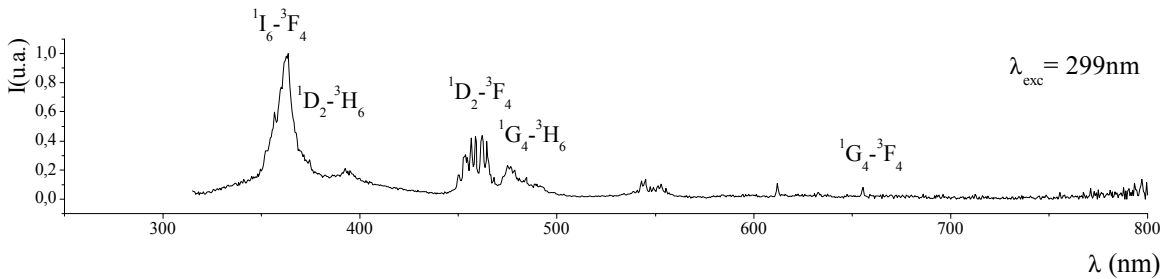
Les distribution spectrales pour des excitations dans les niveaux 4f de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  sont très proches de celles observées pour  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  : des excitations sélectives dans les niveaux  $^3\text{P}_J$  ou  $^1\text{I}_6$  entraînent des émissions situées en majorité dans le domaine de l'ultraviolet issues de  $^1\text{I}_6$  (Fig.2.4/8b, 8c). Comme avec les autres matrices étudiées, le peuplement des niveaux  $^1\text{G}_4$  par des transitions non radiatives à partir des niveaux  $^1\text{D}_2$  est très faible (Fig.2.4/8d).

On note que la répartition spectrale pour un même type de transition diffère quelque peu selon la longueur d'onde d'excitation ; ceci est la conséquence de la multiplicité des sites (5). L'origine de la bande d'émission à 335nm dans le spectre 8b n'a pas été déterminée.

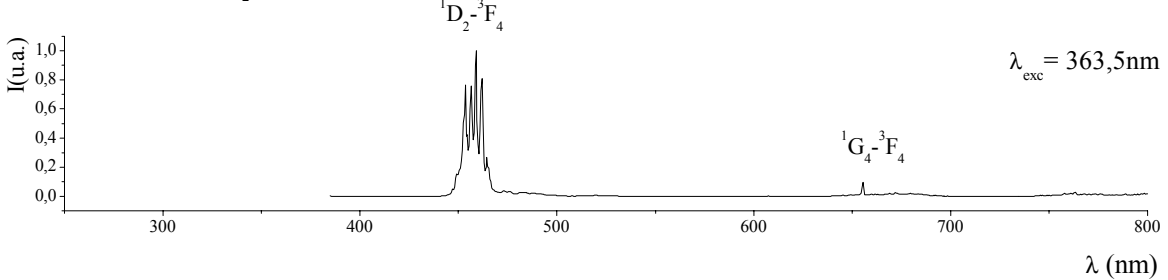
**b. Excitation dans  $^3P_J$**



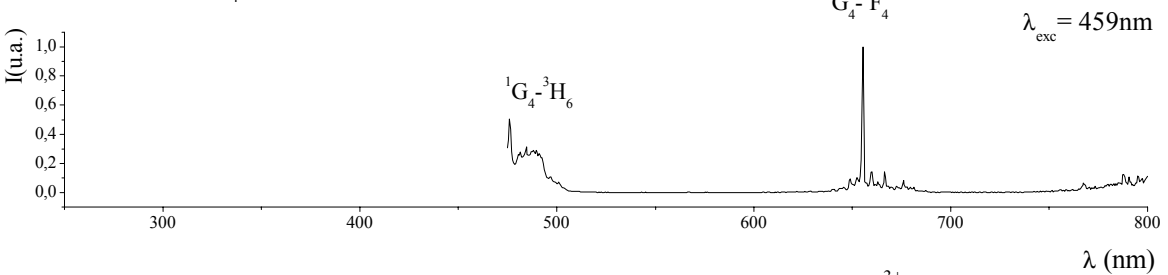
**c. Excitation dans  $^1I_6$**



**d. Excitation dans  $^1D_2$**



**e. Excitation dans  $^1G_4$**



(Fig.2.4/8) Spectres d'émission de l'oxyborate  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ :  $\text{Tm}^{3+}$  0,5% à 300K.



### 2.4.2. Influence de la concentration sur la luminescence du thulium.

L'influence de la concentration en thulium sur l'intensité totale de l'émission pour une excitation via la matrice ou dans la bande de transfert de charge du thulium a été déterminée pour le borate  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$  et les oxyborates  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  et  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ . Les taux optimaux pour l'intensité globale sont reportés dans le tableau ci-dessous.

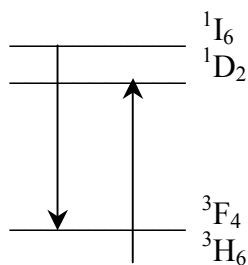
Tableau 2.4/I Concentration optimale en  $\text{Tm}^{3+}$ .

	$\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$	$\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$	$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$
$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	220	240	210
Taux de $\text{Tm}^{3+}$ %	1,5	0,5* 1**	0,8

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

L'émission de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3: \text{Tm}^{3+}$  est maximale pour un taux de substitution molaire de 0,5% mais cela correspond à la somme des émissions de la matrice et du thulium trivalent. L'émission du thulium est en fait maximale pour un taux de substitution molaire de 1%.

Lorsque la concentration en thulium augmente, les niveaux  $^1\text{I}_6$ ,  $^1\text{D}_2$  et  $^1\text{G}_4$  sont dépeuplés par des processus de relaxation croisée. Ainsi dans le cas de l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , l'intensité des transitions issues des niveaux  $^1\text{I}_6$  diminue légèrement et progressivement lorsque la concentration en ions thulium passe de 0,3 à 0,8% alors qu'au contraire, l'intensité des transitions issues de  $^1\text{D}_2$  augmente. Le processus de relaxation croisée proposé pour expliquer cette évolution est schématisé ci-dessous (Fig.2.4/11) :



(Fig.2.4/11). Mécanisme de relaxation croisée

L'écart énergétique entre les niveaux  $^1I_6$  et  $^3F_4$  est très proche de l'écart entre les niveaux  $^3H_6$  et  $^1D_2$ . Le dépeuplement du niveau  $^1I_6$  se fait donc au profit du niveau  $^1D_2$ . Lorsque la concentration en thulium dépasse 0,8%, l'accroissement de l'absorption du rayonnement d'excitation et de la relaxation croisée à partir de  $^1I_6$  ne sont plus suffisants pour compenser l'effet des processus de relaxation croisée sur les niveaux  $^1D_2$  et  $^1G_4$ . Une diminution globale de l'intensité est alors observée.

Une étude par excitation X a été réalisée pour ce composé. L'intensité de l'émission globale croît jusqu'à un taux de thulium de 1%, l'effet de l'accroissement de la probabilité de transfert de l'énergie de recombinaison des paires électron-trou l'emportant jusqu'à cette concentration sur celui de l'auto-extinction.

D'une manière générale, l'extinction par concentration du niveau  $^1I_6$  est plus prononcée que celle du niveau  $^1D_2$ . Cependant dans le cas de  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$ , c'est l'intensité relative des transitions issues de  $^1I_6$  qui augmente lorsque la concentration en thulium varie entre 0,25 et 1,5%.

### 2.4.3. Coordonnées trichromatiques de l'émission de $\text{Tm}^{3+}$ .

Les coordonnées trichromatiques x et y ont été calculées pour les oxyborates  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3: \text{Tm}^{3+}$  et  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  dont les excitations dans le réseau ou la bande de transfert de charge donnaient des spectres suffisamment bien résolus. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.4/II Coordonnées trichromatiques.

	Valeurs Souhaitées	BAM [2.4/8]	Valeurs expérimentales obtenues	
			$\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3: \text{Tm}^{3+}$ 1%	$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$ 0,8%
x	$\leq 0,15$	0,147	0,188	0,168
y	$\leq 0,06$	0,067	0,173	0,079
	Nature de l'émission	bande	bande+raies	raies

Dans le cas de  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  dont l'émission  $^1D_2 - ^3F_4$  est prédominante, les valeurs obtenues sont proches de celles requises pour une utilisation en visualisation

#### 2.4.4. Etude des durées de vie.

Des excitations directes dans les niveaux 4f du thulium n'ont pas pu être réalisées avec l'équipement utilisé en raison de la trop faible intensité de la luminescence. Les durées de vie des niveaux  $^1D_2$  du thulium trivalent ont été mesurées par des excitations via la matrice ou la B.T.C. du thulium.

Les résultats obtenus pour le borate  $Li_3La_2(BO_3)_3$  et l'oxyborate  $LiY_6O_5(BO_3)_3$  sont reportés dans le tableau ci-dessous. Ces valeurs correspondent aux teneurs optimales en thulium (1,5 et 0,8% respectivement).

Tableau 2.4/III Détermination des durées de vie de l'émission  $^1D_2 - ^3F_4$ .

	$Li_3La_2(BO_3)_3$	$LiY_6O_5(BO_3)_3$
$\lambda_{exc}, \lambda_{em}$ (nm)	220 / 454	210 / 454
$\tau$ en $\mu s$	3,33*	7,96

\* la matrice présentant une émission, le déclin a été ajusté au moyen de deux exponentielles ; la composante initiale attribuée à la matrice est caractérisée par une constante de déclin de 0,55 $\mu s$ .

Pour les concentrations utilisées,  $\tau$  est certainement affecté par les processus de désexcitation non radiatifs (relaxation croisée).

Dans le cas de l'oxyborate de lanthane  $LiLa_2O_2BO_3$ , l'émission observée à 453nm correspond à la fois à la transition  $^1D_2 - ^3F_4$  et à la recombinaison d'une paire électron-trou sur le lanthane (Fig.2.4/6). Le déclin obtenu a été ajusté sur la base d'une somme de deux exponentielles. La durée de vie de l'émission de la matrice non dopée a été évaluée, pour une excitation à 240nm à 0,48 $\mu s$ . Dans les déclins des composés activés au thulium la composante initiale rapide peut donc être attribuée à la matrice et la composante lente au thulium.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de  $\tau$  caractérisant ces deux composantes pour diverses concentrations en thulium pour des excitations dans la bande d'absorption de la matrice.

Tableau 2.4/IV Durées de vie de l'émission de la matrice et de la transition  $^1D_2 - ^3F_4$  du thulium dans  $LiLa_2O_2BO_3: Tm^{3+}$ .

Taux de thulium (%)	Temps de déclin en $\mu s$	
	Matrice	$Tm^{3+}$
0	0,48	-
0,5	0,44	7,05
0,75	0,38	6,35
1	0,38	6,30
2	0,27	5,40

La probabilité de transfert d'énergie de la matrice aux ions thulium ne croît que lentement avec la concentration. L'évolution du déclin montre une extinction par concentration modérée de l'émission  $^1D_2$  de  $Tm^{3+}$  dans ce réseau.

Dans les composés oxygénés, la durée de vie radiative de l'émission issue de  $^1D_2$  est généralement comprise entre  $10\mu s$  (cas de  $YVO_4:Tm^{3+}$ ) et  $30\mu s$  (cas de  $Y_2O_3:Tm^{3+}$ ) [2.4/2, 9]. Les durées de vie mesurées ici sont sans doute légèrement abaissées par les processus de relaxation croisée. Cependant, leurs faibles valeurs reflètent une probabilité élevée des transitions qui peut être attribuée comme dans le cas de  $Eu^{3+}$  à une position relativement basse de l'état de transfert de charge.

#### 2.4.5. Evaluation des rendements.

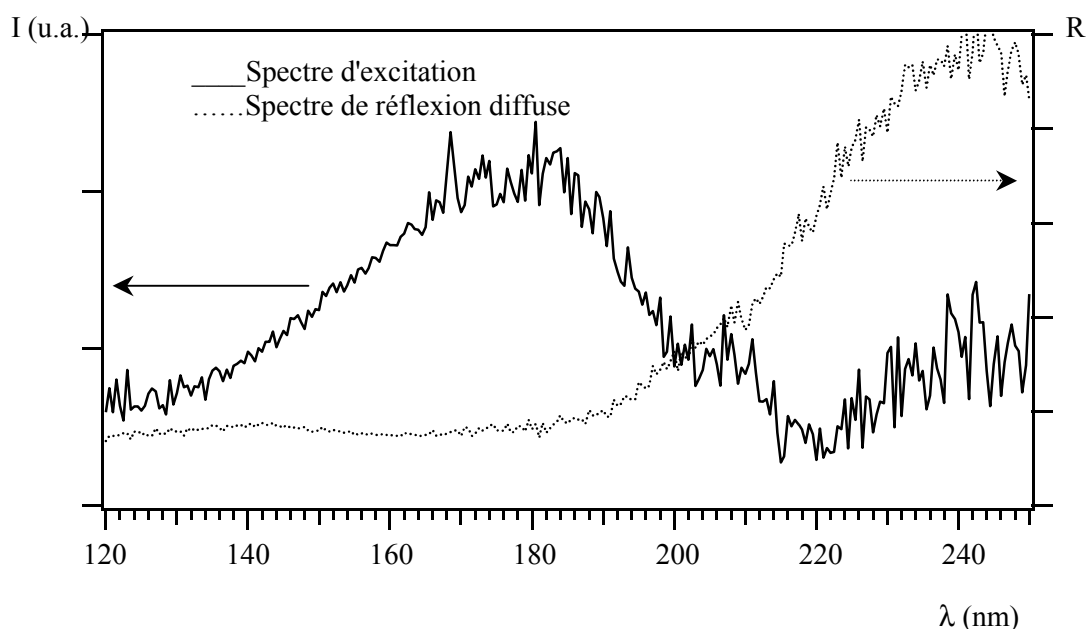
Le rendement quantique de luminescence de l'oxyborate  $LiLa_2O_2BO_3:Tm^{3+}$  0,75% a été déterminé pour une excitation dans le réseau à 240nm, longueur d'onde à laquelle l'absorption est pratiquement totale (Fig.2.4/2). La valeur obtenue est de 5% seulement. Cette faible valeur indique que l'excitation ne s'effectue pas par le piégeage de paires électron-trou par les ions  $Tm^{3+}$  mais uniquement par transfert d'énergie à partir de l'émission de la matrice, très affectée à 300K par l'extinction thermique (Fig.2.1f).

Le calcul des rendements quantiques de luminescence des autres composés pour une excitation dans le réseau ou dans la B.T.C. du thulium requiert l'enregistrement des spectres d'excitation et de réflexion diffuse dans le domaine de l'ultraviolet du vide. Ceux-ci ont été réalisés au moyen d'une cellule V.U.V. au L.P.C.M.L, groupe des luminophores et matériaux scintillateurs, de l'Université de Lyon. Les mesures ont été effectuées sur les échantillons suivants :

- les borates  $Li_3La_2(BO_3)_3:Tm^{3+}$  1,5% et  $Li_6Y(BO_3)_3:Tm^{3+}$  0,75% ainsi que  $YBO_3:Tm^{3+}$  0,5%,
- les oxyborates  $LiLa_2O_2BO_3:Tm^{3+}$  0,75% et  $LiY_6O_5(BO_3)_3:Tm^{3+}$  0,8%.

Le spectre de réflexion diffuse de  $YBO_3:Tm^{3+}$  0,5% est très proche de celui obtenu pour  $YBO_3$  par A. Mayolet [2.4/10] ; l'absorption est totale au-dessous de 163nm. Pour les borates et oxyborates doubles étudiés, l'absorption est totale dans le V.U.V. ; l'absorption due à la B.T.C. du thulium ne peut être distinguée de celle de la matrice.

Pour les phases au lanthane, la luminescence sous excitation V.U.V. est extrêmement faible. Pour les deux composés à l'yttrium, le maximum d'intensité est obtenu pour une excitation au voisinage de 180nm. La figure 2.4/12 représente les spectres d'excitation et de réflexion diffuse de l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  0,8% enregistrés entre 120 et 250nm. Le rendement représente 20% de celui du B.A.M. pour l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  0,8% (Fig.2.4/12) et 2% pour le borate  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  0,75%. Au-dessus de 150nm l'intensité de  $\text{YBO}_3: \text{Tm}^{3+}$  0,5% est maximale à 168nm ; elle est égale à 9% de celle du B.A.M.. Cette valeur contraste avec l'efficacité du luminophore  $\text{YBO}_3: \text{Eu}^{3+}$ . Elle est évidemment due à la faible teneur en ions activateurs, limitée par les processus de relaxation croisée et donc insuffisante pour obtenir une probabilité élevée de transfert de l'énergie de recombinaison des paires électron-trou.

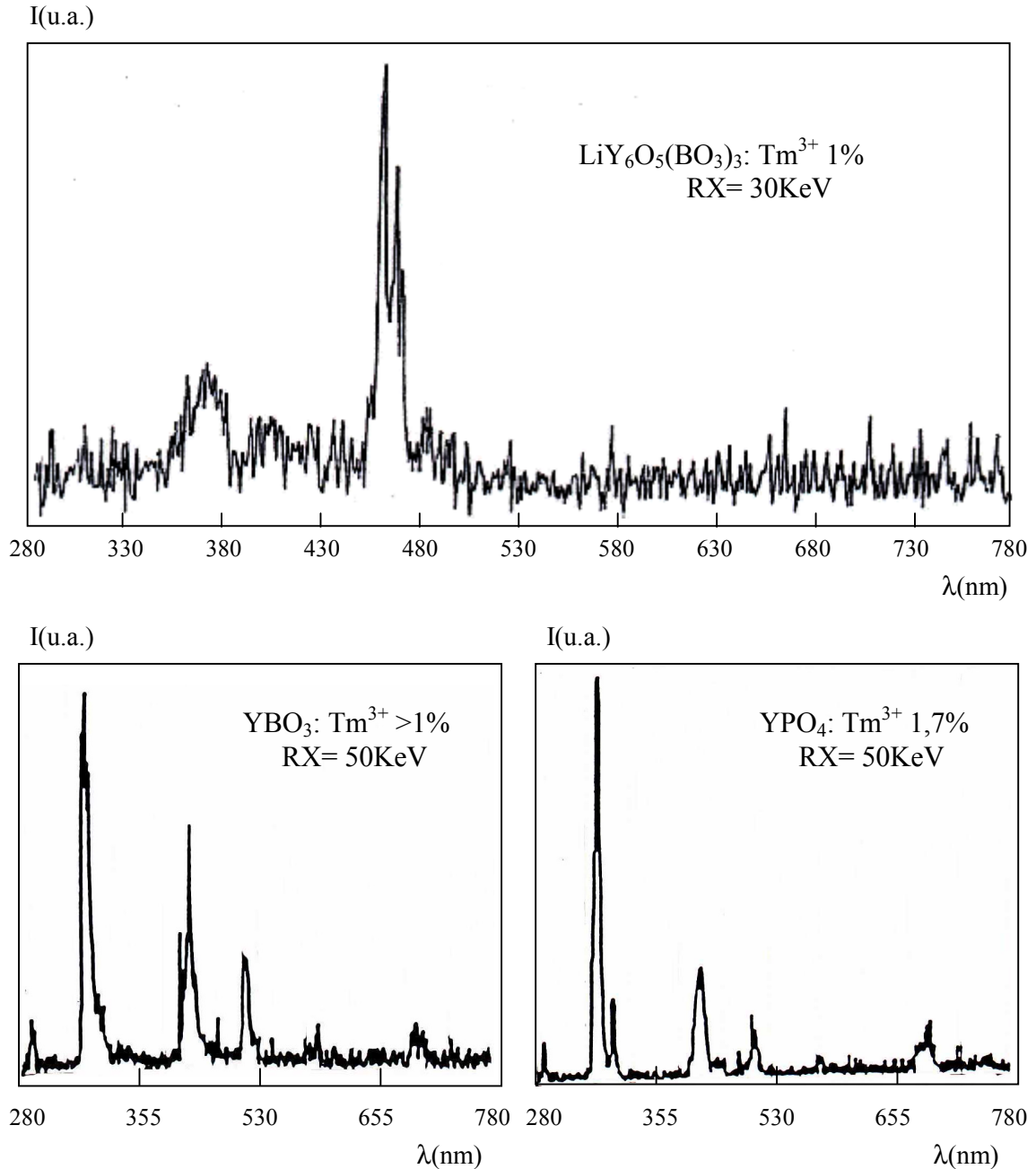


(Fig.2.4/12) Spectres de réflexion diffuse et d'excitation de l'émission totale  $^1\text{D}_2 - ^3\text{F}_4$  de l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  dans le V.U.V..

#### 2.4.6. Synthèse des résultats obtenus sur la luminescence de $\text{Tm}^{3+}$ .

La position des bandes de transfert de charge à basse énergie est un facteur favorable à l'obtention d'une **émission bleue du thulium trivalent**. Elle permet en effet, le **peuplement du niveau  $^1\text{D}_2$**  à l'origine des transitions souhaitées vers les niveaux  $^3\text{F}_4$ . Ceci est illustré à la figure 2.4/13 où le spectre sous excitation X de l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Tm}^{3+}$  est comparé

à ceux du borate  $\text{YBO}_3: \text{Tm}^{3+}$  et du phosphate  $\text{YPO}_4: \text{Tm}^{3+}$  (spectres réalisés au Centre de Recherche Rhodia d'Aubervilliers). En outre, le niveau  $^1\text{I}_6$  dans l'U.V. est dépeuplé par des transitions non radiatives vers le niveau  $^1\text{D}_2$  ; ce processus plus marqué dans un borate tel que  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  que dans les oxyborates est vraisemblablement la conséquence des fortes fréquences de vibration des groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  (dans  $\text{YBO}_3$ , le bore est situé dans des groupements  $\text{BO}_4$ , caractérisés par des fréquences de vibrations moins élevées).



(Fig.2.4/13) Spectres d'émission réalisés sous excitation X

(l'émission dans l'U.V. est sous-estimée, les spectres n'étant pas corrigés de la réponse du détecteur)

Les **coordonnées trichromatiques** sont proches des valeurs requises pour la visualisation ; la **rapidité du déclin** convient pour une application en télévision.

Les composés à l'yttrium présentent dans le V.U.V. une bande d'excitation qui correspond sans doute à une absorption dans le bas de la bande de conduction de la matrice, dont la position est appropriée pour une excitation par un plasma au xénon. Cependant, la concentration en ions thulium est limitée à des valeurs de l'ordre du pour cent par les processus de relaxation croisée ; de telles concentrations sont insuffisantes pour obtenir un rendement élevé de transfert de l'énergie de recombinaison des paires électron-trou créées dans la matrice aux ions  $Tm^{3+}$ . L'efficacité du transfert ne peut être améliorée par l'incorporation de gadolinium comme dans le cas des composés activés à l'euporium. Le transfert  $Gd^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$  a en effet une très basse probabilité en raison de l'absence de recouvrement entre l'émission du gadolinium (raie principale à 314nm) et les raies d'absorption du thulium.

## 2.5. LUMINESCENCE DES COMPOSES ACTIVES AU CERIUM.

La luminescence du cérium trivalent est, à ce jour, répertoriée dans un grand nombre de composés. Elle est associée à des transitions électroniques permises  $4f \leftrightarrow 5d$ . Le niveau fondamental de  $\text{Ce}^{3+}$ , de configuration électronique  $4f^1$ , est constitué du doublet  $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$  séparés par environ  $2000\text{cm}^{-1}$ . Les niveaux excités de plus basse énergie correspondent à l'éclatement par le champ cristallin des orbitales  $5d$  de l'ion libre.

Les composés activés au cérium trivalent présentent, dans la majorité des cas, une large bande d'émission formée de deux composantes dans le domaine du proche U.V. [2.5/1-5]. Cependant des émissions visibles ont été signalées: les composés oxygénés  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{SrY}_2\text{O}_4$  émettent dans le jaune [2.5/6], les oxysulfures  $\text{A}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $\text{A} = \text{Y}, \text{Lu}$ ) dans le rouge [2.5/7]. Les raisons avancées sont un fort éclatement dû au champ cristallin pour les premiers, un important décalage de Stokes pour les seconds (mais selon G. Blasse et al. [2.5/6] la luminescence dans ce cas pourrait être due à un exciton piégé).

Le cérium trivalent a été utilisé dès 1967 dans certains types de tubes cathodiques ("tube index") qui demandaient l'emploi d'un luminophore à déclin rapide émettant dans l'ultraviolet [2.5/8]. Au cours de la dernière décennie de nombreux travaux ont porté sur la luminescence de matériaux à base de cérium en vue d'application dans les écrans plats électroluminescents [2.5/9] ou cathodoluminescents à micropointes [2.5/10].

Très vite, le cérium est apparu comme un excellent ion sensibilisateur. Il est notamment utilisé pour la sensibilisation de l'émission du terbium dans les luminophores verts pour l'éclairage en raison de ses fortes propriétés d'absorption aux longueurs d'onde d'émission du mercure [11].

La nature permise des transitions implique des durées de vie des états excités très brèves (~dizaines de nanosecondes). Le cérium trivalent est en conséquence devenu un constituant privilégié des matériaux scintillateurs utilisés pour la détection des rayonnements X ou  $\gamma$  (§2.G.Introduction).

Les composés contenant du bore ou du lithium peuvent, de plus, servir à la détection de neutrons [2.5/11-13]. Le borate  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$  activé au cérium trivalent a fait l'objet de travaux ces dernières années [2.5/13, 14]. Les rendements de scintillation sont en effet jusqu'à six fois supérieurs à ceux enregistrés avec le verre au lithium actuellement utilisé. La fusion



congruente de ce borate permet l'obtention de cristaux de taille conséquente [travaux de J.P. Chaminade et O. Viraphong à l'I.C.M.C.B., 2.5/15].

Nous avons examiné les caractéristiques de la photoluminescence du cérium dans les borates de lithium et de terre rare précédemment connus et dans les nouveaux oxyborates.

### **2.5.1. Propriétés optiques des borates de lithium et de terre rare activés au cérium.**

L'étude a porté sur les borates  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$ .

#### 2.5.1.1. Spectres optiques.

##### *$\alpha$ ) Spectres d'absorption.*

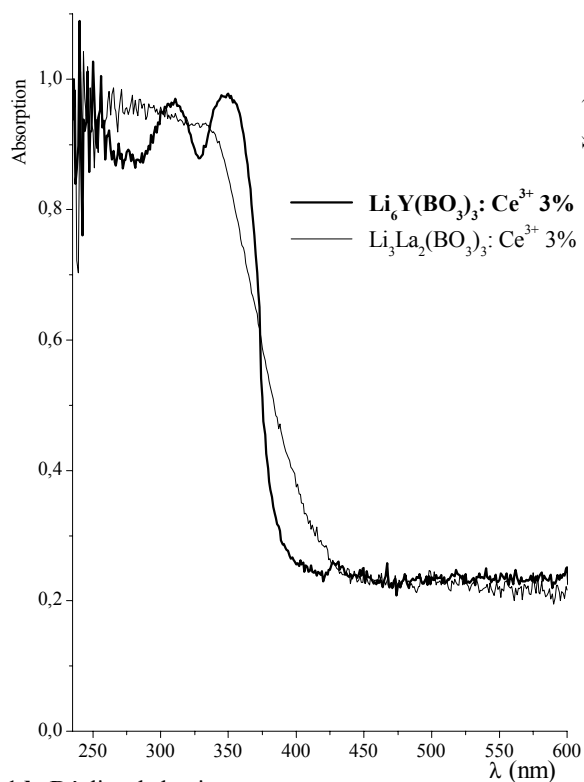
Le spectre de réflexion diffuse du borate  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  3% fait apparaître différentes bandes d'absorption qui correspondent à l'éclatement par le champ cristallin des orbitales 5d du cérium trivalent. Trois composantes sont distinctes à 240, 310 et 350nm (Fig.2.5/1a, trait gras).

L'absorption du cérium dans le borate  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  3% recouvre le même domaine de longueur d'onde (Fig.2.5/1a, trait fin).

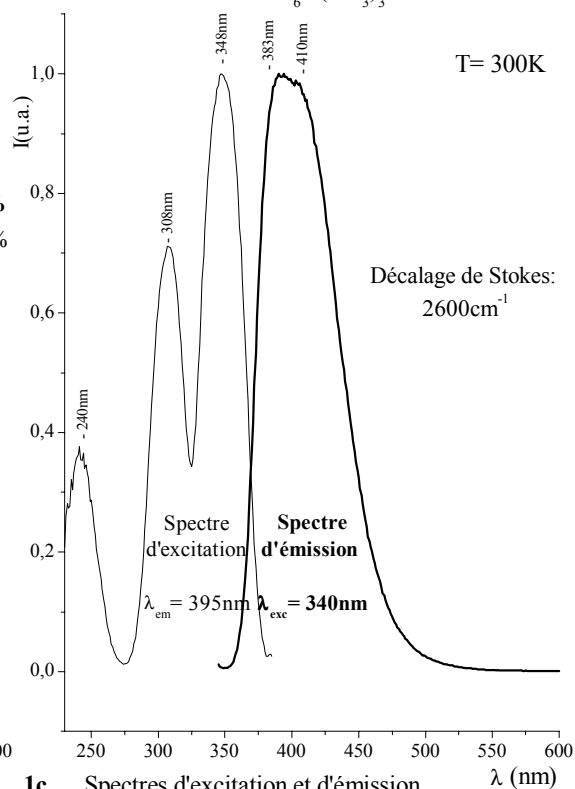
##### *$\beta$ ) Spectres d'émission.*

Les spectres d'émission des deux phases correspondant à une excitation à 340nm sont reportés aux figures 2.5/1b et 1c (trait gras). Dans les deux cas, l'émission se situe aux limites du domaine du visible. Les enregistrements permettent de distinguer les deux composantes associées aux transitions des niveaux 5d vers les niveaux  $^2\text{F}_{5/2}$  et  $^2\text{F}_{7/2}$ . La déconvolution en gaussiennes donne les valeurs suivantes pour les maxima : 383 et 410nm pour  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  et 364 et 393nm pour  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$ . En raison du faible décalage de Stokes, la composante de courte longueur d'onde est fortement réduite par la réabsorption dans le cas de la phase au lanthane.

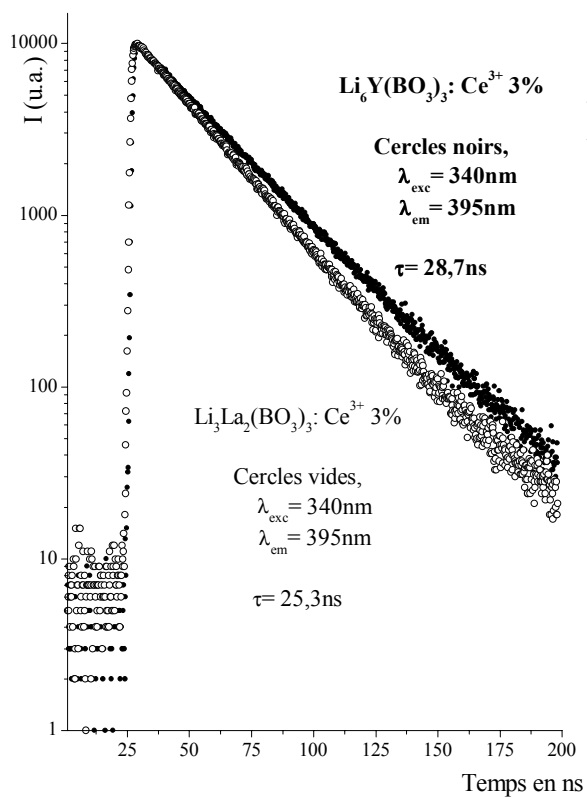
1a. Spectres d'absorption.



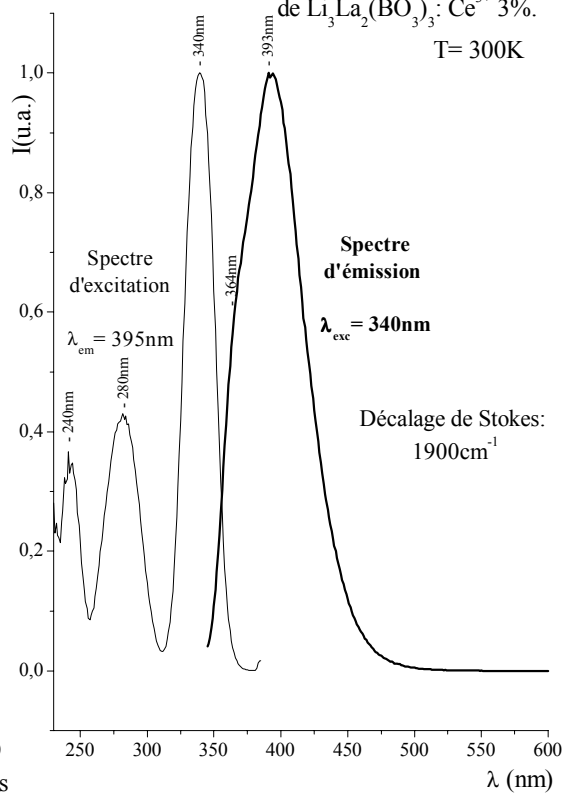
1b. Spectres d'excitation et d'émission

de  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+} 3\%$ .

1d. Déclins de luminescence.



1c. Spectres d'excitation et d'émission

de  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+} 3\%$ .

(Fig.2.5/1) Luminescence du cérium dans les borates de lithium et de terre rare.

*γ) Spectres d'excitation.*

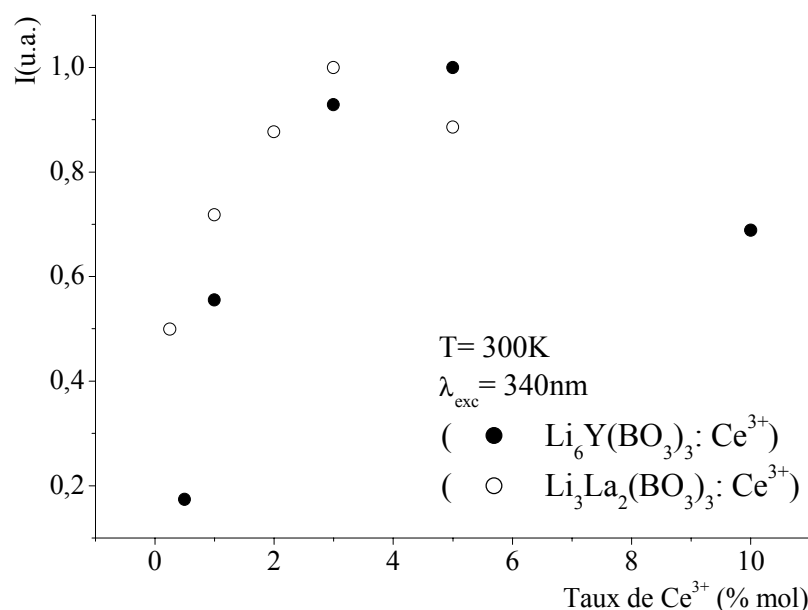
Les spectres d'excitation associés au maximum des émissions sont reportés aux figures 2.5/1b et 1c (trait fin). Dans chacun des cas, trois des cinq composantes des orbitales d sont présentes. Les bandes à 240, 310 et 350nm pour le borate  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  correspondent à celles observées sur le spectre d'absorption (Fig.2.5/1a). Les bandes du composé  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  se situent à 240, 280 et 340nm. On note que pour les deux borates l'allure des spectres d'absorption et d'excitation diffère. Dans les spectres de réflexion diffuse l'absorption est presque totale sur tout le domaine des transitions  $4f \rightarrow 5d$ . Dans les spectres d'excitation les bandes  $4f \rightarrow 5d$  sont bien séparées et leur intensité décroît lorsque la longueur d'onde diminue. Ces différences peuvent avoir deux origines :

- malgré les précautions prises pour stabiliser les ions cérium au degré trois (dans le cas de  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  notamment, les échantillons ont été soumis à plusieurs cycles thermiques sous hydrogène pur), la présence de traces de cérium tétravalent peut donner naissance à une large bande d'absorption dans l'ultraviolet, se superposant à celles des bandes  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ .
- en raison d'une énergie voisine de celle du bas de la bande de conduction de la matrice, les niveaux 5d supérieurs peuvent être partiellement dépeuplés par des processus de photo-ionisation[2.5/16, 17].

Les décalages de Stokes  $\Delta\lambda$  calculés pour  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  sont respectivement d'environ 2600 et de 1900 $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.5.1.2. Influence de la concentration en cérium sur l'intensité de luminescence.

Le seuil d'extinction par concentration de l'émission du cérium dans les borates  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$  est obtenu pour des taux de substitution molaire avoisinant 5 et 3% respectivement, valeurs qui correspondent à des densités voisines d'ions cérium dans le réseau (environ  $3 \cdot 10^{20}$  ions. $\text{cm}^{-3}$ ). Au delà de cette valeur, une décroissance de l'intensité de l'émission est observée (Fig.2.5/2).



(Fig.2.5/2) Variation de l'intensité de luminescence dans les borates de lithium et de terre rare en fonction de la concentration en cérium.

### 2.5.1.3. Calculs de rendements.

Pour la composition optimale, la phase  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  a des rendements quantiques externe et interne de 50 et 52% alors que la phase  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  a des rendements de 13 et 15%. Les faibles valeurs obtenues pour le borate de lanthane sont très vraisemblablement dues à la présence de cérium tétravalent : une part importante de l'énergie d'excitation est absorbée par ce dernier et perdue de façon non radiative.

#### Remarque:

Les mesures de rendements quantiques ont été effectuées par comparaison avec un échantillon de l'aluminate " $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}: \text{Eu}^{2+}$ " étalonné à partir du tungstate  $\text{CaWO}_4: \text{Pb}$  (N.B.S. 1026) [2.3/34, 2.4/8].

### 2.5.1.4. Déclins de luminescence.

Les durées de vie ont été mesurées pour des longueurs d'onde correspondant aux maxima des spectres d'excitations et d'émissions. Les valeurs obtenues sont de 28,7ns pour le

borate  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  3% (Fig.2.5/1d cercles pleins), et de 25,3ns pour le borate  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  3% (Fig.2.5/1d cercles vides). Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des durées de vie rapportées pour les borates dans la littérature. Des valeurs de  $\tau$  pour divers réseaux-hôtes sont rassemblées ci-dessous.

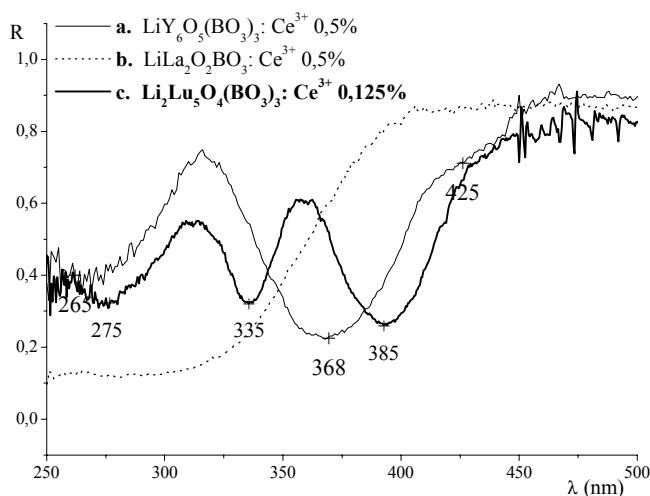
Tableau 2.5/I Durées de vie du cérium trivalent dans quelques composés.

Composés	$\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$	$\text{ScBO}_3$	$\text{YBO}_3$	$\text{Lu}_2\text{SiO}_5$	$\text{YAl}_5\text{O}_{12}$	$\text{CaF}_2$	$\text{SrS}$
$\tau$ en ns	25	35	30	40	55	45	27
	[2.5/2]	[2.5/2]	[2.5/2]	[2.5/18]	[2.5/2]	[2.5/19]	[2.5/4]

## 2.5.2. Propriétés optiques des oxyborates de lithium et de terre rare activés au cérium.

### 2.5.2.1. Spectres de réflexion diffuse.

Les spectres de réflexion diffuse des composés  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ ,  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$  et  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3:\text{Ce}$  sont reportés à la figure 2.5/3.



(Fig. 2.5/3) Spectres de réflexion diffuse des oxyborates activés au cérium.

Ils indiquent, pour les deux premiers composés, différentes bandes d'absorption situées à 265nm, 368nm et 425nm pour  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$  et 275nm, 335nm et 385nm pour  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ . Ces bandes correspondent aux transitions vers les niveaux 5d dont la dégénérescence est levée par le champ cristallin.

Le taux de cérium que l'on peut insérer dans l'oxyborate de lutécium est très faible. En effet, les diffractogrammes X réalisés sur poudre ont révélé pour des taux de cérium supérieurs à 1%, la présence d'un certain nombre de pics n'appartenant pas à cette phase.

Le composé  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3:\text{Ce}$  ne possède qu'une seule bande d'absorption très large ce qui tendrait à indiquer la présence de cérium au degré d'oxydation IV, de la même façon que pour le borate de lanthane précédemment étudié. Différents traitements thermiques des poudres ont été effectués sous une atmosphère très fortement réductrice (100%  $\text{H}_2$ ) mais

aucune modification notable du spectre d'absorption n'a pu être observée. Des lacunes en lithium pourraient expliquer la stabilisation du cérium à l'état tétravalent.

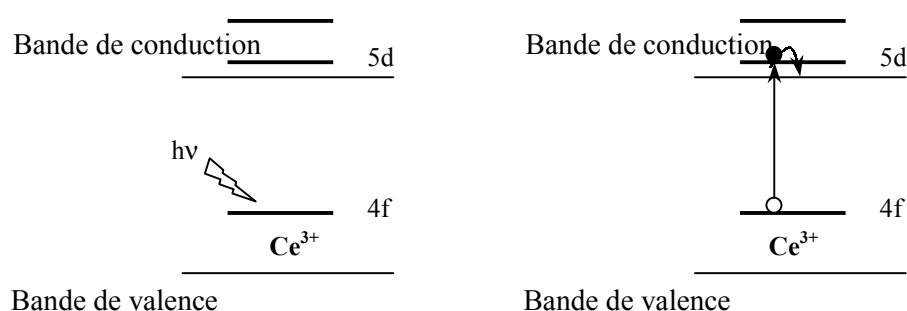
### 2.5.2.2. Spectres d'émission et d'excitation.

#### *α) L'oxyborate $LiY_6O_5(BO_3)_3: Ce$ .*

A température ambiante, l'émission du cérium est totalement éteinte. L'extinction de la luminescence du cérium trivalent à température ambiante peut avoir deux origines : elle provient soit d'un phénomène d'extinction thermique, soit d'un processus de photo-ionisation.

Dans le premier cas, le décalage de Stokes est tel que la relaxation des niveaux excités se fait par des transitions non radiatives. En terme de représentation par un diagramme de configuration, le minimum de la courbe de l'état excité 5d de plus basse énergie se situe à proximité de l'intersection avec la courbe des niveaux  $^2F_{7/2}$  (cf §2.2).

Dans le second cas, le niveau 5d de plus basse énergie se trouve au bas de la bande de conduction. L'excitation du cérium dans l'un de ces niveaux est suivie d'un transfert vers les orbitales cationiques qui forment le bas de la bande de conduction. L'association du trou créé sur le cérium et de l'électron dans la bande de conduction constitue un exciton lié. Ce mécanisme a été proposé pour expliquer l'absence de luminescence du cérium dans l'oxyde  $Y_2O_3$ , la recombinaison avec l'ion  $Ce^{4+}$  s'effectuant, dans ce cas, de façon non radiative (Fig.2.5/4) [2.5/16].



(Fig.2.5/4) Processus de photo-ionisation.

Un abaissement de la température a donc été nécessaire pour mettre en évidence la luminescence du cérium et déterminer la nature de cette extinction.

Les spectres enregistrés à 6K ont révélé la présence d'une large bande d'émission fortement déplacée vers le rouge pour une excitation à 340nm (Fig.2.5/5a). Un tel décalage de l'émission du cérium est tout à fait inhabituel ; cependant différents critères ont confirmé que son origine était associée aux transitions  $4f \rightarrow 5d$  du cérium trivalent.

- Les positions des deux composantes de l'émission du cérium trivalent correspondant aux transitions vers le doublet  $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$  sont obtenues par dé-sommation du spectre et présentent un écart de  $2300\text{cm}^{-1}$ , valeur voisine de celle habituellement observée.

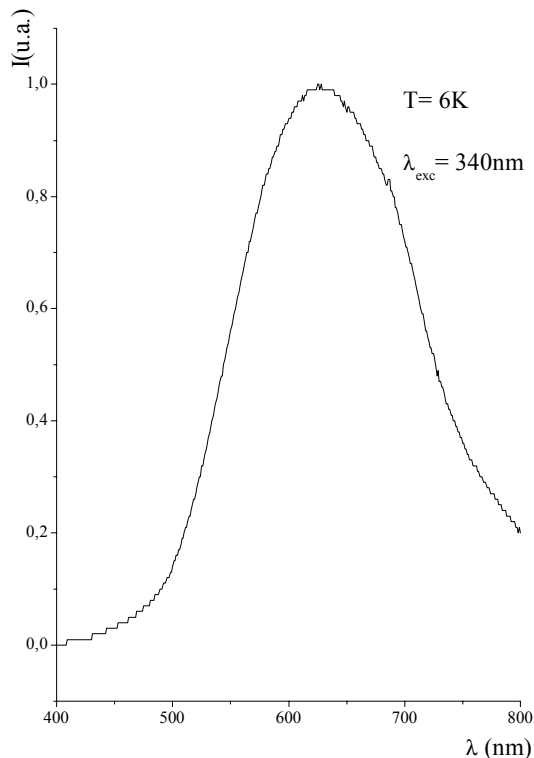
- Les poudres ont été préparées à la fois sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2$ ) et sous atmosphère oxydante ( $\text{O}_2$ ). Le spectre de réflexion diffuse correspondant au traitement sous atmosphère oxydante diffère totalement du spectre précédemment décrit et n'est constitué que d'une unique bande d'absorption (Fig.2.5/5b).

- Les bandes d'absorption du spectre d'excitation pour une longueur d'onde d'émission de 630nm se superposent parfaitement aux bandes du spectre de réflexion diffuse (Fig.2.5/5b, trait gras).

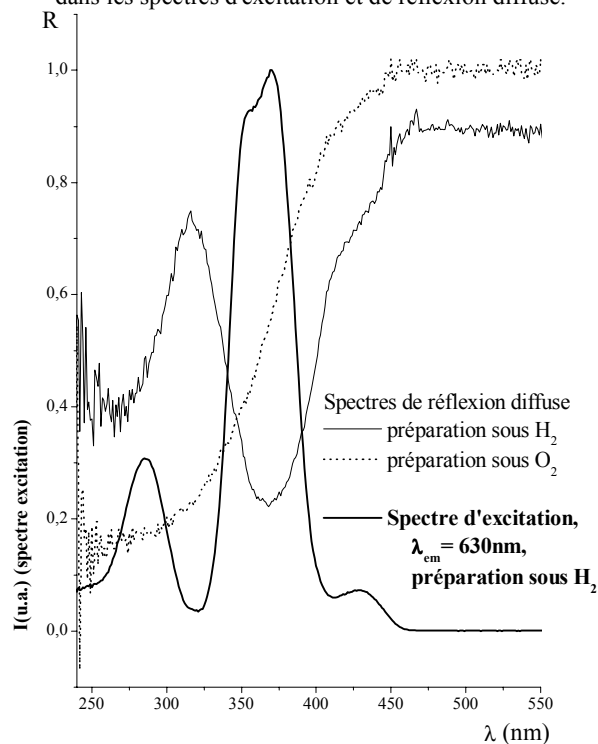
- Des spectres de résonance paramagnétique électronique à basse température (4K) ont été effectués de façon à vérifier le degré d'oxydation du cérium. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre de type Bruker E.M.X. travaillant dans la région bande X (9,4GHz) équipé d'un cryostat à hélium Oxford E.S.R.-900. Le borate  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ : Ce a servi de référence. En effet, le cérium se stabilise facilement au degré trois au sein de cette matrice. De plus, l'ion terre rare se trouve dans un site de coordinence huit dépourvu d'élément de symétrie et comparable aux deux sites de même coordinence dans  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  qui compte aussi quatre sites de coordinence sept. Les spectres obtenus sont représentés à la figure 2.5/5c ainsi que l'enregistrement obtenu pour le composé non dopé. Les spectres obtenus sont très complexes en raison de l'absence de symétrie des sites occupés par le cérium. Cependant l'empreinte du cérium trivalent est manifeste dans  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ : Ce. Les spectres correspondant à l'oxyborate non dopé ou à des composés préparés sous atmosphère oxydante ne présentent aucune activité de R.P.E. ce qui confirme bien que les signaux obtenus sont dus à du cérium trivalent.

- Le temps de déclin évalué à basse température est de 32ns ce qui correspond à une transition permise (Fig.2.5/5d).

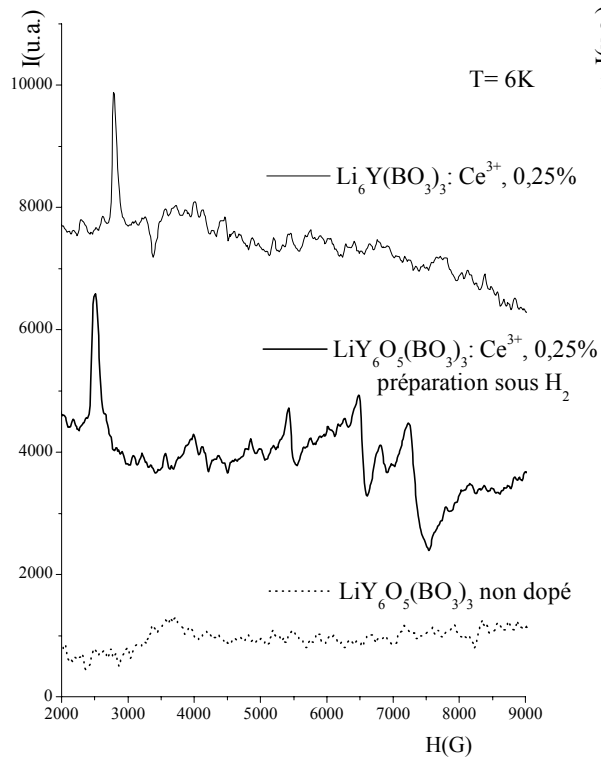


2a. Luminescence de  $\text{Ce}^{3+}$ .

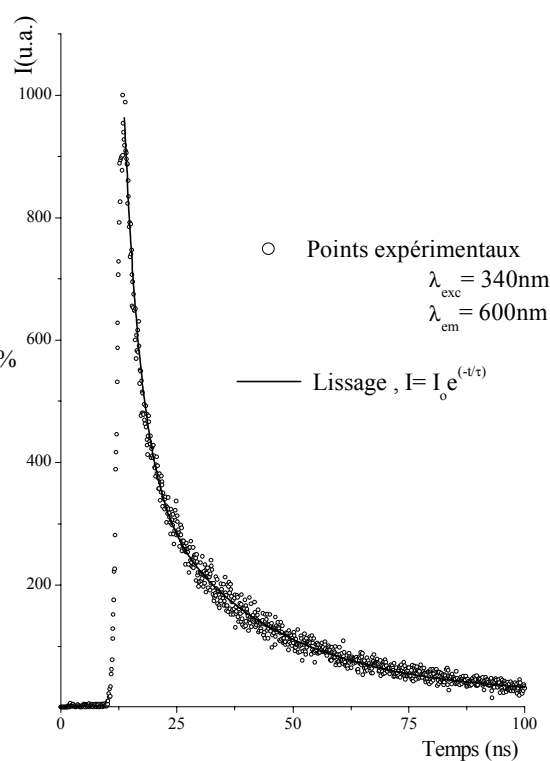
2b. Corrélation entre bandes d'absorption dans les spectres d'excitation et de réflexion diffuse.



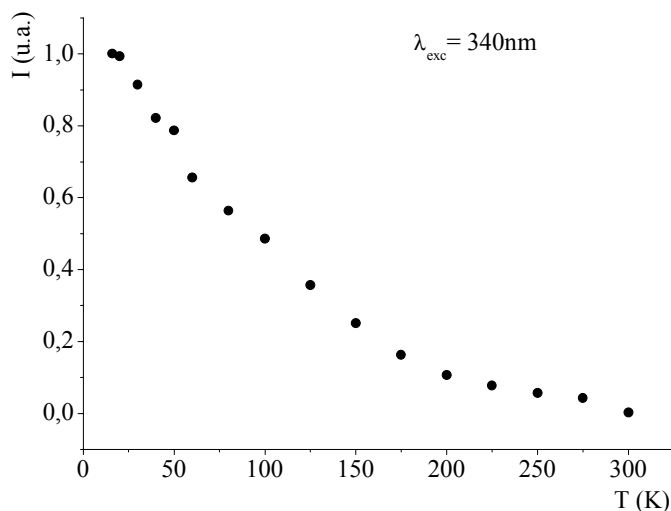
2c. Spectres de R.P.E.



2d. Déclin de luminescence.

(Fig. 2.5/5) Spectres optiques (a, b), R.P.E. (c) et déclin de luminescence (d) de  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3:\text{Ce} 0,25\%$ .

L'absence de luminescence à température ambiante est donc liée à une extinction thermique. Dès 100K, 50% de l'émission totale est éteinte (Fig.2.5/6).



(Fig.2.5/6) Extinction thermique de l'émission de  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ : Ce 0,25%

Une telle émission reste cependant très surprenante pour cet ion terre rare. Une explication repose sur la différence de nature des atomes d'oxygènes entourant la terre rare.

Dans un réseau très fortement covalent tel que la matrice  $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ , le décalage de Stokes de l'émission de  $\text{Ce}^{3+}$  est de  $2000\text{cm}^{-1}$  [2.5/20]. Dans les borates  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  les liaisons formées par l'oxygène avec le bore, la terre rare ou le lithium s'avèrent également suffisamment fortes pour limiter les déplacements atomiques lors du passage du cérium à l'état excité : les décalages de Stokes sont respectivement de  $1900$  et  $2600\text{cm}^{-1}$ . Sa valeur est de  $10000\text{cm}^{-1}$  pour l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ : Ce. Les liaisons cérium-oxygène varient donc fortement lorsque que ce dernier passe à l'état excité.

Deux types de liaison terre rare-oxygène sont présentes au sein de l'oxyborate de lithium et d'yttrium. Certains atomes d'oxygène (type 1) contribuent à la fois aux polyèdres de coordination anionique de la terre rare, du bore et du lithium. Ces liaisons  $Ln\text{-O}$  sont relativement longues. D'autres (type 2) ne sont liés qu'à des atomes de terre rare. Ces liaisons sont plus covalentes et plus courtes. Au sein d'un polyèdre de coordination constitué par les deux types d'atomes d'oxygène, l'ion cérium occupe donc une position excentrée ; il est vraisemblable que lors du passage dans l'état excité il se déplace fortement, se rapprochant des atomes d'oxygène de type 1. Il en résulte un important décalage de Stokes.

Un décalage comparable de l'émission de  $\text{Eu}^{2+}$ , généralement centrée dans le bleu, a été rapporté dans le borate  $\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10}$  [2.5/21] : le maximum d'émission se situe à 620nm. Le décalage de Stokes est de  $11000\text{cm}^{-1}$  et a été attribué par les auteurs à une réorganisation importante des liaisons après excitation, l'ion occupant un site large et distordu de l'ion  $\text{Ba}^{2+}$ .

Un tel mécanisme explique le large décalage de Stokes, pouvant atteindre  $20000\text{cm}^{-1}$ , des ions à doublet électronique  $s^2$  lorsqu'ils occupent un site volumineux (cas par exemple de  $\text{Sb}^{3+}$  dans  $\text{LaBO}_3$ ) [2.5/22].

*β) L'oxyborate  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ : Ce.*

Les échantillons d'oxyborate  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  contenant du cérium sont dépourvus de luminescence à température ambiante. Comme précédemment, son étude a nécessité un abaissement de la température.

Une excitation à 325nm (longueur d'onde située dans la bande d'absorption du spectre de réflexion diffuse (Fig.2.5/3b) et en dehors du domaine d'absorption de la matrice) provoque une large bande d'émission centrée à 600nm (Fig.2.5/7a). Le spectre d'excitation est constitué d'une bande située à 325nm (Fig.2.5/7b). Le décalage de Stokes est de  $14200\text{cm}^{-1}$ . L'extinction thermique de cette émission est représentée figure 2.5/7c.

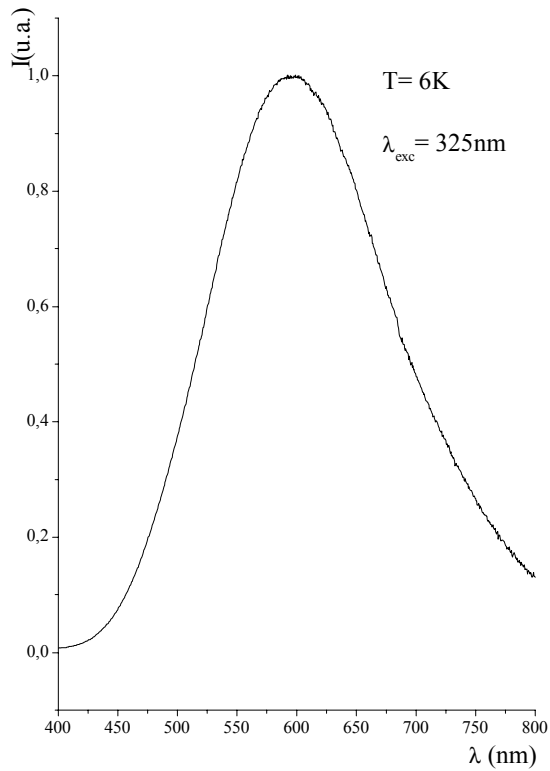
Les mesures effectuées en R.P.E. n'ont pas mis en évidence la présence de cérium trivalent. D'autre part, les mesures des durées de vie à basse température indiquent des valeurs beaucoup trop longues pour être attribuables à des transitions permises  $5d \rightarrow 4f$  du cérium trivalent (Tableau 2.5/II). Au dessus de 30K, les déclins sont exponentiels sur trois ordres de grandeur (Fig.2.5/7d). A 11K, la courbe peut être ajustée par deux exponentielles caractérisées par des valeurs de  $\tau$  de 48 et  $150\mu\text{s}$ .

Tableau 2.5/II Durées de vie de l'émission du cérium dans  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  en fonction de la température.

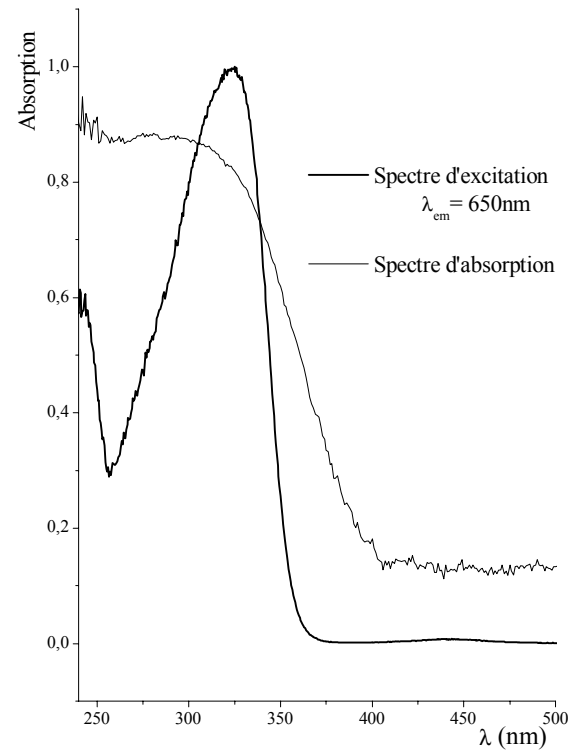
Température	30K	40K	50K	70K
Déclin en $\mu\text{s}$	31	29	23	20

Ces résultats confirment que le cérium se trouve au degré d'oxydation quatre et non trois.

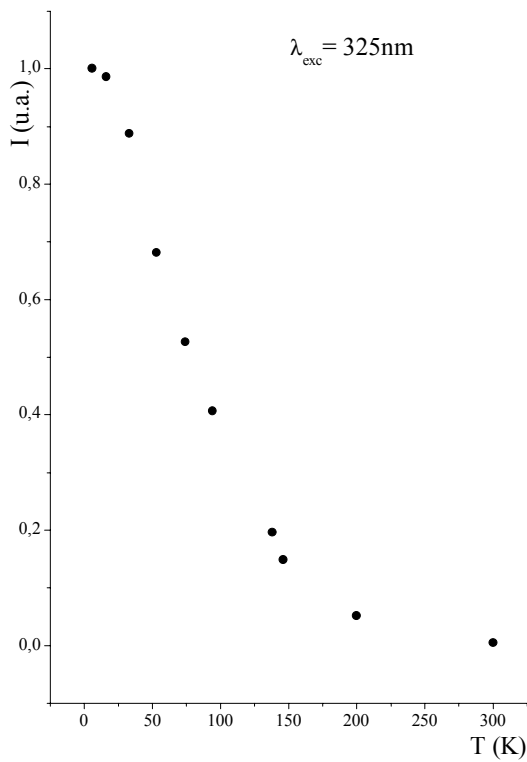
7a. Spectre d'émission.



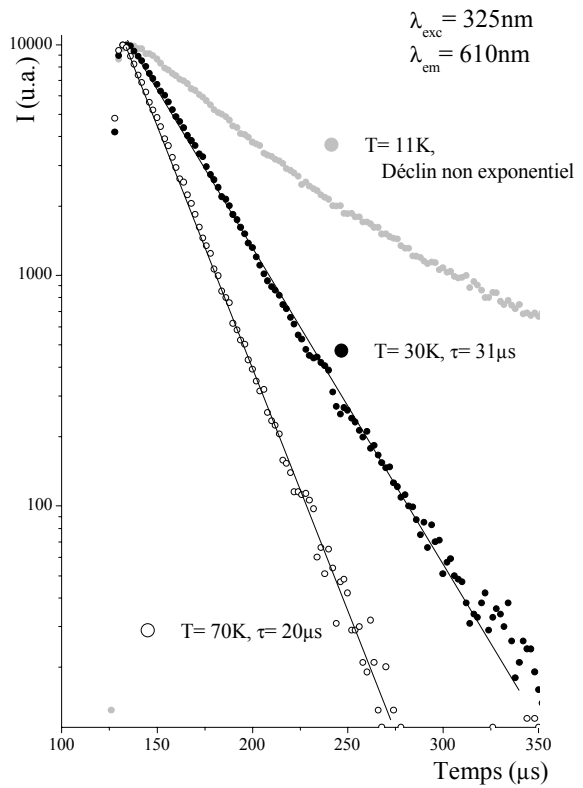
7b. Bandes d'absorption



7c. Extinction thermique de l'émission



7d. Déclin de luminescence

(Fig. 2.5/7) Luminescence de  $LiLa_2O_2BO_3:Ce$  0,25%.

La luminescence du cérium tétravalent n'est, à ce jour, recensée que pour le composé  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ . Elle fut signalée pour la première fois en 1998 par E. Danielson et al [2.5/23]. Deux articles consacrés à cette luminescence sont parus depuis [2.5/24, 25].

Les orbitales 4f du cérium tétravalent étant vides, l'unique transition possible est un transfert d'un électron du ligand (l'oxygène) sur la terre rare. Une évaluation de la position de la bande de transfert de charge  $\text{O}^{2-}\text{-Ce}^{4+}$  peut être obtenue au moyen d'une formule de Jørgensen basée sur les différences d'électronégativité optique des deux ions [2.5/26] :

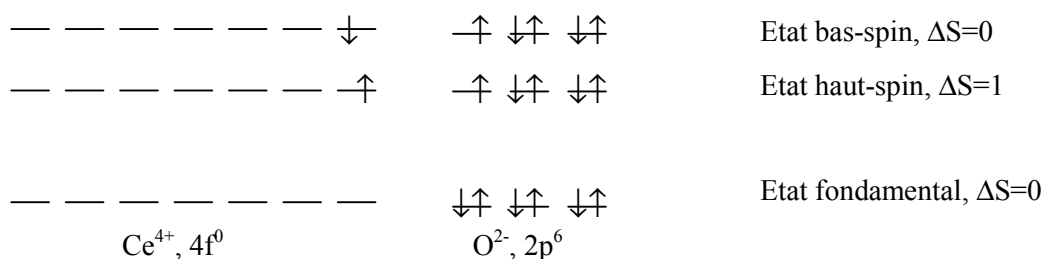
$$\sigma = (\chi(X) - \chi(M)) \times 30000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{avec } \chi(X) = \chi(\text{O}^{2-}) = 3,2 \text{ et } \chi(M) = \chi(\text{Ce}^{4+}) = 2,1$$

La longueur d'onde obtenue est d'environ 300nm, valeur voisine de la position de la bande d'excitation associée à l'émission observée dans  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  et  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3\text{: Ce}^{3+}$ .

La durée de vie dans l'oxyborate est de l'ordre de grandeur de celle de  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  (65 $\mu\text{s}$  à 6K [2.5/25]). Les transitions de transfert de charge sont des transitions permises ; cependant les déclins observés sont relativement longs. L. van Pieterse et al. basent leur explication sur le changement d'orientation de spin lors du passage de l'électron des orbitales 2p de l'oxygène sur une orbitale 4f du cérium [2.5/25]. Deux cas sont en effet envisageables (Fig.2.5/8) :

- le transfert se fait sans changement d'orientation de spin (transition permise par la règle de spin  $\Delta S=0$ ) et l'état excité résultant est un état singulet bas-spin.
- le transfert se fait avec changement d'orientation de spin (transition interdite  $\Delta S \neq 0$ ) et l'état résultant est un état triplet haut-spin.



(Fig.2.5/8) Représentation schématique de l'état fondamental et des états de transfert de charge de  $\text{Ce}^{4+}$ .

Selon la règle de Hund, l'état haut-spin est le plus bas en énergie. La luminescence du cérium tétravalent repose donc le mécanisme suivant : le transfert de charge sur le cérium tétravalent conduit à un état excité singulet qui relaxe non radiativement sur l'état triplet.

L'émission est alors associée à une transition de spin interdite ce qui explique que la valeur des déclin soit de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes.

Le mécanisme qui induit cette émission est comparable à celui responsable de l'émission du lanthane dans cette même phase (§2.1).

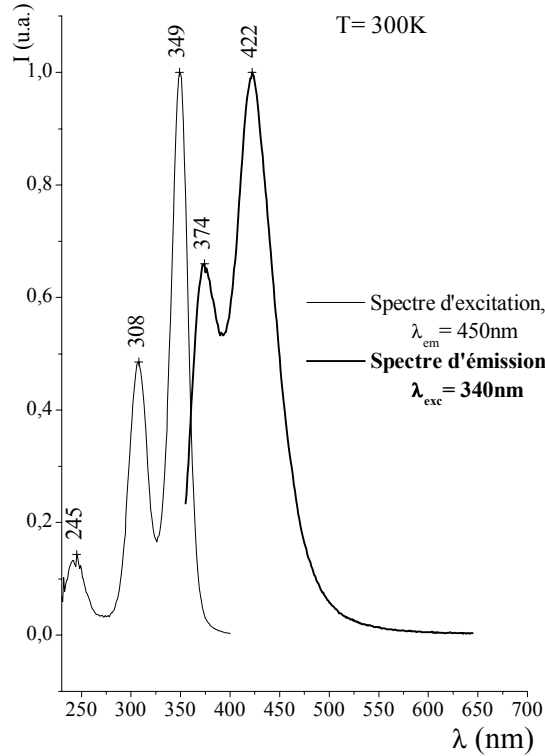
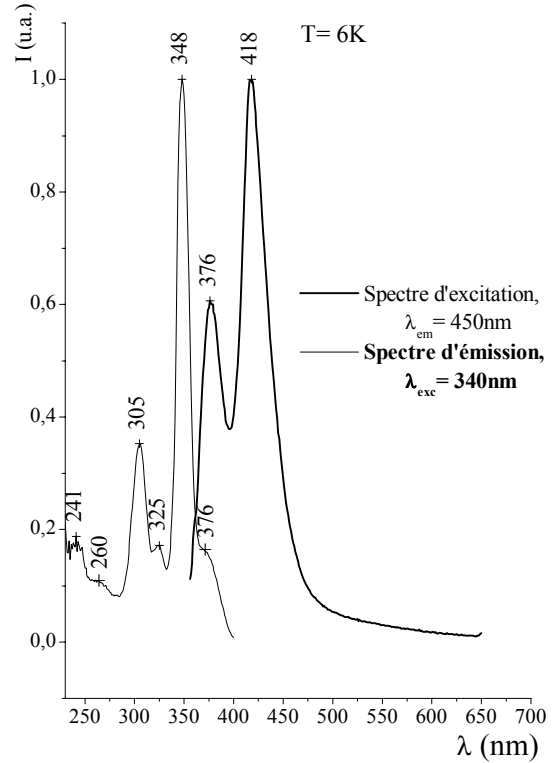
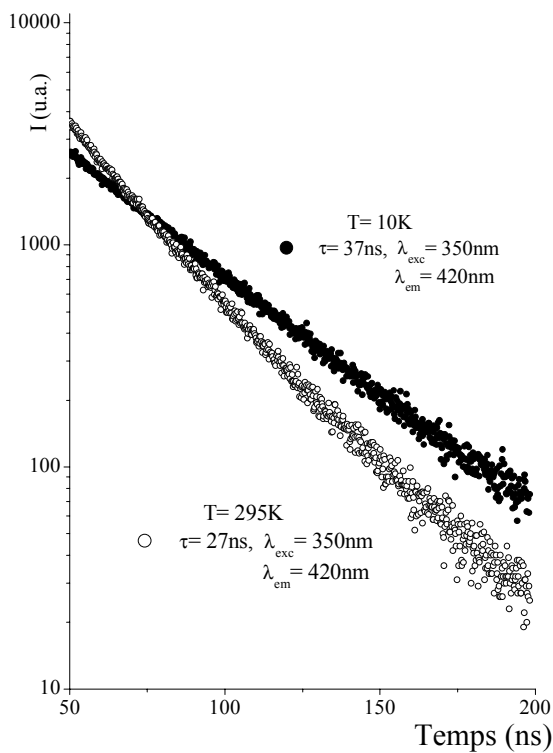
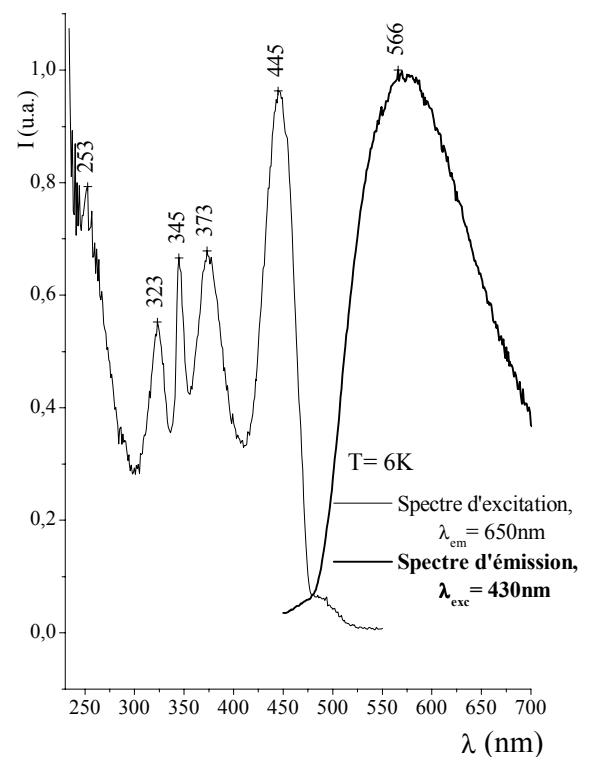
Dans  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , l'extinction thermique est de l'ordre de 50% à température ambiante. Le plus fort décalage de Stokes,  $14200\text{cm}^{-1}$  au lieu de  $9000\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , explique la plus faible stabilité de l'émission du cérium dans l'oxyborate.

*γ* L'oxyborate  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ : Ce.

Comme indiqué précédemment, le cérium trivalent étant beaucoup plus volumineux que le lutécium, son incorporation est limitée.

Aucune émission n'est observée à 300K pour une excitation à 385nm, maximum de la première bande d'absorption du cérium (Fig.2.5/3). Les échantillons présentent une émission dans l'ultraviolet constituée de deux bandes à 374 et 422nm (Fig.2.5/9a). La durée de vie, 27ns (Fig.2.5/9d), est caractéristique d'une émission du cérium trivalent. L'écart entre les deux composantes  $3000\text{cm}^{-1}$  est très supérieur à celui du doublet  ${}^2\text{F}_{5/2}$ ,  ${}^2\text{F}_{7/2}$  (de l'ordre de  $2200\text{cm}^{-1}$ ); le spectre est donc certainement fortement déformé par la bande d'absorption à 385nm. A basse température, outre cette émission (Fig.2.5/9b), une bande dans le visible, maximum à 565nm, est observée (Fig.2.5/9c). Son spectre diffère également du spectre d'absorption.

Au vu des données obtenues, on ne peut conclure quant à la nature de chacune des émissions observées et affirmer que le cérium soit bien incorporé dans la matrice.

**9a.** Luminescence ultraviolette.**9b.** Luminescence ultraviolette.**9d.** Déclin de luminescence.**9c.** Luminescence visible.(Fig. 2.5/9) Luminescence de la composition  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ : Ce 0,25%.

### 2.5.3. Synthèse des résultats obtenus sur la luminescence de $\text{Ce}^{3+}$ .

La luminescence du cérium dans les borates  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  diffère de celle observée dans les oxyborates  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ . Les deux borates présentent une luminescence ultraviolette peu affectée par l'extinction thermique à 300K.

$\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  luminesce dans le jaune et le rouge. Les transitions 4f-5d mises en jeu sont, contrairement aux transitions 4f-4f, fortement influencées par le champ cristallin. Mais la position à grande longueur d'onde de la bande d'émission du cérium trivalent dans  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  n'a pas pour origine principalement l'influence du champ cristallin. Par rapport aux borates, les premières bandes d'absorption 4f→5d ne sont en effet que légèrement déplacées vers les grandes longueurs d'onde (Fig.2.5/1, 3, 5). Le déplacement de l'émission est dû pour la majeure partie à un très fort décalage de Stokes. Celui-ci est attribué à la position excentrée de l'ion terre rare dans son polyèdre de coordination, la longueur des liaisons Ln-O dépendant fortement de la nature des liaisons concurrentes formées par l'oxygène.

L'oxyborate de lanthane activé au cérium présente une luminescence visible mais celle-ci est associée non plus à du cérium trivalent mais à du cérium tétravalent.





REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES  
PARTIE II - ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES : LUMINESCENCE

## [2.G/...]

- [2.G/1] G. Blasse et A. Bril, *Philips Tech. Rev.*, 31(10) (1970) 304
- [2.G/2] L.A. Riseberg et M.J. Weber, "Progression in optics XIV", (1976) 91.
- [2.G/3] B.R. Judd, *Phys. Rev.*, 127 (1962) 750.
- [2.G/4] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 511.
- [2.G/5] G. Blasse, A. Bril et W.C. Nieuwpoort, *J. Phys. Chem. Solids*, 27 (1966) 1587.
- [2.G/6] N. Britos, A.M. Lejus, B. Viana et D. Vivien,  
*Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 32 (1995) 415.
- [2.G/7] J.P. Foing, E. Scheer, B. Viana et N. Britos, *Appl Opt.* 37, 21 (1998) 4857.
- [2.G/8] C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, 5 (1962) 271.
- [2.G/9] G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, 45(7) (1966) 2356.
- [2.G/10] H.E. Hoefdraad, *J. Solid State Chem.*, 15 (1975) 175.
- [2.G/11] G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 4 (1972) 52.
- [2.G/12] A. Bril et W. Hoekstra, *Philips Res. Rep.*, 16 (1961) 356.
- [2.G/13] A. Bril et W. van Meurs-Hoekstra, *Philips Res. Rep.*, 19 (1964) 296.

## [2.1/...]

- [2.1/1] G. Blasse, *Struct. Bonding (Berlin)*, 42 (1980) 1.
- [2.1/2] G. Blasse et L.H. Brixner, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28(3-4) (1991) 767.
- [2.1/3] P. Meunier-Beillard, Thèse de doctorat "Etude des paramètres physico-chimiques qui gouvernent le comportement opto-électronique des composés inorganiques luminescents sous excitation V.U.V.", Université Claude Bernard-Lyon I (1999).
- [2.1/4] L. van Pieterse, M. Heeroma, E. de Heer et A. Meijerink,  
*J. Lumin.*, 91 (2000) 177.
- [2.1/5] G. Blasse, *Prog. Solids State Chem.*, 18 (1988) 79.
- [2.1/6] B. Bouma et G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, 56(2) (1995) 261.
- [2.1/7] T. Gaewdang, J.P. Chaminade, P. Gravereau, A. Garcia, C. Fouassier  
et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 28 (1993) 1051.
- [2.1/8] W. Hayes, M. Yamaga, D.J. Robbins et B. Cockayne,  
*J. Phys. C : Solid State Phys.*, 13 (1980) L1085-9.

- [2.1/9] W. Hayes, *Contemp. Phys.*, 21 (1980) 451.
- [2.1/10] A.E. Hughes et B. Henderson, "General and ionic crystals, Point defects in solids", ed. J.H. Crawford Jr et L.M. Slifkin, New York: Plenum, 1 (1972) 381.
- [2.1/11] K. Mori, *Phys. Statu Solidi A*, 42 (1977) 375.
- [2.1/12] A.I. Kuznetsov, V.N. Abranov, N.S. Rooze et T.I. Savikhina, *J.E.T.P. Lett. (engl. transl.)*, 28 (1978) 602.
- [2.2/...]
- [2.2/1] C.K. Jørgensen, *Prog. Inorg. Chem.*, 12 (1970) 101.
- [2.2/2] E. Nakazawa, *Chem. Phys. Lett.*, 56(1) (1978) 161.
- [2.2/3] E. Nakazawa, *J. Lumin.*, 18/19 (1979) 272.
- [2.2/4] L. van Pieterson et A. Meijerink, *J. Alloys Compd.*, 300-301 (2000) 426.
- [2.2/5] P. Caro, "Structure électronique des éléments de transitions, l'atome dans le cristal", Paris : Presses Universitaires de France (1976).
- [2.2/6] L.D. DeLoach, S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway et W.F. Krupke, *I.E.E.E. J. Quantum Electron.*, 29(4) (1993) 1179
- [2.2/7] X. Zou et H. Toratani, *Phys. Rev. B : Condens. Matter.*, 52(22) (1995) 15889.
- [2.2/8] C.Hönninger, R. Paschotta, M. Graf, F. Moriei-Genoud, G. Zhang, M. Moser, S. Biswal, J. Nees, A. Braun, G.A. Mourou, I. Johannsen, A. Giesen, W. Seeber et U. Keller, *Appl. Phys. B*, 69 (1999) 3.
- [2.2/9] F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, A. Courjaud, C. Honninger, F. Salin, A. Aron, F. Mougel, G. Aka et D. Vivien, *Opt. Lett.*, 25(6) (2000) 423.
- [2.2/10] A. Aron, G. Aka, B. Viana, A. Khan-Harari, D. Vivien, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, N. Lenain, M. Jacquet, *Opt. Mater.(Amsterdam)*, 16(1-2) (2001) 181.
- [2.3/...]
- [2.3/1] P.A.M. Berdowski et G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.*, 107(3) (1984) 351.
- [2.3/2] S. Hilic, D. Zambon, G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou et J.C. Cousseins, *J. Alloys Compd.*, 275 (1998) 301.
- [2.3/3] R. Reisfeld, *Struct. Bonding (Berlin)*, 13(1973) 53.
- [2.3/4] R. Reisfeld et C.K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Berlin Springer (1977).
- [2.3/5] G. Blasse et A. Bril, *Philips Res. Rep.*, 21 (1966) 369.

- [2.3/6] E. Antic-Financev, J.C. Krupa et M. Lemaître-Blaise,  
*Mater. Sci. Forum*, 315 (1999) 373.
- [2.3/7] D. van der Voort, G.J. Dirksen et G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, 53(2) (1992) 219.
- [2.3/8] C. Cascales, E. Antic-Fidancev, M. Lemaître-Blaise et P. Porcher,  
*J. Solid State Chem.*, 89 (1990) 118.
- [2.3/9] P. Valon, J.C. Gacon, A. Vadrine et G. Boulon,  
*J. Solid State Chem.*, 21 (1977) 354.
- [2.3/10] G. Blasse et A. Bril, *J. Chem. Phys.*, 50(7) (1969) 2974.
- [2.3/11] D.E. Henrie, R.L. Fellows et G.R. Choppin, *Coord. Chem. Rev.*, 18 (1976) 199.
- [2.3/12] G. Blasse et A. Bril, *J. Chem. Phys.*, 46(7) (1967) 2579.
- [2.3/13] R.D. Peacock, *Struct. Bonding (Berlin)*, 22 (1975) 83.
- [2.3/14] W.C. Nieuwpoort et G. Blasse, *Solid State Commun.*, 4 (1966) 227.
- [2.3/15] P.A.M. Berdowski et G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 62 (1986) 317.
- [2.3/16] A. Bril et W.L. Wanmaker, *J. Electrochem. Soc.*, 111(12) (1964) 1363.
- [2.3/17] G. Chadeyron, A. Arbus, M.T. Fournier, D. Zambon et J.C. Cousseins,  
*C.R. Acad. Sci. Paris ser. Iib: Mec, Phys, Chim, Astron*, 320 (1995) 199.
- [2.3/18] G. Chadeyron, R. Mahiou, M. El-Ghozzi, A. Arbus, D. Zambon et J.C. Cousseins,  
*J. Lumin.*, 72 (1997) 564.
- [2.3/19] Y.Y. Li, M.L. Peng et S.H. Feng, *Chin Chem. Lett.*, 7(4) (1996) 387.
- [2.3/20] E.M. Levin, R.S. Roth et J.B. Martin, *Am. Mineralogist*, 46 (1961) 1030.
- [2.3/21] M. T. Cohen-Adad, O. Aloui-Lebbou, C. Goutaudier, G. Panczer, C. Dupardin,  
C. Pedrini, P. Florian, D. Massiot, F. Gérard et C. Kappenstein,  
*J. Solid State Chem.*, 154 (2000) 204.
- [2.3/22] C.E. Weir et E.R. Lippincott, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A*, 65(3) (1961) 173.
- [2.3/23] J.H. Lin, M.Z. Su, K. Wurst et E. Schweda, *J. Solid State Chem.*, 126 (1996) 287.
- [2.3/24] J.H. Lin, S. Zhou, L.Q. Yang, G.Q. Yao et M.Z. Su, *J. Solid State Chem.*,  
134 (1997) 158.
- [2.3/25] J.H. Lin, L.P. You, G.X. Lu, L.Q. Yang et M.Z. Su, *J. Mater. Chem.*,  
8(4) (1998) 1051.
- [2.3/26] G. Chadeyron, R. Mahiou, A. Arbus et J.C. Cousseins,  
*Eur. J. Solid State Inorg Chem.*, 34 (1997) 25.
- [2.3/27] W.T. Fu, A. Garcia et C. Fouassier, *Rev. Chim. Minér.*, 24 (1987) 509.
- [2.3/28] J. Hölsa et M. Leskelä, *J. Lumin.*, 48&49 (1991) 497.

- [2.3/29] M. Leskelä et J. Hölsa, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 151.
- [2.3/30] L. Youmo, F. Guillen, C. Fouassier et P. Hangenmuller,  
*J. Electrochem. Soc.*, 132(3) (1985) 717.
- [2.3/31] G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, 46(7) (1967) 2583.
- [2.3/32] M. Buijs, A. Meyerink et G. Blasse, *J. Lumin.*, 37 (1987) 9.
- [2.3/33] T. Justel, H. Bechtel, H. Nikol, C.R. Ronda et D.U. Wiechert,  
*Proc. Electrochem. Soc.*, 98-24 (1998) 103.
- [2.3/34] A. Bril et W. van Meurs Hoekstra, *Philips Res. Rep.*, 16 (1961) 356.
- [2.3/35] A. Bril, W. van Meurs-Hoekstra, *Philips Res. Rep.*, 19 (1964) 296.
- [2.3/36] A.W. Veenis et A. Bril, *Philips J. Res*, 33 (1978) 124.
- [2.3/37] F. Euler et J.A. Bruce, *Acta. Cryst.*, 19 (1965) 971.
- [2.3/38] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 1519.
- [2.3/39] G. Blasse et A. Bril, *Philips Tech. Rev.*, 31 (1970) 304.
- [2.3/40] G. Blasse et A. Bril, *Philips Res. Rep.*, 22 (1967) 46.
- [2.3/41] W.T. Fu, C. Fouassier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 22 (1987) 899.
- [2.3/42] B. Saubat, C. Fouassier, P. Hagenmuller et J.C. Bourcet,  
*Mat. Res. Bull.*, 16 (1981) 193.
- [2.3/43] G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, 45(7) (1966) 2356.
- [2.3/44] G. Blasse et J. de Vries, *J. Electrochem. Soc.*, 114(8) (1967) 875.
- [2.3/45] F.J. Avella, O.J. Sovers et C.S. Wiggins, *J. Electrochem. Soc.*, 114(6) (1967) 613.
- [2.3/46] G. Blasse et N. Sabbatini, *Mater. Chem. Phys.*, 16 (1987) 237.
- [2.3/47] E.P. Riedel, *J. Lumin.*, 1,2 (1970) 176.
- [2.3/48] N.S. Yamada, S. Shionoya, T. Kushida, *J. Phys. Soc. Jpn*, 32 (1972) 1577.
- [2.3/49] F. Auzel, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 262(B) (1966) 1016.
- [2.3/50] F. Auzel, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 263(B) (1966) 819.
- [2.3/51] W. Streck, P.J. Deren, A. Bednarkiewicz, Y. Kalisky et P. Boulanger,  
*J. Alloys Compd.*, 300 (2000) 180.
- [2.3/52] F.W. Ostermayer Jr. et L.G. Van Uitert, *Phys. Rev. B*, 1(11) (1970) 4208.
- [2.3/53] E. Nakazawa et S. Shionoya, *Phys. Rev. Lett.*, 25(25) (1970) 1710.
- [2.3/54] D. C. Tuan, Thèse de doctorat, "Luminescence de l'euporium divalent dans les borates doubles  $BaLnB_9O_{16}$  ( $Ln = La, Gd, Y$ ) et de l'euporium trivalent dans les phosphates d'yttrium et de gadolinium en vue d'application à la visualisation", Université Bordeaux I, (2000).

**[2.4/...]**

- [2.4/1] Y. Guyot, R. Moncorgé, L.D. Merkle, A. Pinto, B. McIntosh et H. Verdun, *Opt. Mater. (Amsterdam)*, 5 (1996) 127.
- [2.4/2] F.S. Ermeneux, C. Goutaudier, R. Moncorgé, M.T. Cohen-Adad, M. Bettinelli et E. Cavalli, *Opt. Mater. (Amsterdam)*, 8 (1997) 83.
- [2.4/3] A. Braud, S. Girard, J.L. Doualan, M. Thuan, R. Moncorgé et A.M. Tkachuk, *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, 61(8) (2000) 5280.
- [2.4/4] R. Ryu et H.D. Park, *J. Korean Ceram. Soc.*, 3(1) (1997) 127.
- [2.4/5] A. Boudghene Stambouli, S. Hamzaoui, M. Bouderbala, O. Kaid Omar, *Appl. Energy*, 64 (1999) 207.
- [2.4/6] S.L. Issler et C.C. Torardi, *J. Alloys Compd.*, 229 (1995) 54.
- [2.4/7] N. Goumard El-Khiati, Thèse de Doctorat : "Processus de luminescence du thulium dans LaOBr. Application à l'obtention du bleu par excitation en cascade dans des tubes cathodiques à haute résolution", Université Bordeaux I (1995).
- [2.4/8] A. Kagami, T. Hase et S. Inaho, *J. Electrochem. Soc.*, 126(6) (1979) 1008.
- [2.4/9] R. Reisfeld, L. Boehm et N. Spector, *Chem. Phys Lett.*, 49(2) (1977) 251.
- [2.4/10] A. Mayolet, Thèse de doctorat : "Etude des processus d'absorption et de transfert d'énergie au sein des matériaux inorganiques luminescents dans le domaine U.V. et V.U.V.", Université de Paris Sud, Orsay (1995).

**[2.5/...]**

- [2.5/1] G. Blasse et A. Bril, *J. Chem. Phys.*, 47(12) (1967) 5139.
- [2.5/2] A. Bril, G. Blasse et J.A. de Poorter, *J. Electrochem. Soc.*, 117(3) (1970) 346.
- [2.5/3] F. Kellendonk, T. van den Belt et G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, 76(3) (1982) 1194.
- [2.5/4] B. Hüttl, U. Troppenz, K.O. Velthaus, C.R. Ronda et R.H. Mauch, *J. Appl. Phys.*, 78(12) (1995) 7282.
- [2.5/5] R. Riccardi, D. Gout, G. Gauthier, F. Guillen, S. Jobic, A. Garcia, D. Huguenin, P. Macaudière, C. Fouassier et R. Brec, *J. Solid State Chem.*, 147 (1999) 259.
- [2.5/6] G. Blasse et A. Bril, *Appl. Phys. Lett.*, 11(2) (1967) 53.
- [2.5/7] S. Yokono, T. Abe et T. Hoshina, *J. Lumin.*, 24&25 (1981) 309.
- [2.5/8] A. Bril, G. Blasse, A.H. Gomes de Mesquita et J.A. de Poorter, *Philips Tech. Rev.*, 32(5) (1971) 125.

- [2.5/9] G. Härkönen, M. Leppänen, E. Soininen, R. Törnqvist et J. Viljanen, *J. Alloys Compd.*, 225 (1995) 552.
- [2.5/10] F.L. Zhang, S. Yang, C. Stoffers, J. Penczek, P.N. Yocom, D. Zaremba, B.K. Wagner et C.J. Summers, *Appl. Phys. Lett.*, 72(18) (1998) 2226.
- [2.5/11] C. Jiang, J. Zhang et F. Gan, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, vol 3768 (1999) 462.
- [2.5/12] M.J. Knitel, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, B. Plasteig, B. Viana, A. Kahn-Harari et D. Vivien, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 443 (2000) 364.
- [2.5/13] M.J. Knitel, "Scintillators and storage phosphors for thermal-neutron detection", Th : Delft University of Technology (1998).
- [2.5/14] J.B. Cziu, G.M. MacGillivray, R.R. MacGillivray et P.J. Seddon, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 423 (1999) 15.
- [2.5/15] J.P. Chaminade, O. Viraphong, F. Guillen, C. Fouassier et B. Czirr, *I.E.E.E. Trans. Nucl. Sci.*, 48(4) (2001).
- [2.5/16] G. Blasse, W. Schipper et J.J. Hamelink, *Inorg. Chim. Acta*, 189 (1991) 77.
- [2.5/17] C. Pedrini, F. Rogemond et D.S. McClure, *J. Appl. Phys.*, 59 (1986) 1196.
- [2.5/18] P. Dorenbos, C.W.E van Eijk, A.J.J. Bos et C.L. Melcher, *J. Phys. : Condens. Mater.*, 6 (1994) 4167.
- [2.5/19] L.J. Lyu et D.S. Hamilton, *J. of Lumin*, 48&49 (1991) 251.
- [2.5/20] B. Saubat, C. Fouassier et P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.*, 16 (1981) 193.
- [2.5/21] A. Akella et D.A. Keszler, *Mater. Res. Bull.*, 30(1) (1995) 105.
- [2.5/22] E.W.J.L. Oomen, L.C.G. van Gorkom, W.M.A. Smit et G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 65 (1986) 156.
- [2.5/23] E. Danielson, M. Devenney, D.M. Giaquinta, J.H. Golden, R.C. Haushalter, E.W. MacFarland, D.M. Poojary, C.M. Reaves, W.H. Weinberg et X.D. Wu, *Science (Washington D.C., U.S.)*, 279 (1998) 837.
- [2.5/24] Y.D. Jiang, F. Zhang, C.J. Summers et Z.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 74(12) (1999) 1677.
- [2.5/25] L. van Pieterse, S. Soverna et A. Meijerink, *J. Electrochem. Soc.*, 147(12) (2000) 4688.
- [2.5/26] C.K. Jørgensen, *Prog. Inorg. Chem.* 12 (1970) 101.

## CONCLUSION GENERALE.

Cette étude a abouti à une meilleure connaissance des systèmes  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Outre les deux borates  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}-\text{Yb}, \text{Y}$ ) et  $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Yb}, \text{Y}$ ) connus par des travaux antérieurs, ce travail a mis en évidence l'existence de quatre nouvelles familles de composés : les borates  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) et les oxyborates  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}-\text{Gd}$ ),  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Tm}, \text{Y}$ ) et  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ ).

Chacune des structures a été résolue sur monocristal par diffraction X. Ces études ont montré que les atomes de terre rare se trouvaient en coordinence VII, VIII et IX. Les polyèdres  $\text{LnO}_n$  ( $n = 7, 8, 9$ ) sont fortement distordus : la mise en commun d'arêtes avec les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  fixe en effet les longueurs de liaisons oxygène-oxygène à des valeurs inférieures à la somme des rayons ioniques. Leur agencement forme des réseaux monodimensionnels ( $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ ), bidimensionnels ( $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ ) et tridimensionnels ( $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ ).

Dans chacune des familles de composés, les atomes de bore constituent avec trois atomes d'oxygène des groupements triangulaire de type  $(\text{BO}_3)^{3-}$  isolés les uns des autres.

L'environnement anionique du lithium est fortement dépendant du réseau formé par les atomes de terre rare et de bore. L'ion alcalin se trouve en coordinence IV, V et VI dans  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  et  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ , valeurs fréquemment rencontrées mais aussi VII et IX dans les oxyborates  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ . Les polyèdres  $\text{LiO}_n$  sont isolés les uns des autres dans les phases  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$  et constituent avec les groupements  $(\text{BO}_3)^{3-}$  des motifs  $(\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{18})^{16-}$ . Ils forment des rubans de formule  $(\text{Li}_3\text{O}_6)_n^{9-}$  dans  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  et  $(\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{18})_n^{14-}$  dans  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ . L'agencement des polyèdres  $\text{LiO}_n$  constitue des feuillettes dans les composés  $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ . Enfin, l'enchaînement par des arêtes et des sommets communs est tridimensionnel dans  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ .

Les oxyborates ont, d'autre part, la particularité de posséder des atomes d'oxygène localisés au centre de tétraèdres  $\text{OLn}_4$ . Ces polyèdres partagent entre eux des arêtes communes de façon à former des feuillettes ( $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  et  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ ) ou un réseau tridimensionnel ( $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ ). Les liaisons terre rare-oxygène au sein de ces tétraèdres



sont plus courtes que les liaisons formées par la terre rare avec les atomes d'oxygène liés au bore. Elles présentent un caractère covalent plus marqué.

Dans les phases  $LiLn_2O_2BO_3$  des études complémentaires seraient nécessaires pour déterminer l'ordre induit par l'orientation des triangles  $(BO_3)^{3-}$  disposés entre les feuillets  $(Ln_2O_2)_n^{2n+}$  lorsque les échantillons ont subi un refroidissement lent. Les clichés de M.E.T. effectués sur ces produits montrent l'existence de surstructures.

L'absence d'éléments de symétrie des polyèdres  $LnO_n$  influe fortement sur la nature des émissions observées pour les composés activés à l'euporium trivalent : les spectres présentent de fortes proportions de transitions radiatives de type dipolaire électrique ce qui induit une couleur plus rouge et des durées de vie plus courtes que pour les orthoborates  $LnBO_3: Eu^{3+}$ .

Dans les oxyborates, la présence des atomes d'oxygène des tétraèdres  $OLn_4$  joue un rôle bien particulier : le transfert d'un électron d'une orbitale 2p de l'oxygène sur une orbitale 4f de la terre rare nécessite moins d'énergie. Les positions des bandes dites de transfert de charge sont par suite fortement décalées vers les grandes longueurs d'onde. Ceci favorise le mélange des orbitales 4f avec des orbitales de parité opposée et accroît la probabilité des transitions dipolaires électriques. Cependant, les rendements obtenus pour une excitation dans la bande de transfert de charge sont abaissés par des transitions non radiatives de l'état de transfert de charge vers le multiplet fondamental  $^7F_J$ .

Une excitation efficace nécessiterait donc un transfert de l'énergie d'excitation à l'euporium sans passage par l'état de transfert de charge, via un ion sensibilisateur tel que  $Gd^{3+}$  dont l'émission ultraviolette (314nm) se trouve dans un domaine de longueur d'onde où l'absorption par la bande de transfert de charge est faible.

Les composés activés au thulium présentent des émissions majoritairement issues du niveau  $^1D_2$  pour des excitations à courtes longueurs d'onde ou dans les niveaux  $^3P_J$ . Selon les matrices, différents mécanismes peuvent expliquer le peuplement du niveau  $^1D_2$  :

- dans les borates  $Li_6Y(BO_3)_3$  et  $Li_3La_2(BO_3)_3$ , il est certainement dû à des processus de désexcitation multiphonons du niveau  $^1I_6$  sur  $^1D_2$  (la densité des groupements  $(BO_3)^{3-}$  y est plus élevée que dans les oxyborates au sein desquels la terre rare est fortement liée aux atomes d'oxygène des tétraèdres  $OLn_4$ ) ;
- dans la matrice  $LiLa_2O_2BO_3$ , les raies d'absorption des niveaux  $^1D_2$  et  $^1G_4$  coïncident avec le domaine d'émission de la matrice ;

- dans l'oxyborate  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , la position de la bande de transfert de charge à basse énergie permet le peuplement du niveau  $^1\text{D}_2$ .

Les coordonnées trichromatiques et les temps de déclin sont appropriés à une utilisation en visualisation mais les seuils d'auto-extinction de l'émission correspondent à des taux de thulium trop faibles pour obtenir une probabilité élevée de transfert de l'énergie de recombinaison des paires électron-trou créées dans la matrice par un rayonnement V.U.V..

Les borates  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{Li}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$  activés au cérium trivalent présentent une émission classique qui se situe dans le proche U.V. Cependant, la dualité de la nature des atomes d'oxygène appartenant à un même polyèdre  $\text{LnO}_n$  dans le composé  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ :  $\text{Ce}^{3+}$  est à l'origine d'une forte modification de la liaison terre rare-oxygène lors du passage à l'état excité du cérium. Le décalage de Stokes qui en résulte, a pour conséquence un important déplacement de l'émission vers les grandes longueurs d'onde. A basse température, le composé  $\text{LiY}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ :  $\text{Ce}^{3+}$  montre une large bande d'émission autour de 600nm dont le temps de déclin ( $\sim 30\text{ns}$ ) correspond à une transition permise  $4f \rightarrow 5d$ .

D'autres caractéristiques inusuelles sur le plan de la luminescence ont été observées avec les oxyborates. Ainsi dans le cas de  $\text{LiLa}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ , une luminescence de transfert de charge du lanthane dans le visible a pour la première fois été enregistrée pour une excitation dans l'ultraviolet. Avec ce même réseau, une émission du cérium tétravalent a été mise en évidence à basse température : l'émission est centrée dans le rouge, le décalage de Stokes étant plus élevé que pour  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ , composé où ce type de luminescence a été récemment découvert.

Alors que les travaux antérieurs n'avaient pas permis de mettre en évidence une luminescence de transfert de charge de l'ytterbium dans les borates, une telle émission a été observée avec  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  :  $\text{Yb}^{3+}$ . Lorsque ce composé est codopé avec de l'euporium, un transfert d'énergie  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  est observé par relaxation croisée entre les niveaux  $^5\text{D}_0$  -  $^7\text{F}_6$  de l'euporium et  $^2\text{F}_{7/2}$  -  $^2\text{F}_{5/2}$  de l'ytterbium tandis qu'à l'inverse, un rayonnement infrarouge peut être converti en rayonnement visible par transfert de l'énergie de deux photons absorbés par l'ytterbium à un atome d'euporium.



## ANNEXE 1- LA CHROMATICITE.

Les différentes propriétés optiques des luminophores nous permettent de caractériser ces derniers en vue de leur application en visualisation. Tout système de visualisation doit, bien entendu, être adapté au fonctionnement de l'œil humain.

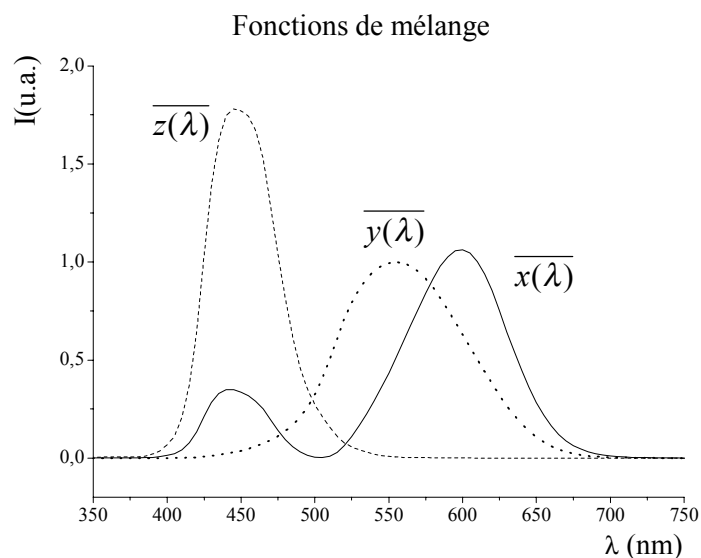
L'œil est composé de deux sortes de cellules : les cônes sensibles à la chromaticité et les bâtonnets, à la luminosité des objets qui évoluent dans le champ de vision.

Chaque couleur peut être associée à deux coordonnées dites coordonnées trichromatiques  $x$  et  $y$ . La C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage) a défini un certain nombre de conventions qui nous permettent de les calculer.

L'énergie  $E$  en watt émise par un composé est définie par l'intégrale du flux lumineux en fonction de la longueur d'onde à savoir  $E(\lambda)$ .

$$E = \int_{380}^{700} E(\lambda) d\lambda, \quad E(\lambda) \text{ est le flux spectral}$$

Les fonctions dites de mélange  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  et  $\bar{z}$  sont les fonctions "réponse spectrale de l'œil" i.e. elles représentent la sensibilité de l'œil et donc l'intensité des stimuli que les cônes réceptifs au rouge, vert et bleu envoient au cerveau.  $\bar{x}(\lambda)$  est la réponse spectrale de l'œil pour la couleur rouge. La fonction  $\bar{y}$  présente le même aspect que la courbe globale de sensibilité spectrale de l'œil humain et indique la sensibilité de l'œil dans le vert. Enfin, la fonction  $\bar{z}(\lambda)$  se rapporte à la couleur bleue.



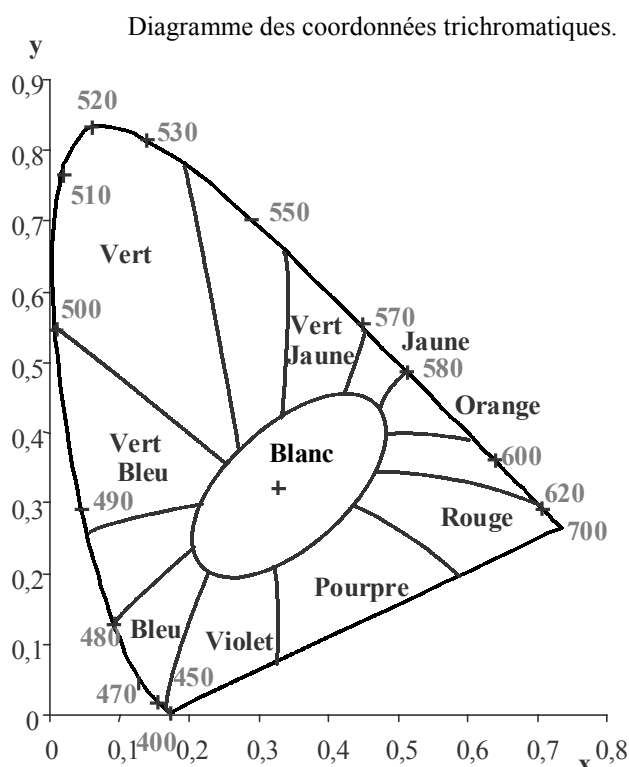
Les intégrales  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont les coordonnées trichromatiques caractérisant la couleur du flux lumineux de répartition spectrale  $E(\lambda)$ .

$$X = \int_{380}^{700} E(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad Y = \int_{380}^{700} E(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad Z = \int_{380}^{700} E(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda.$$

Les coordonnées trichromatiques  $x$ ,  $y$  et  $z$  se calculent respectivement en faisant le rapport de  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  par la somme des trois. La somme des  $x$ ,  $y$  et  $z$  faisant 1, une couleur sera définie en ne donnant que deux des coordonnées, généralement  $x$  et  $y$ .

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, y = \frac{Y}{X+Y+Z} \text{ et } z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

Le diagramme trichromatique est délimité par une courbe représentative des couleurs monochromatiques. Une couleur dont le point représentatif est proche de cette courbe est dite saturée.



Le blanc se situe au point de coordonnées 0,33 et 0,33 ; on définit alors le taux de saturation d'un composé dont le point se situerait à l'intérieur de ce diagramme par le rapport entre la distance séparant ce point au point blanc et la distance blanc - bord du diagramme, les trois points considérés étant alors alignés. Le point figurant sur le bord du diagramme correspond à la couleur saturée dominante du composé étudié.

La palette des couleurs peut être simulée au moyen d'un mélange de trois luminophores dont les points représentatifs forment un triangle dont les sommets se rapprochent le plus possible des trois couleurs saturées rouge, verte et bleue.

**ANNEXE 2 - DEFINITION DES DIFFERENTS FACTEURS DE MERITE.**

Affinement d'une structure sur monocristal (programme de calcul SHELXL93).

$$\bullet R_1 = \frac{\sigma \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sigma |F_o|}$$

Avec :  $F_o$ , le facteur de structure observé

$F_c$ , le facteur de structure calculé

$$\bullet wR_2 = \sqrt{\frac{\sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sigma(w(F_o^2)^2)}}$$

Où  $w$  suit le schéma de pondération de la forme

$$w = 1/\left[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP\right] \text{ et } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3 \text{ dans les cas étudiés}$$

• L'accord sur l'affinement basé sur les facteurs de structure  $F$ ,  $S$  est donné par

$$\text{GooF} = S = \sqrt{\frac{\sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{n - p}} \quad (S \approx \chi^2)$$

Avec  $n$ , le nombre de réflexions totale

$p$ , le nombre de paramètres affinés

• Facteur de désaccord sur le choix de la classe de Laüe

$$R_{\text{int}} = \frac{\sigma \left| F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle \right|}{\sigma(F_o^2)}$$







## **Etudes structurales et propriétés de luminescence de nouveaux composés des systèmes $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ ( $\text{Ln} = \text{terres rares}$ ).**

---

L'intérêt porté aux borates s'est accru ces dernières années : l'orthoborate  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3: \text{Eu}^{3+}$  est utilisé comme luminophore rouge dans les nouveaux dispositifs de visualisation à panneaux plasma ; le borate  $\text{Li}_6(\text{Y,Gd})(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  est particulièrement approprié pour la détection des neutrons.

Outre les borates  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{terre rare}$ ) et  $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$  antérieurement connus, l'étude des diagrammes ternaires  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  a mis en évidence l'existence de quatre autres compositions : les borates  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  et les oxyborates  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  et  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$ . Chacune des structures a été résolue sur monocristal par diffraction des rayons X. Une caractéristique des oxyborates est l'existence d'un assemblage de tétraèdres  $\text{OLn}_4$ , tridimensionnel dans les borates  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , bidimensionnel dans les phases  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  et  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ , les groupes  $(\text{BO}_3)^{3-}$  et les ions  $\text{Li}^+$  se disposent dans des cavités ou entre les couches de ces sous-réseaux.

Une étude de la luminescence des ions  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$  a été effectuée afin notamment d'évaluer les performances de ces nouveaux matériaux en tant que luminophores ou scintillateurs. Pour la première fois dans des composés du bore, une luminescence de transfert de charge du lanthane et du cérium tétravalent a par ailleurs été observée.

**Mots clés :** Borates, Oxyborates, Terre rare, Luminescence, Transfert de charge, Europium, Thulium, Cérium.

---

## **Crystal structures and luminescence properties of new compounds in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ systems ( $\text{Ln} = \text{rare earth}$ ).**

---

The interest in borates has increased in recent years. The  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3: \text{Eu}^{3+}$  compound is currently used in the new plasma display panels as the red phosphor;  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3: \text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{rare earth}$ ) are a new class of scintillators for neutron imaging.

In addition to the previously known borates  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$  and  $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_3$  the investigation of the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$  diagrams revealed the existence of four new compositions : the  $\text{Li}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  borates and the  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  oxyborates. All their structures were solved on single crystals par X-ray diffraction. All oxyborates are characterized by the existence of an assembly of  $\text{OLn}_4$  tetrahedra, three-dimensional in  $\text{LiLn}_6\text{O}_5(\text{BO}_3)_3$ , bidimensional in  $\text{Li}_2\text{Ln}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  and  $\text{LiLn}_2\text{O}_2\text{BO}_3$ , the  $(\text{BO}_3)^{3-}$  groups and  $\text{Li}^+$  ions being accommodated in holes or between the layers of these sub-lattices.

The luminescent characteristics of trivalent europium, thulium and cerium were studied in order to evaluate their potential use in the previously described applications. Moreover charge transfer emissions of lanthanum and tetravalent cerium were observed.

**Key words :** Borates, Oxyborates, Rare earth, Luminescence, Charge transfer, Europium, Thulium, Cerium.

---

**Spécialité :** Physico-chimie de la matière condensée.

---

### **Adresse**

I.C.M.C.B. - C.N.R.S. [U.P.R. 9048]  
87, avenue du Dr. A. Schweitzer  
33608 PESSAC cedex  
FRANCE

Tel: +33 5 56 84 26 50  
Fax: +33 5 56 84 27 61