



HAL
open science

Photoluminescence et cristallographie des polyphosphates de formule $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{M}(\text{PO}_3)_4$ (M: La, Y) à l'état cristallisé ou vitreux

Mohamed El Masloumi

► **To cite this version:**

Mohamed El Masloumi. Photoluminescence et cristallographie des polyphosphates de formule $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{M}(\text{PO}_3)_4$ (M: La, Y) à l'état cristallisé ou vitreux. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc). Faculté des sciences Semlalia, 2008. Français. NNT: . tel-00385469

HAL Id: tel-00385469

<https://theses.hal.science/tel-00385469>

Submitted on 19 May 2009

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License



THÈSE
en cotutelle
entre

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
et
L'UNIVERSITÉ CADI AYYAD

présentée à

LA FACULTÉ DES SCIENCES SEMLALIA - MARRAKECH
UFR : PHYSICO-CHEMIE DES MATERIAUX
par Mohamed El Masloumi
(DESA : Physico-Chimie des Matériaux)

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Physico-Chimie de la Matière condensée

Photoluminescence et Cristallochimie des polyphosphates
de formule $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{M}(\text{PO}_3)_4$ (M : La, Y)
à l'état cristallisé ou vitreux

Soutenue le : 15 décembre 2008

Après avis de :

M. Abdelaziz El Jazouli	LCMS - Casablanca	Professeur
M. Philippe Boutinaud	LMI - Clermont-Ferrand	Professeur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe Boutinaud	LMI - Clermont-Ferrand	Professeur
M. Abdelaziz El Jazouli	LCMS - Casablanca	Professeur
M. Mohamed Mesnaoui	LAMACE – Marrakech	Professeur
M. Jean-Jacques Videau	ICMCB – Bordeaux	Directeur de recherche

À la mémoire de mon père

À ma mère

À mes sœurs et frères

Le travail de cette thèse en cotutelle a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, France) dirigé par Monsieur C. Delmas, Professeur à l'Université Bordeaux I et au Laboratoire de la Matière Condensée et de l'Environnement de Marrakech (LAMACE, Maroc) dirigé par Monsieur M. Maazaz, Professeur à l'Université cadi Ayyad. Je tiens avant tout à les remercier pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.

Messieurs M. Mesnaoui et J. J. Videau ont dirigé ce travail et m'ont fait part de leurs conseils judicieux, leurs amitiés qu'ils m'ont apportées au cours de ces années de thèse. Je leur témoigne, en ces quelques mots, mon entière gratitude pour leurs compétences, leur entière disponibilité, leur perpétuelle bonne humeur et leur gentillesse.

J'aimerais exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur P. Boutinaud, Professeur LMI à l'Université Blaise- Pascal, Clermont II et à Monsieur A. El Jazouli Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'Sik d'avoir été les rapporteurs de ce travail.

Je ne pourrais suffisamment exprimer ma reconnaissance à Monsieur J. P. Chaminade, Ingénieur de Recherche à l'Université de Bordeaux I, pour sa participation active à cette étude et au jury de cette thèse. Tout au long de mon séjour à Bordeaux, j'ai pu apprécier ses compétences et la sympathie qu'il m'a toujours témoignée.

Monsieur M. Maazaz, Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia de Marrakech, a suivi mon travail avec attention et bienveillance, j'ai pu apprécier sa gentillesse et la richesse de sa culture scientifique.

Mademoiselle V. Jubera, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux I, je la remercie vivement et je lui suis très reconnaissant de l'intérêt qu'elle a manifesté pour cette étude. Sans oublier la sympathie qu'elle m'a toujours témoignée.

Monsieur T. Cardinal, directeur de recherche à l'Université de Bordeaux I, a suivi une partie de mon travail avec attention et bienveillance. J'ai pu apprécier sa gentillesse et la richesse de sa culture scientifique.

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué activement par leurs compétences à l'avancement de ce travail :

- Messieurs P. Graveraux, S. Pechev et I. Imaz pour leur aide précieuse en cristallographie.*
- Monsieur B. Moine pour les mesures des durées de vie réalisées au laboratoire de Physico- Chimie des Matériaux de Lyon*
- Monsieur M. Couzi pour l'analyse par spectroscopie de vibration Raman*
- Monsieur P. Bassat pour les mesures de Résonance Paramagnétique Electronique*
- Monsieur D. Denux pour l'analyse thermique différentielle.*

Je désire remercier tous ceux qui ont collaboré à ce travail, en particulier Messieurs F. Guillen et A.Garcia pour leurs conseils en optique expérimentale mais aussi Madame E. Fargin, G. Leflem et C. Parent membres permanents du groupe 3 de L'ICMCB.

Sincères remerciements à l'ensemble des membres permanents du laboratoire LAMACE et Au techniciens du département de chimie en particulier Messieurs M. Elaamani, M. Ammar, M. Zegzouti, M. Daoud, B. Berno, H. Talib, A. Ounass et Medames H. Aouad et R. Essalim.

Je voudrais enfin remercier ma famille et les personnes que j'ai côtoyé au cours de la réalisation de cette thèse que ce soit à Marrakech ou à Bordeaux, en particulier Baali, Ladim, Lotfi, Manar, Pierre-Marie, Fred, Clemont, Saida, Khadija, Rym, Rajae, Nadia, Loubna....

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etats des lieux.....	5
Introduction	6
I- Luminescence des cristaux contenant de l'argent monovalent	7
<i>I- 1- Les cristaux des halogénures alcalins dopés à l'argent</i>	<i>7</i>
I- 1- a- Avant irradiation	7
I- 1- b- Après irradiation	13
<i>I- 2- Les cristaux d'alcalino- terreux dopés à l'argent.....</i>	<i>15</i>
I- 2- a- Avant irradiation	15
I- 2- b- Après irradiation	20
<i>I- 3- Propriétés optiques de l'ion Ag^+ dans les oxydes cristallisés.....</i>	<i>22</i>
I- 3- a- Aspect cristallographique de l'argent dans les oxydes.....	22
I- 3- b- Luminescence de l'argent dans les phosphates cristallisés	23
I- 3- c- Luminescence de l'argent dans les borates cristallisés	28
II. Propriétés optiques de l'ion Ag^+ dans les verres	29
<i>II- 1- Les verres silicates photoluminescents.....</i>	<i>29</i>
<i>II- 2- Les verres phosphates photoluminescents.....</i>	<i>32</i>
<i>II- 3- Les verres radioluminescents</i>	<i>32</i>
III- Choix des matériaux étudiés	34
<i>III- 1- Les composés cristallisés $NaLa(PO_3)_4$ et $AgLa(PO_3)_4$.....</i>	<i>37</i>
<i>III- 2- Le composé cristallisé $NaY(PO_3)_4$.....</i>	<i>39</i>
Références bibliographiques du chapitre I.....	41
Chapitre II: Techniques d'élaboration et de caractérisations.....	46
I- Techniques d'élaboration.....	47
<i>I- 1- Synthèse des composés cristallisés</i>	<i>47</i>
<i>I- 2- Synthèse du verre et corrosion.....</i>	<i>47</i>
I- 2- a- Fabrication du verre : mode opératoire	47
I- 2- b- Mise en forme des échantillons vitreux	48
II- Techniques de caractérisations.....	49
<i>II- 1- Propriétés thermique et volumique.....</i>	<i>49</i>
II- 1- a- Analyse thermique différentielle	49
II- 1- b- Masse volumique.....	49
<i>II- 2- Résolution structurale</i>	<i>49</i>
II- 2- a- Diffraction X et détermination structurale sur monocristal	49
II- 2- b- Diffraction X sur poudre : Méthode de Reitveld	51
<i>II- 3- Spectroscopies Infrarouge et U.V.- Visible.</i>	<i>53</i>
II- 3- a- Raman et infrarouge	53
II- 3- b- Transmission et réflexion diffuse	53
II- 3- c- Photoluminescence	54

II- 3- d- Déclin de fluorescence	55
II- 3- e- Irradiation laser.....	56
<i>II- 4- Spectroscopies de résonance magnétique</i>	<i>56</i>
II- 4- a- Résonance magnétique nucléaire (RMN) du phosphore 31 (³¹ P)	56
II- 4- b- Résonance paramagnétique électronique (RPE).....	56
II- 5- Microscopie Electronique par Transmission (TEM)	57

Références bibliographiques du chapitre II..... 58

Chapitre III : Etudes cristallographique et optique des polyphosphates cristallisés 59

Partie A : Etude cristallographique et optiques des phosphates

Na_{1-x}Ag_xLa(PO₃)₄ 60

I- Etude cristallographique60

<i>I- 1- Etude sur la poudre polycristalline.....</i>	<i>60</i>
I- 1- a- Préparation de la poudre polycristalline.....	60
I- 1- b- Indexation	61
I- 1- c- Affinement structural de NaLa(PO ₃) ₄ sur poudre	62
<i>I- 2- Croissance cristalline dans les conditions stœchiométriques.....</i>	<i>65</i>
I- 2- a- Préparation	65
I- 2- b- Détermination structurale	66
I- 2- c- Description des structures	72
<i>I- 3- Croissance cristalline par flux.....</i>	<i>78</i>
I- 3- a- Croissance cristalline à basse température.....	78
I- 3- b- Croissance cristalline à haute température.....	78
I- 3- c- Résolution structurale de Na _{0,92} Ag _{0,08} La(PO ₃) ₄	80
<i>I- 4- Etude vibrationnelle de NaLa(PO₃)₄</i>	<i>82</i>

II- Étude optique des cristaux de Na_{0,92}Ag_{0,08}La(PO₃)₄.....86

<i>II- 1- Spectres d'excitation et d'émission des cristaux</i>	<i>86</i>
<i>II- 2- Transfert d'énergie entre les centres émetteurs</i>	<i>89</i>
<i>II- 3- Effet de la température</i>	<i>90</i>
<i>II- 4- Déclin de luminescence</i>	<i>90</i>

III- Discussion et conclusions92

<i>III- 1- Cristallographie.....</i>	<i>92</i>
<i>III- 2- Propriétés de photoluminescence.....</i>	<i>93</i>

Partie B : Etudes cristallographique et optique des phosphates

Na_{1-x}Ag_xY(PO₃)₄ 96

I- Etude cristallographique96

<i>I- 1- Elaboration des cristaux de Na_{1-x}Ag_xY(PO₃)₄.....</i>	<i>96</i>
<i>I- 2- Effet de la température</i>	<i>98</i>
<i>I- 3- Détermination structurale.....</i>	<i>99</i>
<i>I- 4- Description des structures des phases NaLn(PO₃)₄.....</i>	<i>103</i>
I- 4- a- Charpente phosphatée	103

I- 4- b- Coordination des ions Ln^{3+}	103
I- 4- c- Coordination des ions Na^+	105
I- 5- Etude vibrationnelle de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$	108
II- Etude de la luminescence des ions Ag^+ dans le cristal $\text{Na}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$.....	111
II- 1- Spectres d'excitation et d'émission des cristaux	111
II- 2- Effet de la longueur d'onde d'excitation	112
II- 3- Déclins de luminescence.....	114
III- Discussion et conclusions	115
III- 1- Cristallochimie.....	115
III- 2- Propriétés photoluminescentes	116
Références bibliographiques du chapitre III	118
Chapitre IV: Luminescence de l'argent dans les verres phosphates	120
Introduction	121
<i>Partie A :Luminescence de l'argent dans les verres de composition</i>	
<i>$\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$</i>	<i>123</i>
I- Caractérisation des verres.....	123
I- 1- Caractérisations physico-chimiques.....	123
I-1-a-Analyse par diffraction X.....	123
I- 1-b- Les mesures thermiques.....	123
I- 1-c- Les mesures de masse volumique	124
I- 2- Caractérisations structurales	125
I-2-a- Spectroscopie de vibration Raman.....	125
I- 2- b- RMN-MAS du ^{31}P	126
II- Propriétés optiques des verres du système $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$.....	127
II- 1- Spectres d'absorption.....	127
II- 2- Identification des émetteurs.....	129
II- 3- Effet de la concentration d'argent.....	132
II- 3- a- Spectres d'émissions	132
II- 3- b- Spectres d'excitations.....	134
II- 4- Effet de la longueur d'onde d'excitation	135
II- 5- Transfert d'énergie entre les trois émetteurs.....	137
II- 6- Effet de la température	138
II- 7- Déclins de luminescence.....	141
III- Discussion des résultats de luminescence des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$.....	142
III- 1- Origine de l'émission (A_1).....	143
III- 2- Origine de l'émission (A_2).....	143
III- 3- Origine de l'émission (A_3).....	145
IV-Conclusion	146

Partie B : Les verres de composition $Na_{2-x}Ag_xZnP_2O_7$	147
I- Préparation et caractérisation	147
<i>I- 1- Préparation</i>	147
<i>I- 2- Caractérisation par spectroscopie de vibration Raman</i>	147
II-Propriétés optiques	148
<i>II- 1- Réflexion diffuse</i>	148
<i>II- 2- Excitation, émission</i>	149
<i>II- 3- Déclins de luminescence</i>	151
III- Discussions et conclusions	153
Partie C : L'irradiation laser des verres de composition $Na_{1-x}Ag_xLa(PO_3)_4$ ($x = 0,1$ et $0,75$)	155
I- Modification des verres après irradiation	155
<i>I- 1- Spectres d'absorption</i>	155
<i>I- 2- Spectres de fluorescence</i>	155
<i>I-3- Etude de la morphologie des particules par MET</i>	161
<i>I- 4- Recuit des verres irradiés</i>	162
II- Conclusions	165
Références bibliographiques du chapitre IV	166
Conclusions générales	168
Annexe	172

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans la cadre d'une étude systématique des propriétés physico-chimique de nouveaux phosphates condensés qui devraient permettre d'avancer sur de nouvelles voies pour les dispositifs d'éclairage et identifier des matériaux, notamment vitreux, susceptibles de présenter des gains d'amplification capables d'être utilisés comme source solide pour laser accordable dans le visible.

Les recherches actuelles, dans le domaine de l'éclairage, sont orientées vers le remplacement du mercure, dans les tubes fluorescents, par d'autres sources capables d'exciter convenablement les luminophores sans nuire à l'environnement. Parmi les solutions proposées, les diodes lasers sont capables de produire des radiations dont les longueurs d'onde varient entre 270 et 380 nm. Ce domaine de longueur d'onde devrait être favorable à l'excitation des matériaux obtenus.

En outre, les coûts de plus en plus élevés de l'énergie sont devenus très préoccupants. C'est pourquoi autant les industries que les consommateurs veulent trouver des produits et des solutions plus efficaces. L'éclairage est reconnu comme un secteur notable pour la réalisation d'économies d'énergie. Plusieurs produits utilisant les caractéristiques optiques de l'argent sont déjà sur le marché et présentent des bons rendements énergétiques.

Par ailleurs, l'évolution de la réglementation en dosimétrie va tendre, à terme, à la disparition de la technique argentique remplacée par celle de la « radiophotoluminescence (RPL) ». Cette technique déjà utilisée au laboratoire (IRSN, CEA) et à plus grande échelle au Japon, présente de nombreux avantages. Dans le cas de ce dosimètre, la RPL est induite par un verre dopé à l'argent. Le rayonnement ionisant (β , γ ou X) arrache des électrons à la structure du détecteur en verre. Ces électrons sont piégés par les impuretés contenues dans le verre (ions argentés). Placés sous un faisceau ultraviolet de longueur d'onde 320 nm, ces électrons se désexcitent en émettant une luminescence orange. Cette luminescence est proportionnelle à la dose reçue.

Les propriétés luminescentes des oxydes comportant des ions terres rares et en particulier des phosphates, qu'ils soient sous forme cristallisée ou vitreuse, sont maintenant bien comprises. Elles ont donné lieu à la mise au point de luminophores pour ce qui est des phases cristallisées et des lasers de puissance en ce qui concerne les verres.

Cette thèse s'inscrit dans le Programme International de Coopération Scientifique (PICS n°830, 2005-2007) intitulé « Recherche intégrée franco – maghrébine : nouveaux matériaux

phosphatés pour l'optique et l'électrochimie » dont l'objectif était de regrouper de manière cohérente des études de nouveaux phosphates préparés récemment dans des laboratoires maghrébins présentant des propriétés optiques ou électrochimiques remarquables. Dans le cadre de la thématique « matériaux pour l'optique », l'objectif était d'étudier l'effet mutuel des centres luminescents Ag^+ , Ag^0 et terre rare sur les performances de nouveaux luminophores phosphates cristallisés ou vitreux issus des compositions $\text{M}^{\text{I}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{II}}_x\text{Ln}_{(1-x)}(\text{PO}_3)_{(4-2x)}$. ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ag}, \text{Na}, \text{K}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{alcalino-terreux et Zn}$ et $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Bi}$ et terre rare).

Dans ce contexte, le travail de cette thèse en cotutelle, réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB, France) et au Laboratoire de la Matière Condensée et de l'Environnement de Marrakech (LAMACE, Maroc), s'est focalisé sur l'étude de compositions plus simples $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{ions alcalins}$ $\text{M}' = \text{Ag}^+$, et $\text{Ln} = \text{La}$ et Y) avec l'objectif de mettre en évidence de nouvelles phases et de décrire leur structure en relation avec les propriétés spectroscopiques des ions Ag^+ en l'absence d'ions 4f activateurs de luminescence.

Ce manuscrit se subdivise en quatre chapitres.

Il débute par une présentation générale bibliographique sur les propriétés optiques de l'argent dans les composés cristallisés et vitrifiés puis présente le choix justifié des compositions choisies pour l'étude (Chapitre I).

Le chapitre II décrit ensuite les méthodes de synthèse et de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail.

Le chapitre III présente la synthèse et les caractérisations cristallographiques et optiques des monocristaux de compositions $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ avec $x=0, 0,08$ et 1 (Partie A) et $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ avec $x=0$ et $0,07$ (Partie B). Les données cristallographiques obtenues permettent de lever l'indétermination structurale de ces phases issues de la bibliographie. Les études de luminescence permettent d'identifier le principal centre émetteur mais aussi une photosensibilité non négligeable des monocristaux $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des verres de composition $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$, seule vitrifiable. La partie A concerne, tout d'abord, l'étude des caractéristiques physicochimique et structurale puis de la photoluminescence de l'argent monovalent dans ces verres. Des hypothèses sont émises pour expliquer les mécanismes de fluorescence des différents émetteurs observés. Dans la partie B, l'étude des propriétés optiques des composés vitreux

$\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ permet de certifier l'attribution du second l'émetteur. La partie C donne les résultats de l'étude liée au phénomène de réduction et d'agrégation de l'argent après irradiation laser des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0,1$ et $x = 0,75$) et permet d'attribuer sans ambiguïté le troisième centre émetteur.

Chapitre I : Etats des lieux

Introduction

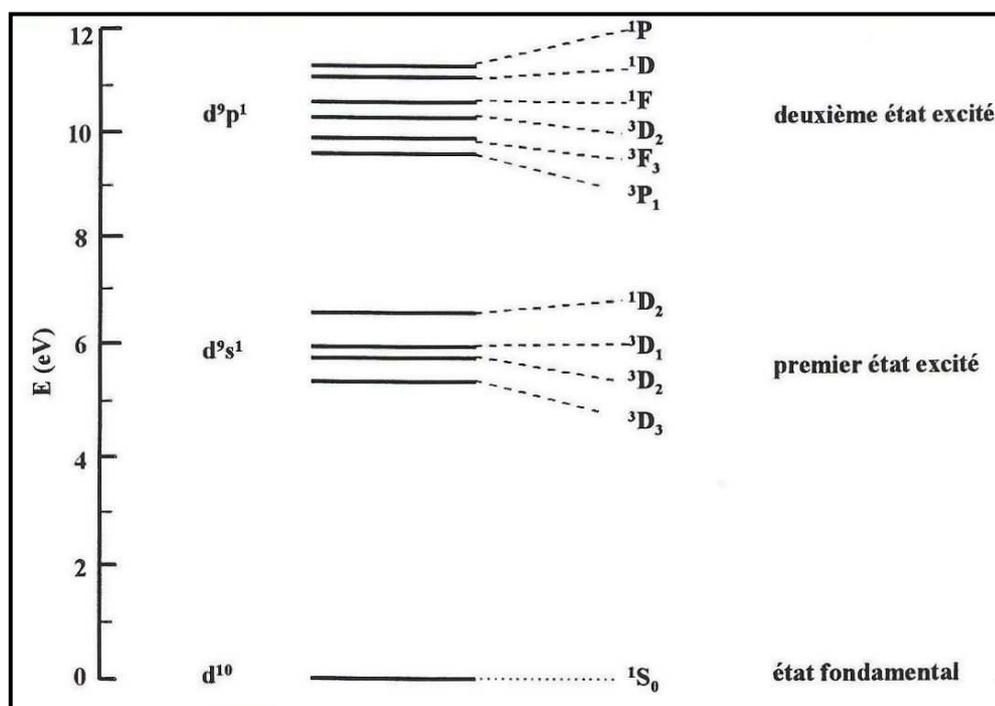
L'argent monovalent constitue un ion très attractif. Son introduction dans les différents matériaux cristallisés ou vitreux, a ouvert le champ à un grand nombre d'applications potentielles. Ses propriétés spectroscopiques sont les plus sollicitées pour l'éclairage (1), la dosimétrie (2) ou comme source laser dans la région U.V (3).

Les premières investigations de la photoluminescence (PL) de l'ion Ag^+ se sont limitées aux études des cristaux d'halogénures alcalins (4), leurs hautes symétries structurales ont favorisées la compréhension de la PL de l'argent. Parallèlement des chercheurs, particulièrement dans l'ex-union soviétique, se sont intéressés aux propriétés photoluminescentes, après irradiation par des rayonnements de forte énergie, de type X ou γ . Ce phénomène appelé radiophotoluminescence a été largement étudié dans divers systèmes vitreux et cristallisés (5, 7).

Jusqu'aux années 90 du siècle dernier, la possibilité d'utiliser l'ion Ag^+ comme activateur de laser à semi-conducteurs réglable dans l'U.V. a ouvert un champ d'investigations vers une diversité de matériaux telle que les cristaux d'halogénures alcalino-terreux, les oxydes, les borates et les phosphates à l'état cristallisé ou vitreux, afin de mieux comprendre les mécanismes de la PL des ions Ag^+ , mais aussi de configuration nd^{10} , en particulier l'ion Cu^+ ($3d^{10}$) (7-11).

Le diagramme d'énergie de l'ion Ag^+ libre a pu être établi (figure I.1) (12). Cependant, il est nécessaire de prendre en compte l'action du champ cristallin créée par la matrice solide sur les niveaux d'énergie pour rendre compte des spectres d'absorption (13).

L'absorption de l'ion Ag^+ libre, dans la gamme du proche U.V., est attribuée aux transitions impliquant l'excitation d'un électron à partir d'un niveau fondamental $4d^{10}$ vers un des niveaux de la configuration $4d^9 5s^1$. Ces transitions interdites par la règle de Laporte deviennent partiellement permises par couplage avec les modes de vibration impairs du réseau. Les états de Saunders de Russell sont 3D_3 , 3D_2 , 3D_1 et 1D_2 par ordre d'énergie croissante.

Figure I.1 : Diagramme énergétique de l'ion Ag^+ libre (13).

I- Luminescence des cristaux contenant de l'argent monovalent

I- 1- Les cristaux des halogénures alcalins dopés à l'argent

I- 1- a- Avant irradiation

Les premiers travaux sur les cristaux des halogénures alcalins dopés à l'argent ont été réalisés par Smakula (14), il a observé une seule bande d'absorption avec un sommet à 210 nm pour $\text{NaCl} : \text{Ag}$. Kato (15) a complété le travail par l'étude de l'émission et il a constaté que l'excitation dans la bande caractéristique d'ion Ag^+ donne principalement une bande d'émission dans l'ultraviolet avec un sommet à 249 nm plus une deuxième bande qui pointe vers 400 nm.

La nature des centres responsables de ces émissions n'était toujours pas connue. Etzel et al (16) ont étudié divers halogénures alcalins dopés par l'argent. Leurs spectres d'absorption indiquent au moins trois bandes (figure I.2). Les deux absorptions aux courtes longueurs d'onde sont relatives à des ions d'argent isolés tandis que la troisième a été attribuée à des paires d'ions argent $(\text{Ag}^+)_2$.

Dans tous ces cristaux, l'excitation à grande longueur d'onde produit une émission dans la même région associée aux ions $(\text{Ag}^+)_2$. Tandis que, l'excitation à une plus courte longueur d'onde produit principalement une émission dans l'U.V. attribuée aux ions Ag^+ isolés (figure I.3).

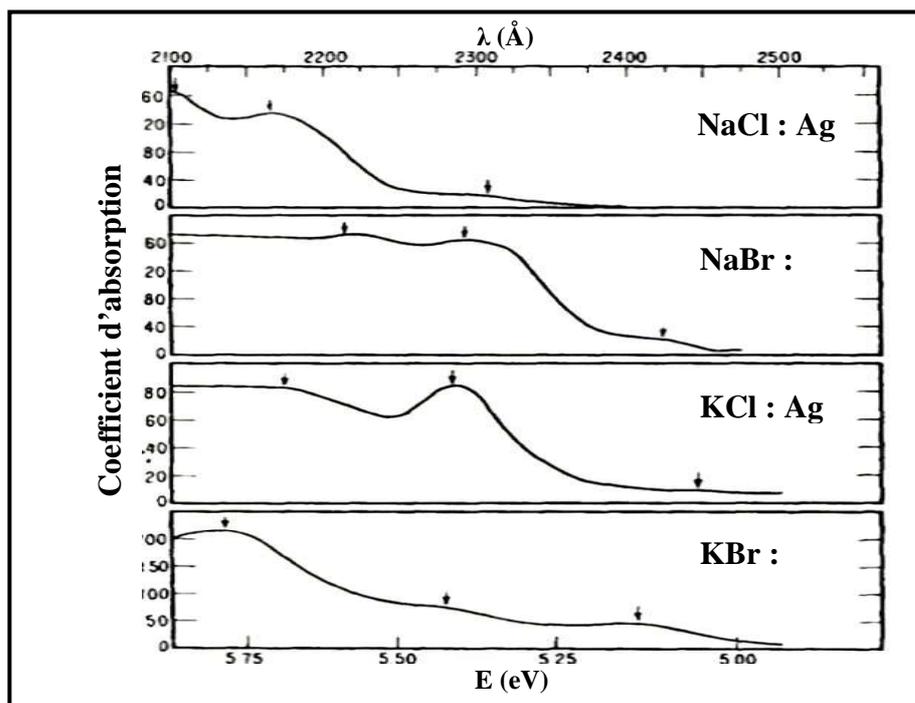


Figure I.2 : Spectres d'absorption des cristaux des halogénures alcalins dopés à l'argent (16).

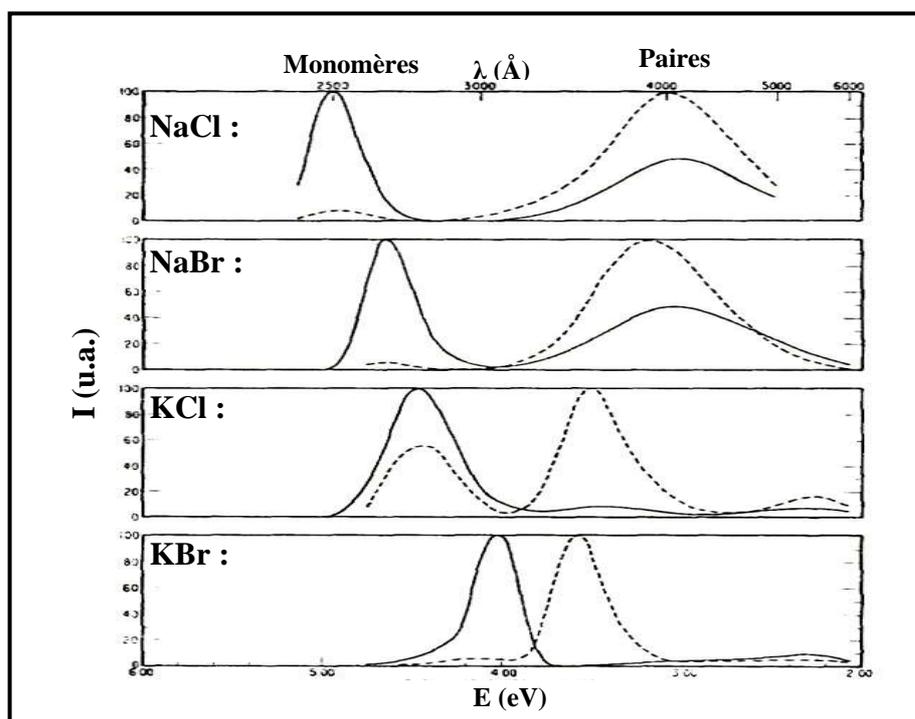


Figure I.3 : Spectres d'émissions des cristaux d'halogénures alcalins dopés à l'argent. Excitation dans la bande associée aux ions isolés (—) et dans les paires (....) (16).

De plus, ces auteurs constatent que les positions des sommets des bandes d'émission se déplacent vers le visible pour l'argent isolé et en sens inverse pour les $(\text{Ag}^+)_2$, avec l'augmentation des paramètres de maille dans l'ordre NaCl (2,79Å), NaBr (2,96 Å), KCl (3,14 Å) à KBr (3,14 Å).

Dans le cas du cristal de NaCl : Ag^+ , une nouvelle émission verte apparaît due aux dimères d'argent en plus de celle signalée antérieurement par Etzel et al, lorsque la concentration en ions Ag^+ dépasse le seuil de 400 ppm (figure I.4).

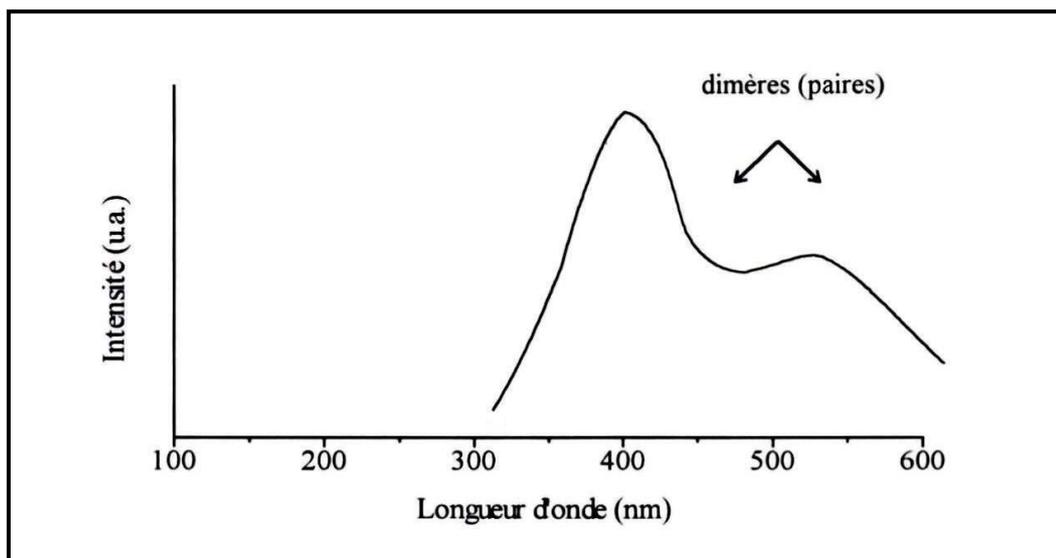


Figure I.4 : Spectres d'émission des $(\text{Ag}^+)_2$ dans le cristal NaCl : Ag, fortement concentré (17).

Fussganger a attribué les différentes fluorescences aux transitions électroniques $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s^1$ (18). Néanmoins, si cette origine semble acceptable, les mécanismes de fluorescences et d'attribution des bandes d'absorption et d'émission des ions Ag^+ dans les halogénures alcalins sont longtemps restés l'objet de controverses.

Les descriptions théoriques de la structure électronique de l'ion Ag^+ isolé dans les chlorures alcalins ont fait l'objet de plusieurs travaux (19-25). Nous citerons, comme exemple, ceux de Chermette et al qui ont utilisé la méthode de diffusion multiple $\text{MSX}\alpha$ pour décrire les propriétés électroniques des monomères (Ag^+ isolé). Ainsi, ces auteurs ont obtenu une bonne description des spectres d'émission et d'absorption similaire, à celle décrite pour le cristal NaCl dopé par l'ion Cu^+ (26).

Le modèle proposé par ces auteurs est celui d'un petit cluster centré sur l'argent de formule $[\text{AgCl}_6]^{5-}$. Son diagramme d'orbitale moléculaire, rapporté par Moine et al (27), montre que les bandes d'absorption correspondent bien à des transitions interdites par la règle

de Laporte relative à la parité des orbitales électroniques (figure I.5). Ces transitions se font entre états g de la configuration $4d^9 5s^1$ mélangés à des états provenant de la configuration $4d^9 5p^1$ dans une symétrie Oh. Les vibrations du réseau facilitent ce mélange et ainsi, ces transitions électroniques sont rendues permises.

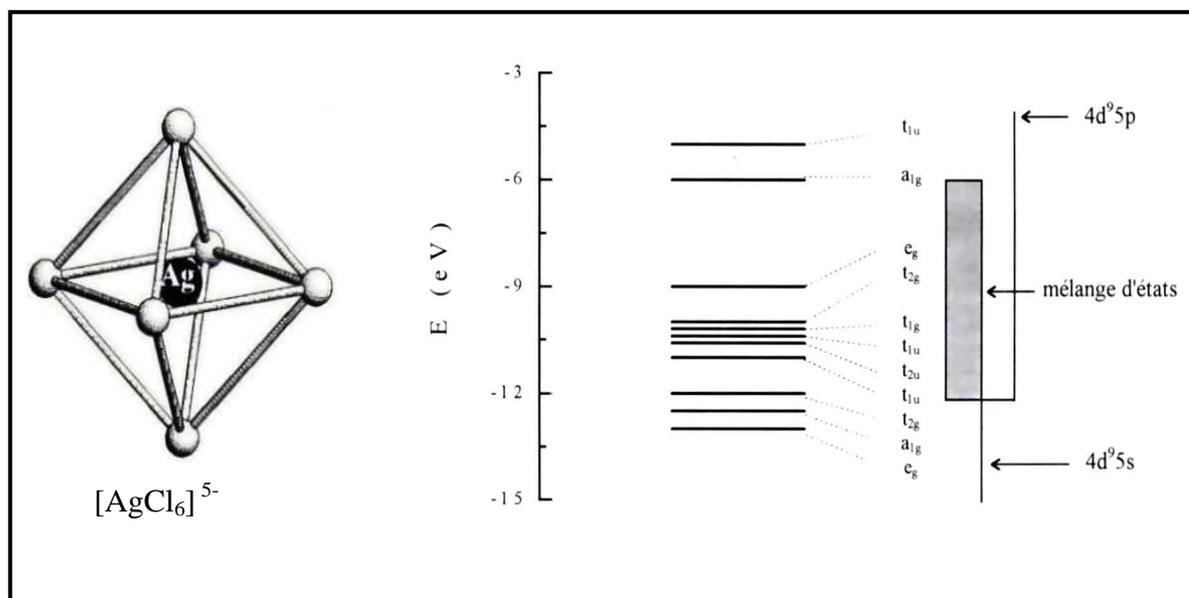


Figure I.5 : Diagramme d'orbitales moléculaires du cluster $[AgCl_6]^{5-}$ calculé par la méthode MSX α (27).

Le diagramme énergétique calculé pour l'entité $AgCl_6^{5-}$ montre que huit états composent la configuration excitée : 1E_g , $^1T_{2g}$, 3E_g (T_{1g} , T_{2g}) et $^3T_{2g}$ (A_{2g} , E_g , T_{1g} , T_{2g}). L'état fondamental correspond au terme $^1A_{1g}$. Un modèle a été proposé par Pedrini et al (28) pour décrire la cinétique de fluorescence de l'émission ultraviolette (figure I.6). Ce même modèle a aussi été utilisé avec succès pour comprendre les mécanismes de la cinétique de fluorescence dans d'autres composés dopés par les ions Cu^+ et Ag^+ (29- 31). Les calculs MSX α ont montré que les énergies des deux niveaux émetteurs T_{1g} et T_{2g} , issus de l'éclatement de l'état triplet 3E_g sous l'effet du couplage spin-orbite, sont très proches. Ceci explique que l'équilibre thermique soit rapidement réalisé quand un photon est directement absorbé dans ces deux états (très faible probabilité) ou indirectement sur le niveau supérieur 1E_g après une rapide relaxation dans les niveaux d'émission. Le couplage spin-orbite peut mélanger T_{2g} (3E_g) et $^1T_{2g}$. Il en ressort que T_{2g} acquiert un caractère significatif de singulet (1-2%), alors que le niveau T_{1g} (3E_g) ne peut agir avec les singulets de la configuration électronique $4d^9 5s^1$. Par conséquent, la transition vers le niveau fondamental $^1A_{1g}$ devient beaucoup plus permise à partir de la composante T_{2g} (3E_g), en raison de la règle de sélection sur le spin ($\Delta S = 0$).

Il convient de noter que le quatrième niveau est indiqué sur la figure I.6 parce que l'électron est directement excité par le laser d'excitation, cependant, il n'est pas impliqué dans le processus d'émission. Ceci est dû au fait que P_{S2} (probabilité de transition non radiative) est suffisamment grande pour considérer qu'après très peu de temps, le niveau 1E_g est vide et le niveau 2 est peuplé.

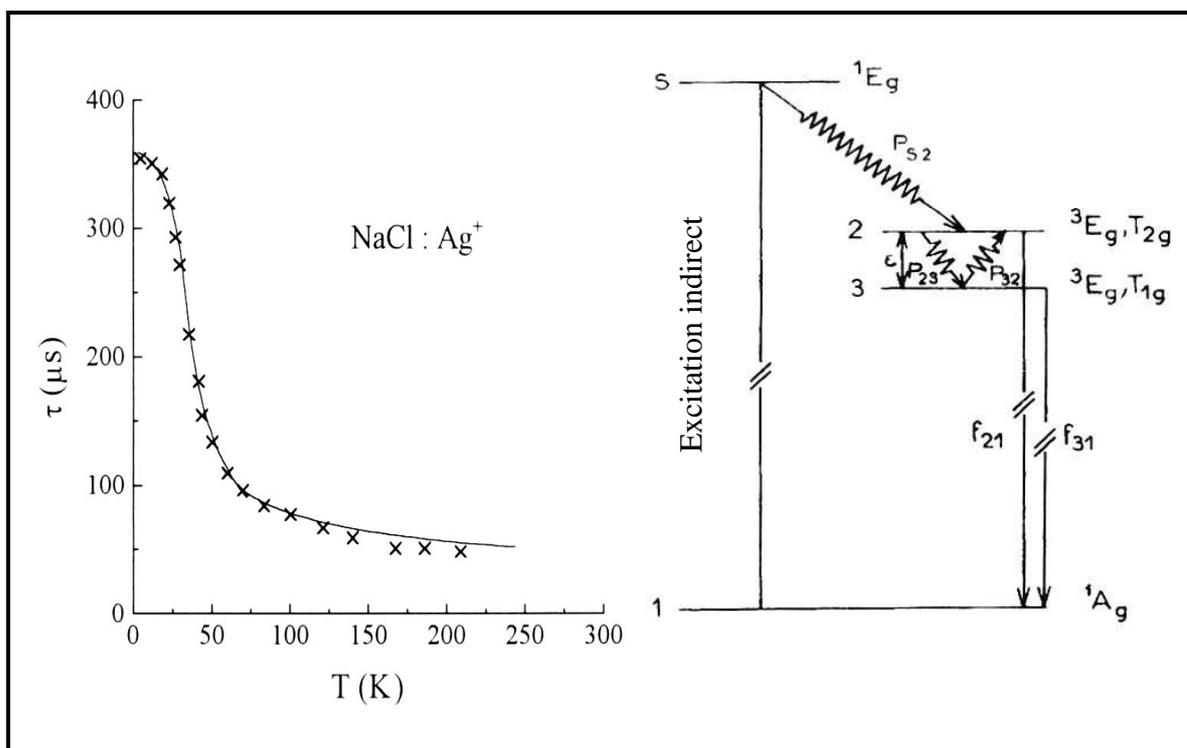


Figure I.6 : Illustration schématique du modèle à quatre niveaux décrivant l'évolution thermique de la constante de déclin de l'émission de l'argent monovalent dans NaCl (30).

La solution générale des équations dynamiques pour un système à trois niveaux est facilement obtenue en utilisant les transformés de Laplace (32).

En résolvant quelques équations, deux constantes de temps τ_s (la composante lente) et τ_f (la composante rapide) sont obtenues.

Dans le cadre de ce modèle, l'évolution thermique de la constante de déclin peut être exprimée à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_s} \approx \frac{f_{31} + f_{21} \exp(-\varepsilon/kT)}{1 + \exp(-\varepsilon/kT)} \quad (\text{Equation 1})$$

$$\frac{1}{\tau_f} \approx P_{23} (1 + \exp(-\varepsilon/kT)) \quad (\text{Equation 2})$$

f_{31} : Probabilité de transition radiative du niveau 3 vers le niveau 1.

f_{21} : Probabilité de transition radiative du niveau 2 vers le niveau 1.

ε : Ecart énergétique séparant les niveaux 2 et 3.

P_{23} : Taux de transition non radiative du niveau 2 vers le niveau 3.

Puisque le plus bas niveau T_{1g} est exclusivement peuplé à très basse température, A_{31} est simplement l'inverse de la durée de vie observée. Cependant, la valeur de f_{21} a été estimée approximativement dans plusieurs cas à partir de la durée de vie à température ambiante (33).

$$f_{21} \approx \frac{2}{\tau(300K)}$$

Dans le but de décrire les propriétés des paires $(Ag^+)_2$, qui apparaissent lorsque la concentration en ion Ag^+ dépasse le seuil d'environ 400 ppm, des calculs MSX α ont été exécutés sur des grands clusters, en se basant sur un modèle idéal de la luminescence des paires utilisant des clusters d'octaèdres $AgCl_6$ connectés. Deux formes de clusters ont été étudiées : $[Ag_2Cl_{10}]^{8-}$ et $[Ag_2Cl_{11}]^{9-}$ (figure I.7). Les résultats finaux prévoient un déplacement des transitions électroniques (absorption et émission) vers les basses énergies lorsque la concentration en ions Ag^+ augmente.

Les variations thermiques des déclins des deux émissions violette et verte ne peuvent pas être paramétrées dans le cadre du modèle à trois niveaux. Cette étude a souligné que les durées de vie des états excités des paires sont très longues aux basses températures, comparées à celles des monomères (17).

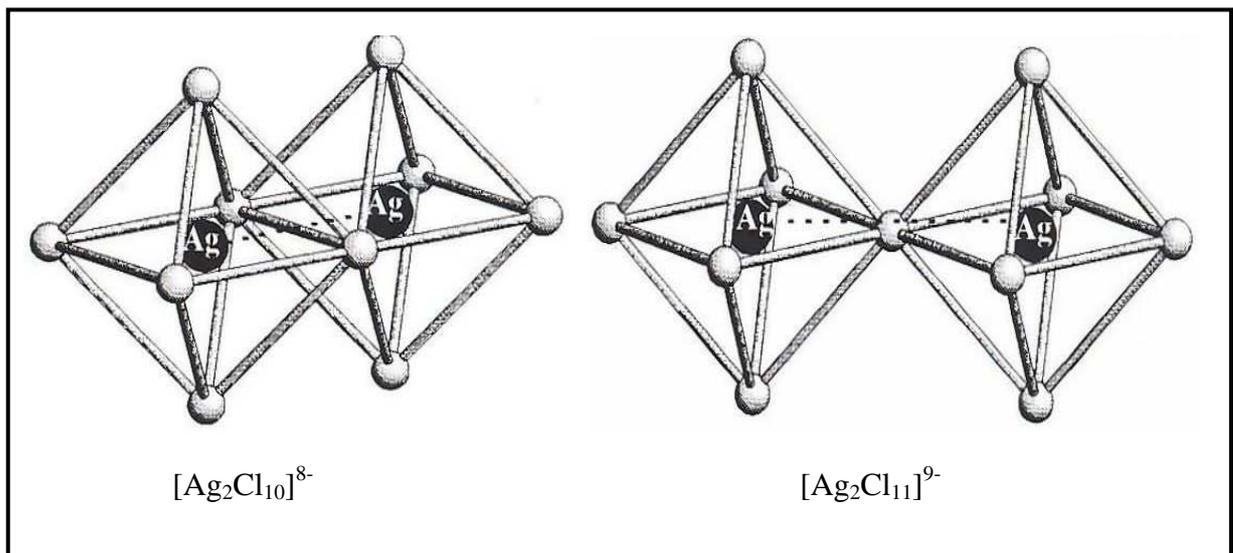


Figure I.7 : Les différents clusters présents dans $NaCl : Ag^+$ (17).

I- 1- b- Après irradiation

Quand les cristaux des halogénures alcalins dopés à l'argent sont exposés aux irradiations, des modifications de propriétés physiques peuvent intervenir, à savoir : des nouvelles bandes d'absorption, la formation de centres colorés et de défauts paramagnétiques.

L'exemple le plus spectaculaire qui met en lumière ce phénomène a été observé pour les halogénures d'argent lors de leur exposition aux rayonnements U.V., considérés comme une faible irradiation. Depuis, ces cristaux jouent un rôle important dans l'industrie photographique.

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de ce processus, il est important de pouvoir interpréter la réponse des matériaux soumis à cette interaction. Sous l'irradiation U.V. de cristaux de AgCl, un électron libre est excité de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant derrière lui un trou. L'électron est capturé par un noyau donnant un centre peu profond d'électron (**34, 35**). Les lacunes formées partiellement dans le réseau cationique, donnent des entités Ag^{2+} au niveau des clusters AgCl_6^{4-} (**36, 37**). L'état fondamental de l'ion Ag^{2+} ($4d^9$) a une configuration 2D . Dans un champ cristallin cubique, ce niveau sera dédoublé en deux niveaux dégénérés (E_g) et trois niveaux dégénérés (T_{2g}).

Auparavant, des chercheurs (**38-41**) s'étaient déjà intéressés à ces matériaux, en les irradiant avec des rayonnements de forte énergie, de type X ou γ . Les spectres obtenus montrent de nouvelles bandes d'absorption dans le domaine 220 - 620 nm (figure I.8), nommés A, B, C, D, E et F. La bande F, caractéristique du cristal non dopé, est généralement instable et non luminescente. Les autres bandes sont stables et luminescentes, ce phénomène est appelé radiophotoluminescence.

Les halogénures alcalins dopés à l'argent présentent plusieurs exemples où ce comportement vis-à-vis de l'irradiation a été étudié. Prenons le cas du cristal de NaCl, faiblement dopé en argent, ce cristal non irradié est déjà luminescent sous U.V. comme nous l'avons vu précédemment avec seulement deux bandes d'émissions à 249 et 400 nm. En revanche, après irradiation, le cristal prend non seulement une couleur jaune due à la formation de centres F, exactement comme le cristal de NaCl pur, mais aussi présente des nouvelles émissions après excitation sur les bandes d'absorptions B, C et D (**16**).

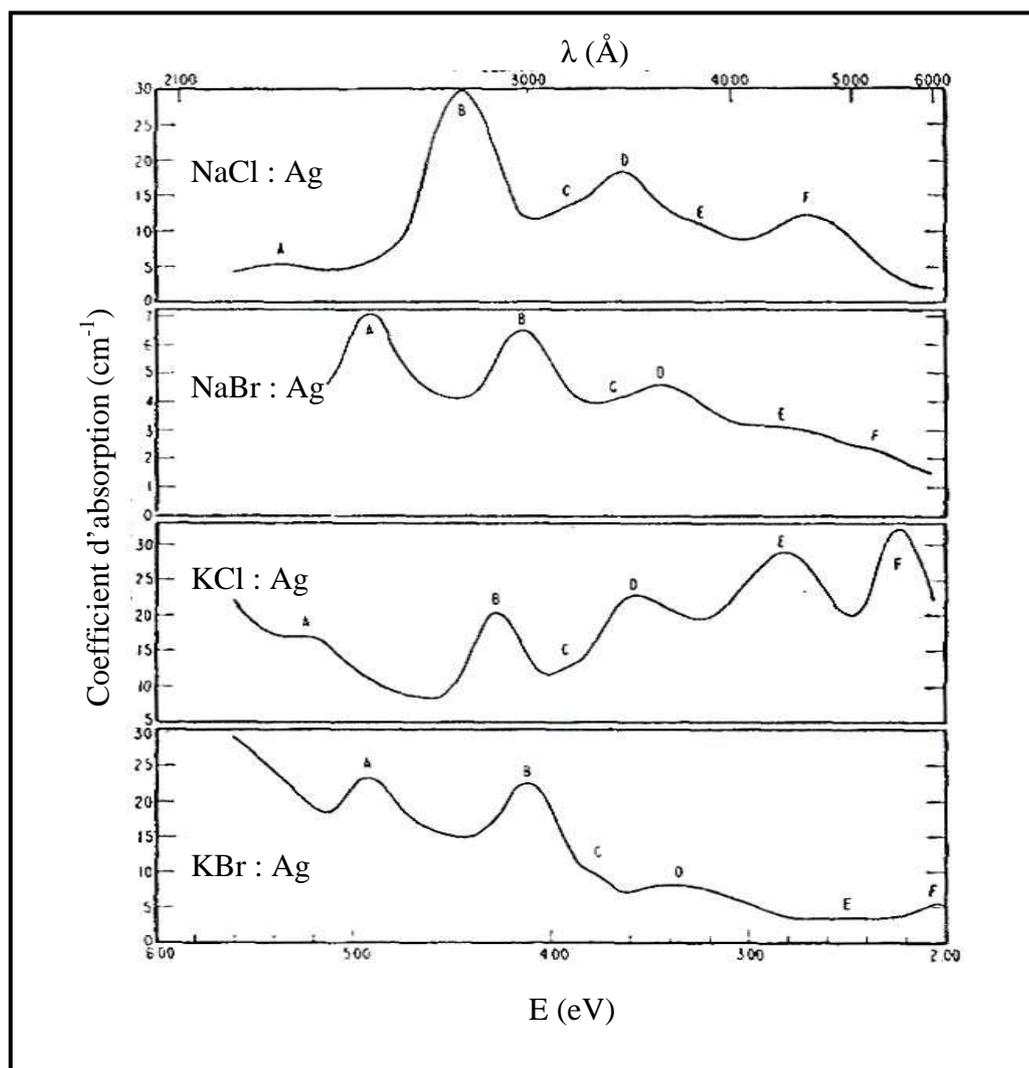


Figure I.8 : Spectres d'absorption après irradiations X de cristaux d'halogénures alcalins dopés à l'argent (16).

Plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes de formation pour ces différents centres colorés. Etzel et al (16) ont suggéré que ces centres devraient être formés d'un ion Ag^+ + un trou + un ion négatif vacant et une paire d'ions Ag^+ + un électron + un ion négatif vacant. A partir des mesures de RPE et d'absorption optique, effectuées sur des cristaux KCl : Ag, Delbecq et al (42) ont conclu que des centres Ag^0 et Ag^{2+} se forment durant l'irradiation X.

L'hypothèse de la formation des espèces Ag^{2+} a suscité beaucoup d'intérêt. Cependant, certains auteurs (43-45) avancent que la réponse du matériau irradié pourrait correspondre à un effet Jahn-Teller mais l'origine ne serait pas encore bien comprise dans les halogénures dopés par l'argent (46, 47). Une étude théorique récente, réalisée sur KCl et NaCl dopés par Ag^{2+} , a montré que l'effet Jahn-Teller serait fortement dépendant de la structure du composé (48).

I- 2- Les cristaux d'alcalino- terreux dopés à l'argent.

I- 2- a- Avant irradiation

Pendant plusieurs années, les besoins des nouveaux lasers donnant un bon rendement dans le visible et le proche U.V. ont conduit à la multiplication des travaux expérimentaux et théoriques sur le cuivre, essentiellement dans les cristaux des halogénures alcalins (28, 30), les verres (49) et les fluorures (50). Cependant, l'instabilité du cuivre monovalent semble limiter le développement de ce laser. Les entités Cu^{2+} et Cu^0 , souvent présentes, sont source de diminution de la luminescence (absorption et transferts d'énergie) produite par les ions Cu^+ (9, 10). En outre, cette instabilité ne favorise pas la synthèse de cristaux avec des concentrations en ions Cu^+ élevés afin d'accroître l'efficacité de l'effet laser. La formation de paires d'ions Cu^+ a aussi tendance à défavoriser le rendement laser (8, 9). Devant le cumul des difficultés rencontrées, les travaux se sont orientés vers l'argent, homologue du cuivre.

Les travaux de Boutinaud et al sur les cristaux du fluorure de strontium, dopé à l'argent, montrent que les fluorures peuvent être des bons matériaux pour l'effet laser en raison de leur large gap électronique et leur bonne stabilité chimique (51, 52).

Pour des faibles concentrations en argent, deux positions différentes des ions Ag^+ sont possibles dans le réseau fluoré. L'ion Ag^+ peut substituer l'ion Sr^{2+} , en formant un centre donneur d'électrons ($\text{Ag}^+_{\text{Sr}^{2+}}$)⁰, ou peut occuper un site interstitiel devenant ainsi un centre accepteur d'électrons (Ag^+)'. Après excitation des deux principales bandes d'absorption (figure I.9), le système montre une forte émission dans l'U.V., centrée à 315 nm et indépendante de la température. L'absence d'une extinction thermique indique que le centre donneur est plus favorable que le centre accepteur. Par ailleurs, le spectre d'absorption est tout à fait similaire à celui de l'argent monovalent dans les halogénures alcalins NaCl ou KCl (53). Par conséquent, les propriétés observées ont pu être attribuées à des centres Ag^+ substitutionnels, isolés en symétrie cubique dans la matrice fluorée.

Les résultats des mesures de luminescence en mode polarisé fournissent une preuve expérimentale supplémentaire de l'isotropie globale de l'ion Ag^+ , en l'attribuant à la présence d'entités $[\text{AgF}_8]^{7-}$ comme centre émetteur dans l'U.V. (51) (figure I.9).

La variation thermique de la durée de vie de l'émission à 315 nm montre une courbe purement exponentielle (figure I.10), elle peut se paramétrer en fonction de la température en utilisant le modèle à trois niveaux décrit par Pedrini (28).

Les mécanismes de luminescence ont été interprétés sur la base de la dynamique de fluorescence et des calculs de diagramme d'énergie de l'entité $[\text{AgF}_8]^{7-}$ dans sa configuration excitée $4d^9 5s^1$ (**54**) (figure I.11).

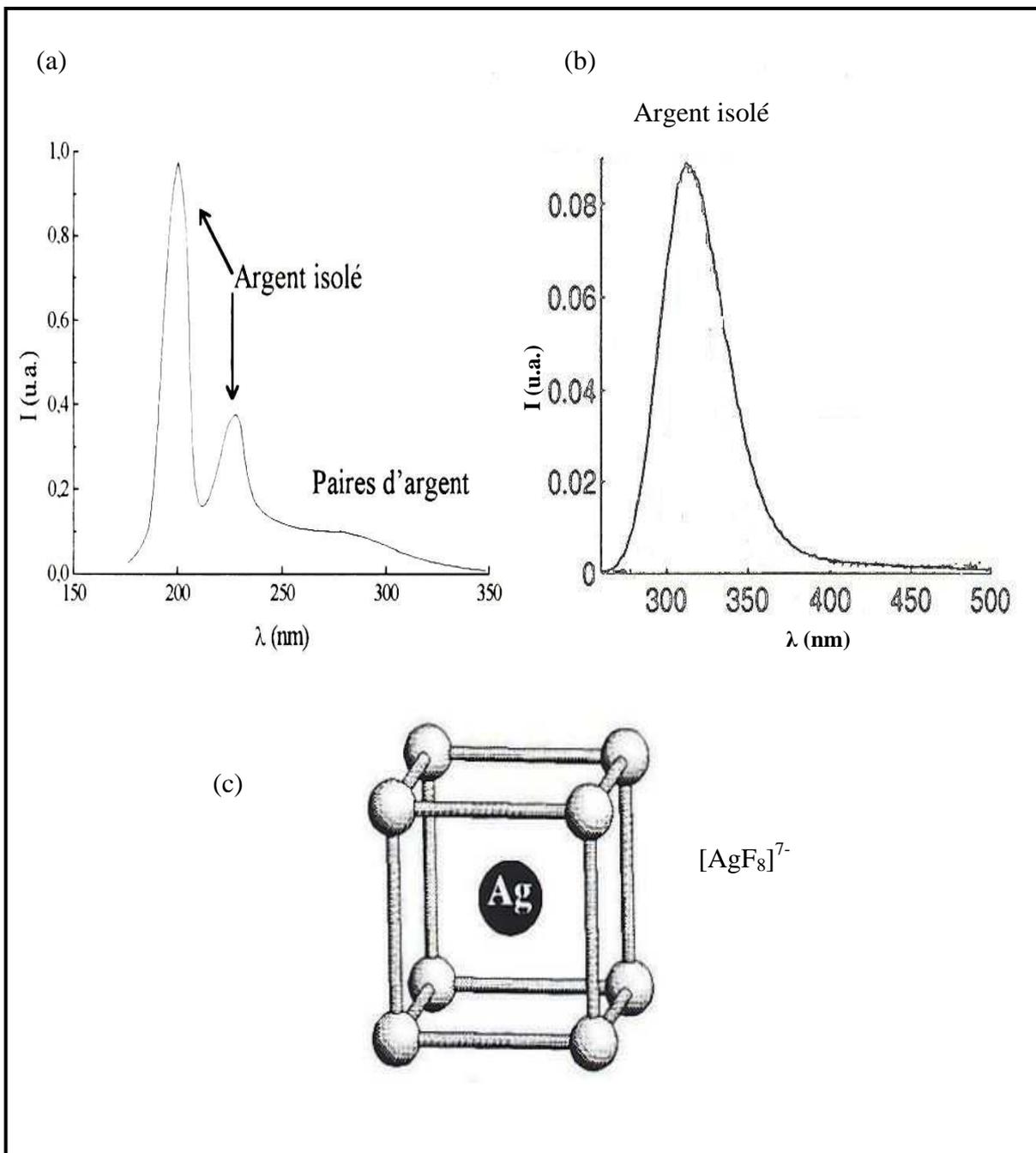


Figure I.9 : Spectres d'absorption (a) et d'émission (b) du cristal $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$,
 (c) cluster $[\text{AgF}_8]^{7-}$ à l'origine de l'émission UV (**51**).

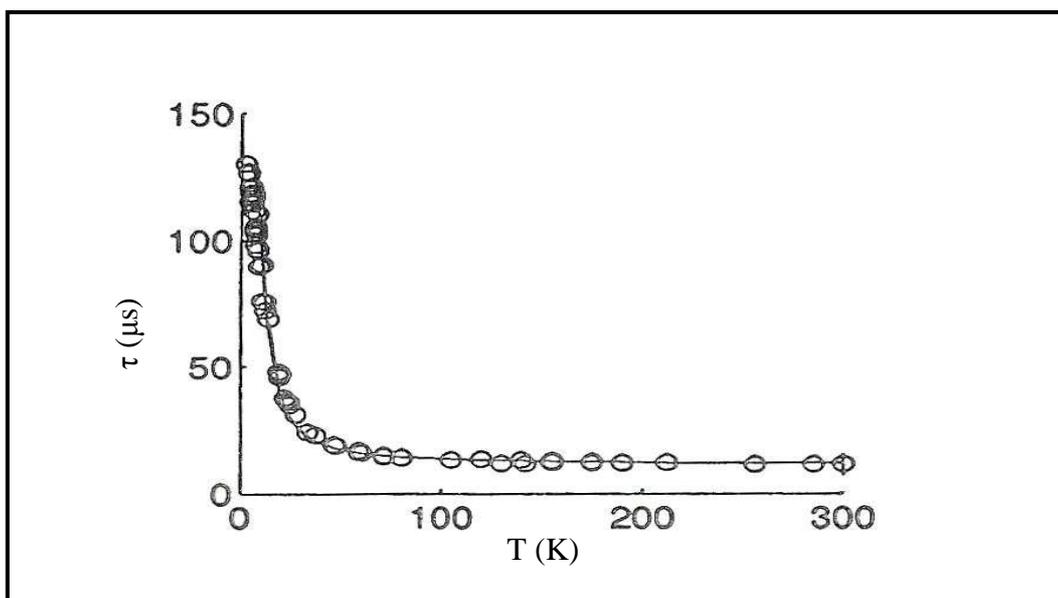


Figure I.10 : Evolution thermique de la constante de déclin de l'émission de l'argent monovalent dans SrF₂ (51).

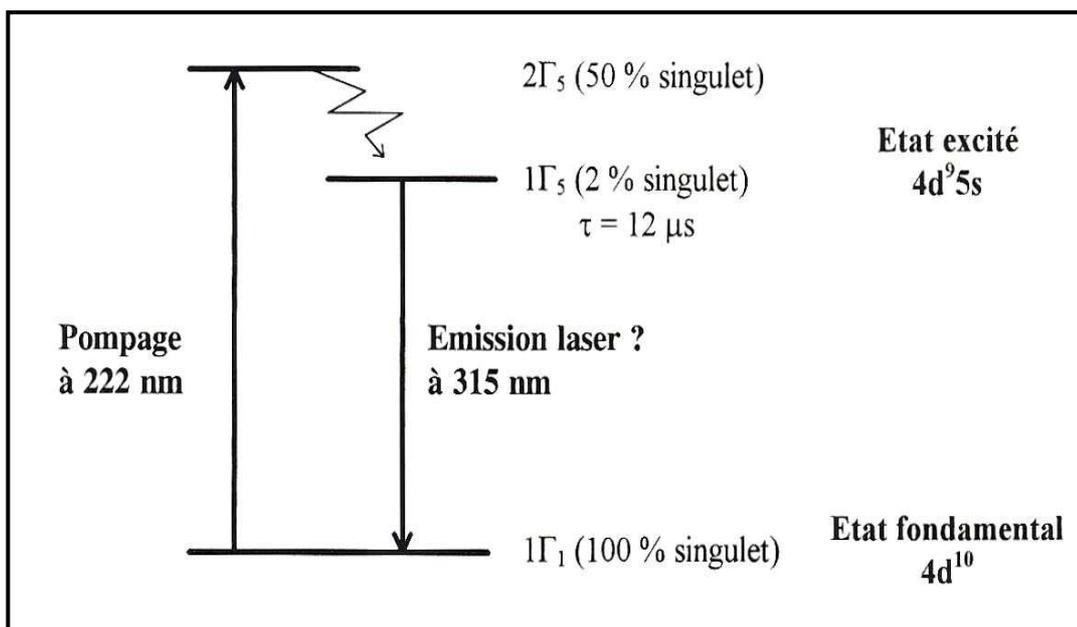


Figure I.11 : Représentation de la distribution des niveaux d'énergie de l'ion Ag⁺ pour l'entité [AgF₈]⁷⁻ intervenant dans le processus de fluorescence à température ambiante (54).

Les investigations théoriques envisagent pour ce centre une émission laser à trois niveaux. En effet, deux niveaux 1Γ₂ et 1Γ₅ sont impliqués dans le processus de luminescence. Le niveau 1Γ₅ (2% du caractère singulet) subit probablement un accouplement avec les

vibrations du réseau, qui contribue à augmenter fortement la transition radiative de cet état. Au contraire, le niveau Γ_2 (0% du caractère singulet) ne réagit pas avec les modes du réseau. Après relaxation non radiative, l'émission s'établit à partir du niveau $1\Gamma_5$.

Une bande d'absorption additionnelle apparaît dans l'U.V. quand la concentration en argent devient forte. Son intensité augmente aux dépens des deux bandes d'absorption des ions Ag^+ isolés. Dans ce cas, l'excitation à 215 nm donne naissance à deux émissions violette et jaune, respectivement à 405 et à 540 nm au détriment de l'émission à 315 nm dont les ions Ag^+ isolés sont l'origine (figure I. 12). Elles présentent également un grand décalage de Stokes par rapport à l'émission U.V. (tableau I.1). Ce comportement est caractéristique des paires d'argent (52).

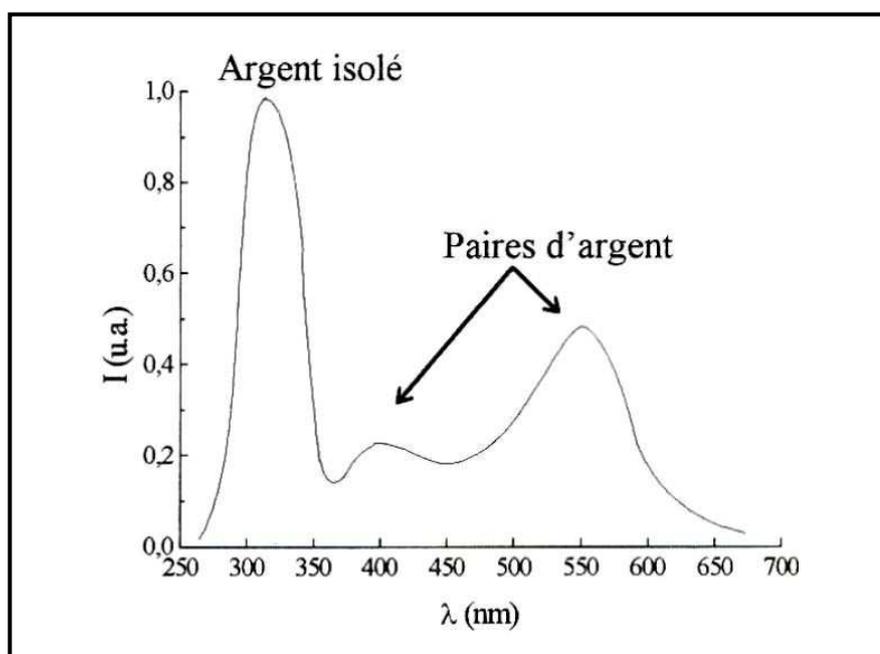


Figure I.12 : Spectre d'émission sous excitation à 215 nm du cristal $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ (52).

Tableau I.1 : Caractéristiques spectroscopiques des centres luminescents observés dans $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ (52).

Les centres optiques	Maximum d'émission (nm)	Décalage de Stokes (cm^{-1})
Le centre UV	315	12 185
Le centre violet	405	21 300
Le centre jaune	540	23 585

Cet assignement est en accord avec le travail publié sur les cristaux de NaCl dopés à l'argent (55). Deux centres émettent autour de 400 et 500 nm en présentant respectivement un décalage de Stokes de l'ordre de 19 365 et 24 205 cm^{-1} . Ils étaient décrits comme des clusters $[\text{Ag}_2\text{Cl}_{10}]^{8-}$ et $[\text{Ag}_2\text{Cl}_{11}]^{9-}$.

Dans le cas de SrF_2 dopé à l'argent, il est fortement probable que ces paires soient dues à une interaction entre un centre donneur ($\text{Ag}^+_{\text{Sr}^{2+}}$)⁰ et un autre accepteur (Ag^+)' (position interstitielle) localisé au voisinage immédiat d'un site cubique de l'argent. Un cluster neutre de type $[(\text{Ag}^+_{\text{Sr}^{2+}})^0 - (\text{Ag}^+)']$ est formé.

Dans les cristaux de $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$, le cluster $[\text{Ag}_2\text{F}_{15}]^{13-}$ donne naissance au centre jaune, sa structure se compose de deux cubes AgF_8^{7-} partageant un sommet. La distance séparant les deux ions d'argent est d'environ 5 Å. Dans cette géométrie, le rôle du ligand (fluor) est prépondérant, puisqu'il assure une interaction indirecte entre les ions d'argent. De plus, cette entité est comparable à celle constatée pour le cluster $[\text{Ag}_2\text{Cl}_{11}]^{9-}$, formé par deux octaèdres $2(\text{AgCl}_6^{5-})$ dans $\text{NaCl} : \text{Ag}^+$ (56).

Pour l'émission violette, la structure la plus conforme aux résultats expérimentaux est le cluster $[\text{Ag}_2\text{F}_{12}]^{10-}$. Dans cette géométrie, les cubes AgF_8^{7-} sont joints par des faces communes. Ce cluster implique une distance Ag-Ag très réduite égale à 2,9 Å, soit approximativement la distance Ag-Ag dans le métal (2,89 Å). Ainsi, il est possible qu'une liaison chimique puisse s'établir entre les ions Ag^+ par recouvrement direct des orbitales à travers la face commune du cube AgF_8^{7-} (figure I.13).

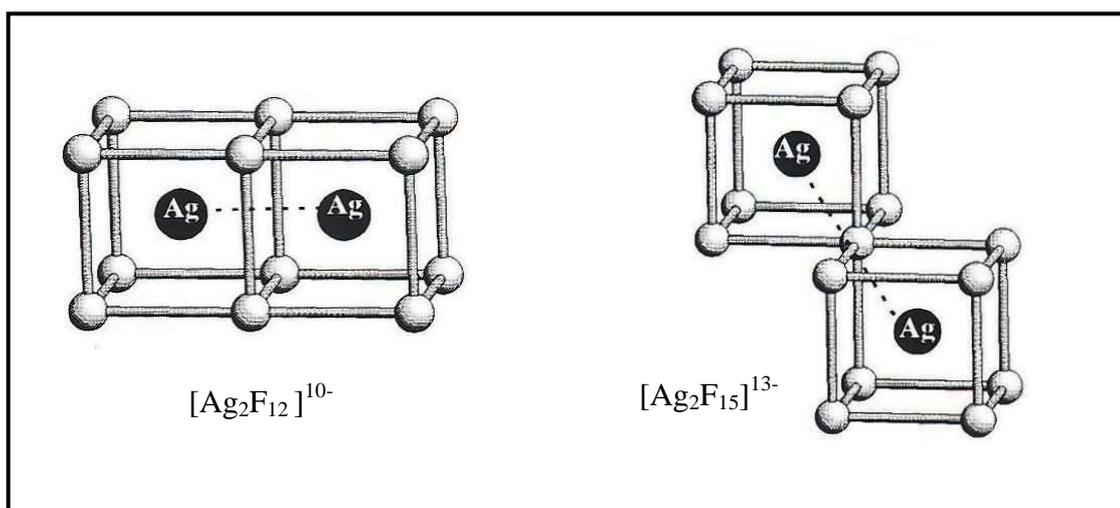


Figure I.13 : Les différents clusters présents dans $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ (52).

La durée de vie de la luminescence jaune présente, en dessous de 150 K, une variation semblable à l'émission U.V en fonction de la température. Cette partie de courbe a été paramétrée avec succès en utilisant l'équation 1 (voir paragraphe I. 1.a). Notez qu'en dessous de 150 K, la durée de vie est toujours plus longue que celle de l'émission U.V. Cette émission montre une forte diminution en intensité lorsque la température augmente et ne s'éteint pas totalement à température ambiante. Enfin la variation thermique des durées de vie de l'émission violette se comporte différemment des précédentes.

En résumé, le centre U.V. d'ion Ag^+ s'est avéré dominant dans ces cristaux. En conséquence, les auteurs espéraient que l'émission du cristal $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ puisse être efficace pour un effet laser. Malheureusement, l'apparition de centres absorbant limite cette potentialité.

I- 2- b- Après irradiation

En plus de l'intérêt fondamental qu'apporte l'étude des propriétés optiques des cristaux de $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$, après irradiation par des rayons X, l'étude détaillée de ces centres peut permettre de déterminer s'il existe une méthode qui permette de les réduire, ou même de les éliminer après formation.

Sur les spectres d'absorption, étudiés par Monnier et al (**57**), des bandes complexes sont observées après irradiation des cristaux $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ (figure I.14).). L'étude de l'émission en température de ces cristaux, menée par Boutinaud et al (**58**), montre qu'à 3K et sous excitation à 221 nm, deux bandes supplémentaires dans le visible, pointent à 450 et 550 nm. A 80 k, trois nouvelles bandes d'émission apparaissent vers 390, 555 et 635 nm avec une diminution de l'intensité du centre émetteur de l'ion Ag^+ isolé qui est réamplifié en chauffant le cristal irradié à 500°C. On note que l'émission dans l'U.V. possède un profil inhabituel composée de trois transitions distinctes à 296, 315 et 335 nm (figure I.15). Les émissions observées dans le visible résultent d'un transfert d'énergie de l'argent isolé (bandes dans l'U.V.) vers ces centres luminescents. Le traitement thermique à 500°C détruit en partie les centres luminescents qui ont participé aux transferts d'énergie défavorisant ainsi l'émission dans le visible au profit de celle située dans l'U.V.

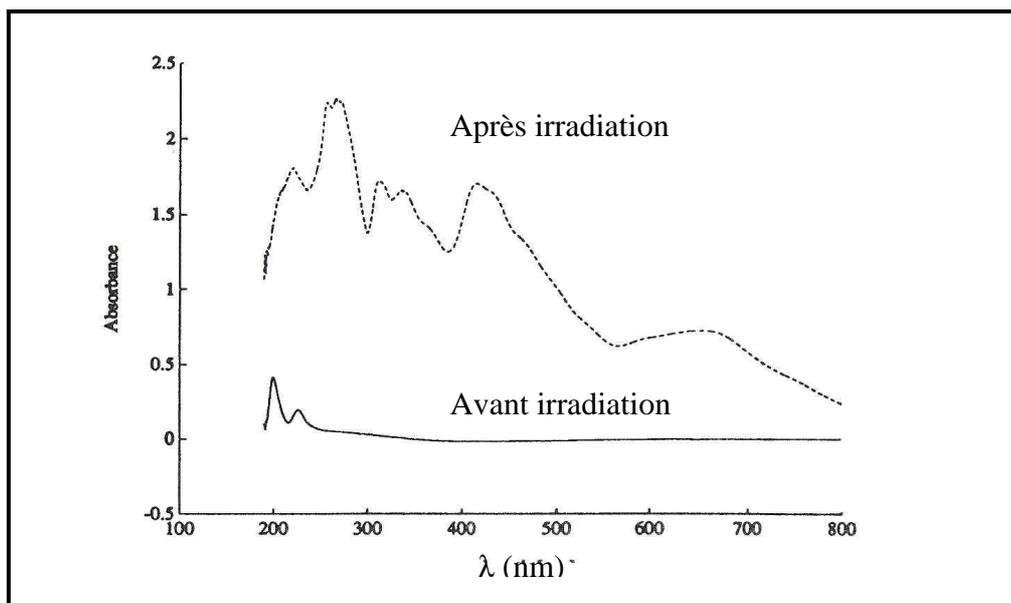


Figure I.14 : Spectres d'absorptions du cristal $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ avant et après irradiation (57).

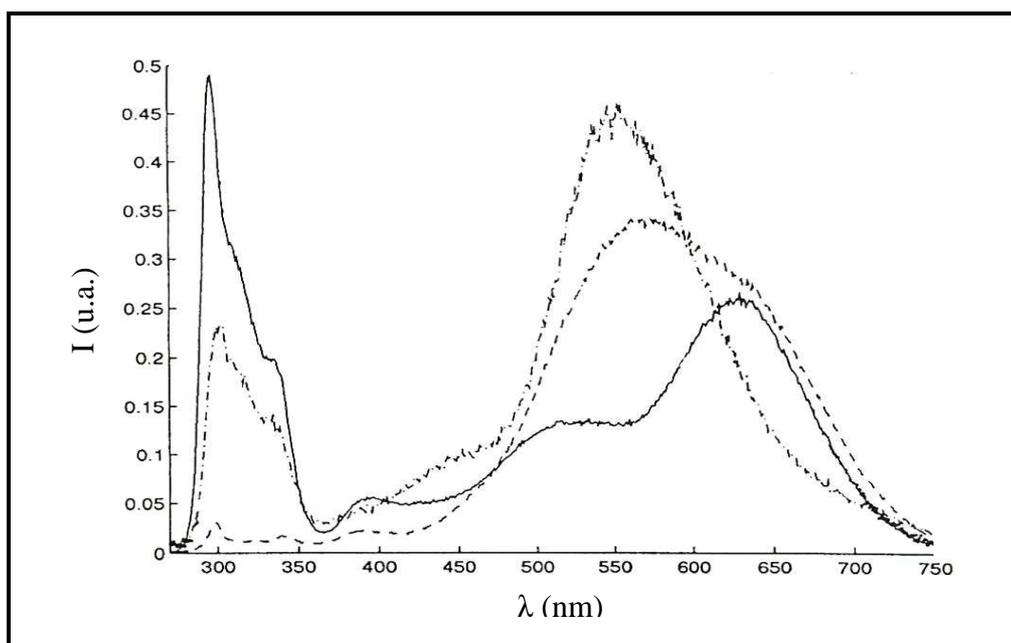
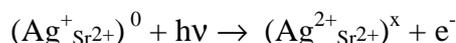


Figure I.15 : Spectres d'émission du cristal $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ irradiés après excitation à 221 nm. à $T = 3 \text{ K}$ (— · — ·), $T = 80 \text{ K}$ (---), $T = 80 \text{ K}$ (—) après recuit du cristal irradié à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (58).

Il ressort de ces études que l'irradiation de ces cristaux, à température ambiante, produit différents processus physico-chimiques entraînant des propriétés optiques spécifiques. Pour les interpréter, il faut tenir compte de la distance qui sépare Ag^+ isolé des défauts intrinsèques dans le réseau SrF_2 . S'ils sont mutuellement bien séparés, les deux espèces peuvent être considérées comme entités indépendantes. Si les deux défauts sont situés à une distance

courte, il y a possibilité d'interactions mutuelles perturbant l'ion Ag^+ responsable d'une luminescence U.V. déformée et décalée vers le rouge (58). Les résultats expérimentaux indiquent que l'ion Ag^+ dans un environnement cubique est un donneur préférentiel d'électron vers les autres centres de l'argent. Sa conversion en ion Ag^{2+} , selon la réaction suivante :



a comme conséquence, une grande stabilité et une neutralité de la charge locale. Les mesures RPE, après irradiation, ont permis aux auteurs (52, 57) d'observer une concentration plutôt élevée de l'ion $(\text{Ag}^{2+}_{\text{Sr}^{2+}})^x$ en site cubique soumis à l'effet Jahn-Teller.

Dans les cas où les défauts sont des voisins directs, de nouveaux centres se forment avec des propriétés optiques originales.

I- 3- Propriétés optiques de l'ion Ag^+ dans les oxydes cristallisés

I- 3- a- Aspect cristallochimique de l'argent dans les oxydes

L'existence d'une interaction Ag^+-Ag^+ a été discutée la première fois par Byström et Evers (59). Depuis, plusieurs études sur l'aspect cristallochimique des oxydes cristallisés riches en argent monovalent ont évoqué la possibilité d'avoir une liaison entre deux ions ayant une configuration d^{10} (60, 61). Ce comportement cristallochimique n'est d'ailleurs pas spécifique de l'argent monovalent et on peut noter que Mehrotra et Hofman (62) ont établi le diagramme d'orbitales moléculaires de l'entité Cu^+-Cu^+ . Le calcul prévoit une interaction entre les ions Cu^+ .

L'interprétation des changements de couleur en fonction de la longueur de liaison Ag-O a été expliquée par Hong et al (63) sur la base du concept classique de l'hybridation. Le composé noir Ag_2O présente une liaison O-Ag-O linéaire, de longueur 2,05 Å, chaque ion O^{2-} a quatre ions Ag^+ proches voisins dans une coordination tétraédrique. L'hybridation sp^3 de l'oxygène est couplée à l'hybridation sd_σ de l'argent pour permettre une liaison fortement covalente. Dans AgClO_3 qui possède une couleur blanche, les atomes d'oxygène emploient toutes leurs orbitales $2s2p$ pour se lier préférentiellement avec les atomes de chlore, ainsi aucune hybridation $4d5s$ n'est induite sur les ions Ag^+ . La liaison argent-ligand est alors plus ionique. Les distances Ag-O sont plus longues s'étalant entre 2,47 et 2,55 Å.

La couleur des sels d'argent peut donc très bien être corrélée avec, R la distance Ag-O. Lorsque $R > 2,4$, les composés sont blancs et deviennent noirs si $R < 2,25$. A titre d'exemple, la couleur du composé AgSbO_3 est gris-noir avec une valeur $R = 2,25$. Les composés ayant $2,30 < R < 2,34$ sont jaune (Ag_2CO_3) ou rouge.

L'interprétation des changements de couleur en fonction de la longueur de liaison Ag-O peut s'expliquer par rapport au gap d'énergie (E_g) qui sépare la bande de valence et de conduction. Les composés blancs présentent un grand gap d'énergie supérieure à 2,8 eV. En revanche, E_g est inférieur 1,7 eV pour les composés noirs. Par conséquent, les changements de couleur peuvent nous donner une idée de la rigidité du réseau. Ainsi lorsque la couleur passe du blanc au noir, il y a une diminution de E_g , alors la covalence de la liaison Ag-O augmente.

Ainsi, une liaison forte augmente le gap entre les énergies moyennes des orbitales liantes occupées et des orbitales anti-liantes vides. L'hybridation rapproche les niveaux 4d des niveaux 5s, ceci devrait diminuer l'espace d'énergie entre le dessus des bandes 4d et le bas des bandes 5s, comme illustré schématiquement sur la figure I.16. Ainsi lorsque l'environnement de l'ion Ag^+ passe d'une coordinence linéaire à une coordinence plus élevée, l'hybridation 4d5s s'affaiblit et la différence d'énergie entre les niveaux $4d_{z^2}$ -5s et les niveaux $5s+4d_{z^2}$ augmente.

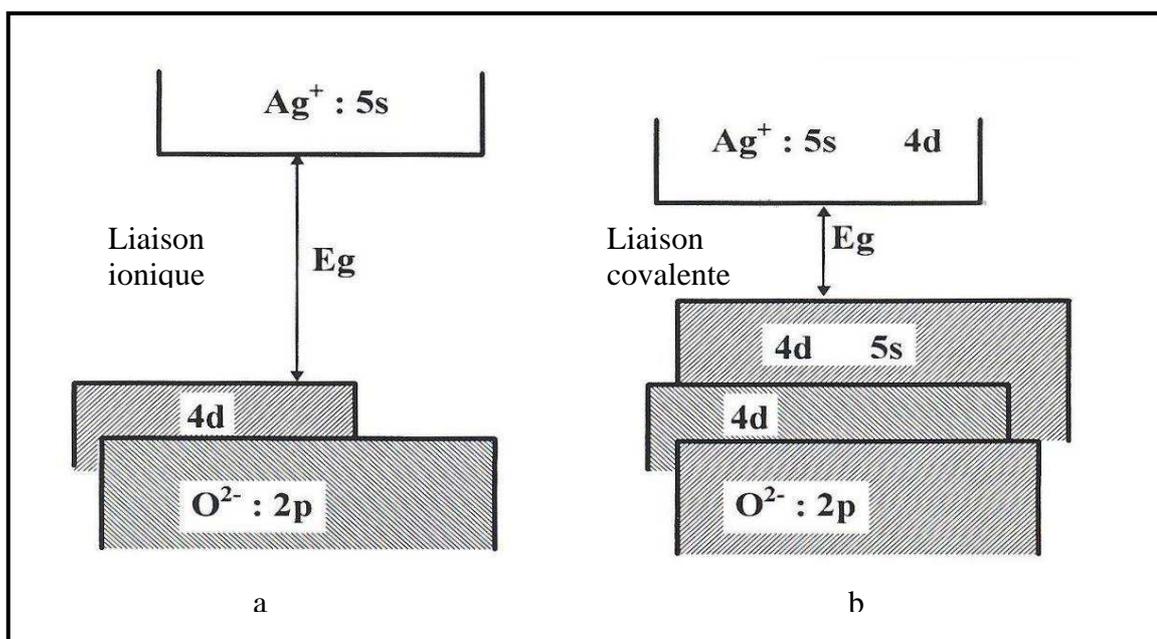


Figure I.16 : Diagrammes d'énergie schématisés pour les oxydes à base d'argent (63).

a- Distances Ag-O longues (exemple $AgClO_3$).

b- Distances Ag-O courtes (exemple Ag_2O).

I- 3- b- Luminescence de l'argent dans les phosphates cristallisés

La découverte des propriétés optiques de l'ion Cu^+ dans le phosphate $CuZr_2(PO_4)_3$ a permis d'élargir les investigations vers d'autres matériaux riches en activateur (64). Dans ce phosphate, la luminescence verte observée à la température ambiante a été attribuée à

l'existence des paires de cuivre dont l'existence a été clairement prouvée par une étude détaillée par EXAFS (65).

La luminescence de l'argent dans les composés cristallisés a été largement rapportée dans les halogénures alcalins et les alcalino-terreux. Divers centres ont été observés reflétant les différents sites de l'ion Ag^+ dans des positions substitutionnelles ou interstitielles formant ainsi des petits clusters d'argent. Ces émissions étaient attribuées à l'ion Ag^+ isolé et/ou aux paires d'argent.

Par ailleurs, pour confirmer ces attributions antérieures, la corrélation entre les propriétés optiques et cristallographique a été nécessaire. Les phosphates cristallisés peuvent être considérés comme des systèmes modèles en raison de la grande covalence de la liaison P-O qui induit systématiquement un caractère ionique de la liaison Ag-O.

Dans ce contexte, Mesnaoui et al semble être le premier à avoir étudié les propriétés optiques des phosphates d'argent cristallisés (1). Son but était de corréler les propriétés structurales et optiques. Une émission unique à 550 nm a été associée aux paires $(\text{Ag}^+)_2$ dans la structure de AgPO_3 cristallisé (figure I.17). En effet, cette structure présente une courte distance Ag^+-Ag^+ (3.14 Å) (66), ce qui favorise un recouvrement orbitalaire des ions Ag^+ proches voisins.

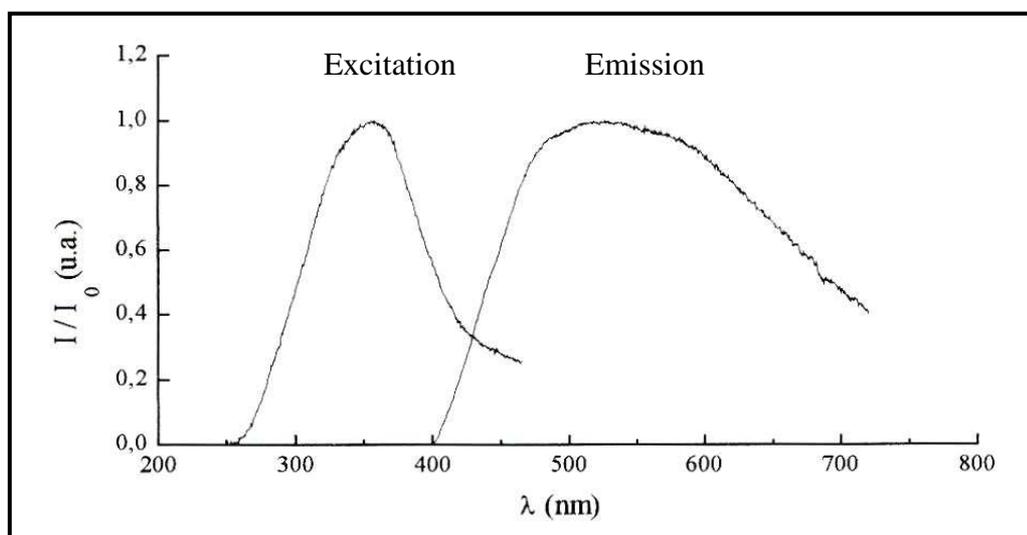


Figure I.17 : Spectres d'excitation et d'émission enregistrés à 300 K pour le composé cristallisé AgPO_3 (1).

Belharouak et al (67) ont étudié la corrélation entre structure et propriétés luminescentes des polyphosphates $\text{AgM}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ba}$) en comparaison avec AgPO_3 . La structure des phosphates de magnésium, de zinc et de baryum est caractérisée par de longues chaînes de polyphosphates reliées au polyèdre $[\text{AgO}_6]$ partageant respectivement des faces avec les

polyèdres $[\text{MgO}_6]$, $[\text{ZnO}_6]$ et $[\text{BaO}_8]$. L'émission U.V. observée dans tous ces matériaux est typique des ions Ag^+ isolés. Le décalage de Stokes des polyphosphates de zinc et de magnésium est identique (11700 cm^{-1}) mais inférieur à celui observé pour le baryum (13000 cm^{-1}). Dans la structure de $\text{AgBa}(\text{PO}_3)_3$, l'argent est placé dans un site plus spacieux, entouré par quatre polyèdres de baryum. Cette structure ionique permet une grande augmentation de la distance argent-oxygène, expliquant ainsi les différences spectroscopiques entre ces trois phosphates (figure I.18).

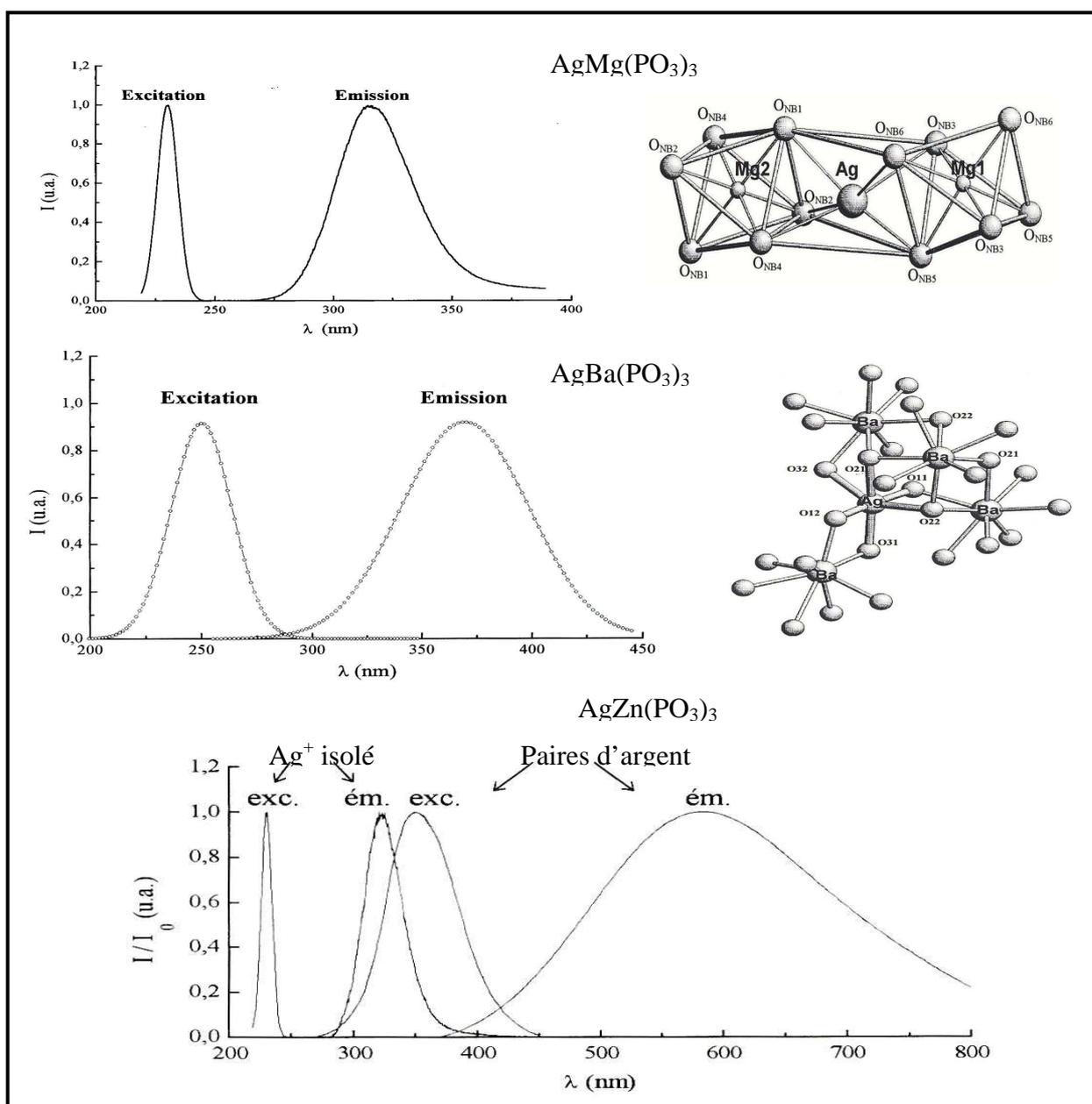


Figure I.18 : Caractéristiques des centres émetteurs dans les phosphates cristallisés (67).

Le diagramme de configuration (68) permet d'expliquer pourquoi le décalage de Stokes dans $\text{AgBa}(\text{PO}_3)_3$ est plus important par rapport à celui de $\text{AgMg}(\text{PO}_3)_3$. Belharouak (69) évoque que c'est une conséquence directe de la grande rigidité des chaînes argent- oxygène-magnésium. En effet, les cations Mg^{2+} , de petites tailles par rapport aux ions Ba^{2+} , assurent une cohésion du réseau hôte, d'où une valeur plus faible de Δr pour la phase du magnésium. En outre, une augmentation de la valeur Δr est corrélée à une diminution de l'énergie d'activation ΔE (69). Ceci peut donc permettre de prévoir une extinction thermique de l'émission plus marquée pour $\text{AgBa}(\text{PO}_3)_3$ que pour $\text{AgMg}(\text{PO}_3)_3$.

La variation thermique de la durée de vie τ de l'émission ultraviolette du composé $\text{AgMg}(\text{PO}_3)_3$ est paramétrable dans le modèle à trois niveaux (28), tandis que la courbe expérimentale du composé cristallisé $\text{AgBa}(\text{PO}_3)_3$ ne peut pas être paramétrée dans le cadre de ce modèle.

Dans les phosphates $\text{AgMg}(\text{PO}_3)_3$ et $\text{AgBa}(\text{PO}_3)_3$, les atomes d'argent sont isolés les uns des autres. Ceci rend impossible toute interaction directe entre eux. Ainsi, aucune émission n'est observée dans le visible. Bien que le composé $\text{AgZn}(\text{PO}_3)_3$ soit isotype des phosphates de magnésium et de baryum, son spectre présente une large bande d'émission dans le visible. Sa distribution spectrale est identique au spectre d'émission du composé AgPO_3 enregistré à température ambiante. Dans AgPO_3 , l'émission a été attribuée aux interactions Ag^+-Ag^+ , ces paires d'argent ne peuvent pas exister dans la structure $\text{AgZn}(\text{PO}_3)_3$ vu que la distance Ag^+-Ag^+ la plus courte est 6,45 Å. Belharouak et al a proposé que ce centre puisse être assigné aux associations $\text{Ag}^+-\text{Zn}^{2+}$, à cause de la courte distance entre ces deux ions (3,18 Å) (67).

Belharouak et al (70) ont également étudié la luminescence de l'argent dans des diphosphates de compositions $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$, la symétrie locale de l'ion Ag^+ est cubique, très proche de l'environnement de l'argent dans SrF_2 . Ce pyrophosphate met en évidence une seule émission ultraviolette lorsque la concentration en argent est faible. Une bande additionnelle apparaît à mesure que la concentration en argent augmente au détriment de la première émission (figure I.19).

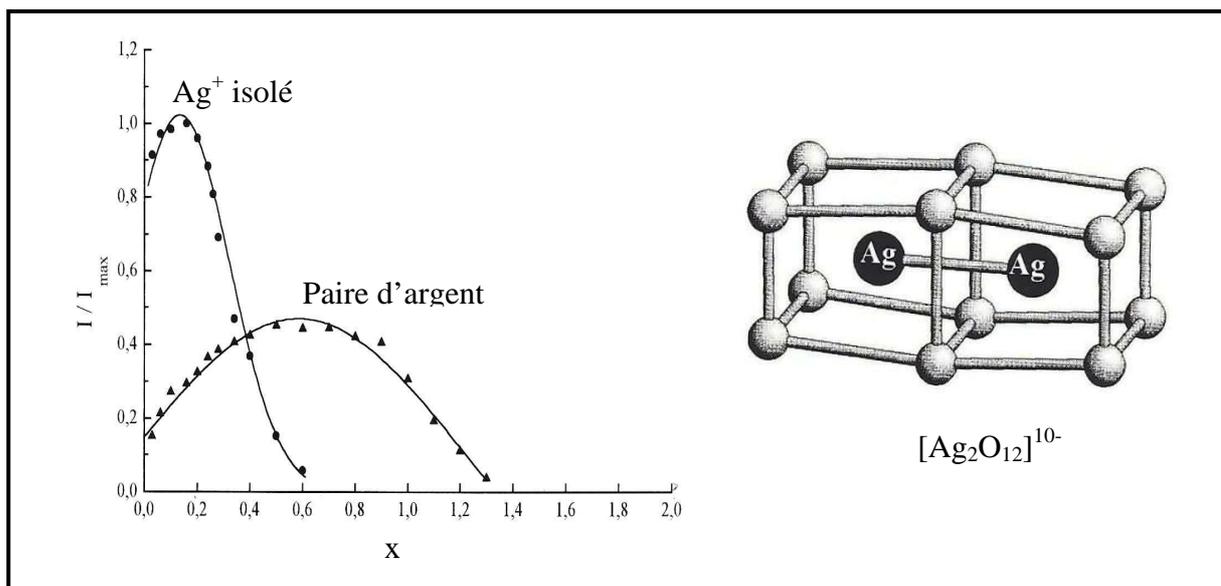


Figure I.19 : Caractéristiques des centres émetteurs dans le phosphate cristallisé



Le tableau I.2 compare les paramètres de la luminescence de l'ion Ag^+ isolé dans divers halogénures et phosphates, sur la base de cette comparaison, Belharouak et al (70) attribuent l'émission à 317 nm à l'ion Ag^+ isolé. Cette émission est habituellement interprétée en utilisant le modèle à trois niveaux (28).

Tableau I.2 : Caractérisations spectroscopiques de l'ion Ag^+ isolé selon le modèle à trois niveaux dans différents composés cristallisés.

Composés cristallisés	λ_{em} (nm)	λ_{exc} (nm)	Décalage de Stokes (cm^{-1})	A_{21} (s^{-1})	A_{31} (s^{-1})	ϵ (cm^{-1})	Ref.
$\text{NaCl} : \text{Ag}^+$	244	117	—	40000	2700	59	(28)
$\text{KCl} : \text{Ag}^+$	247	180	—	100000	12500	35	(28)
$\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$	314	227	12200	112000	7763		(51)
$\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Ag}^+$	288	245	6200	142900	28600	50	(71)
$\text{AgMg}(\text{PO}_3)_3$	317		11700	142000	47780	80	(67)
$\text{AgZn}(\text{PO}_3)_3$	325		11700	166667	40000	85	(67)
$\text{AgBa}(\text{PO}_3)_3$	365	250	13000				(67)
$\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Ag}^+$	317	222	13500	60975	25000	36	(70)

En revanche, l'évolution thermique du déclin de la deuxième émission est plus complexe, un comportement similaire a été précédemment observé pour le cluster $[\text{Ag}_2\text{F}_{12}]^{10-}$ détecté dans $\text{SrF}_2 : \text{Ag}$ (52). Leur structure engendre une distance $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ égale à 2,9 Å. Cet arrangement géométrique est presque identique à l'association structurale de deux atomes d'argent, proches voisins, dans $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Dans le cluster $[\text{Ag}_2\text{O}_{12}]^{10-}$, la distance argent-argent maximale est 3,09 Å. En conséquence, cette deuxième émission a été attribuée aux paires $(\text{Ag}^+)_2$ (figure I.19).

Il est important de signaler que la photosensibilité de ces phosphates dopés à l'argent, s'illustrant par un noircissement de la poudre cristalline lors des mesures de luminescence a été signalée par ces auteurs. Toutefois, considérant ce phénomène comme parasite, ils n'ont cherché ni à le caractériser, ni à l'interpréter.

I- 3- c- Luminescence de l'argent dans les borates cristallisés

Pour étudier la luminescence de l'ion Ag^+ , Meijerink et al (71) ont choisi SrB_4O_7 comme matrice pour deux raisons. La première revient au fait que la luminescence de Cu^+ dans cette matrice est connue (72). La deuxième est que SrB_4O_7 est un composé qui existe à la fois à l'état cristallisé et à l'état vitreux.

Les spectres optiques montrent qu'il y a deux types de centres luminescents dans $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Ag}^+$ (figure I.20). La première émission à 290 nm est attribuée aux ions Ag^+ isolés. La faible valeur de décalage de Stokes, estimée à 6200 cm^{-1} , peut s'expliquer par la grande rigidité du réseau borate. A température ambiante, la durée de vie de cette émission est de 14 μs . Ce temps, plus court que celui observé pour les halogénures alcalins (30 – 40 μs) (28), est probablement dû à la basse symétrie de l'argent dans SrB_4O_7 . Le deuxième centre luminescent à 390 nm, déplacée vers des énergies plus faibles, a été attribué aux paires $(\text{Ag}^+)_2$.

L'évolution thermique des deux émissions montre que l'intensité de l'émission à 290 nm diminue lorsque la température augmente. Une évolution inverse est observée pour l'émission à 390 nm, son intensité croit au détriment de celle de la luminescence à 290 nm. Ce comportement qui caractérise les paires d'argent est le résultat d'un transfert d'énergie plus efficace à température élevée. En effet, le transfert d'énergie à partir des ions Ag^+ isolés vers les paires $(\text{Ag}^+)_2$ est évident, puisque les bandes d'excitations des ions Ag^+ isolés apparaissent dans le spectre d'excitation des paires d'argent. Il y a donc un transfert résonant entre l'émission de l'ion Ag^+ isolé vers les paires d'argent thermiquement activées.

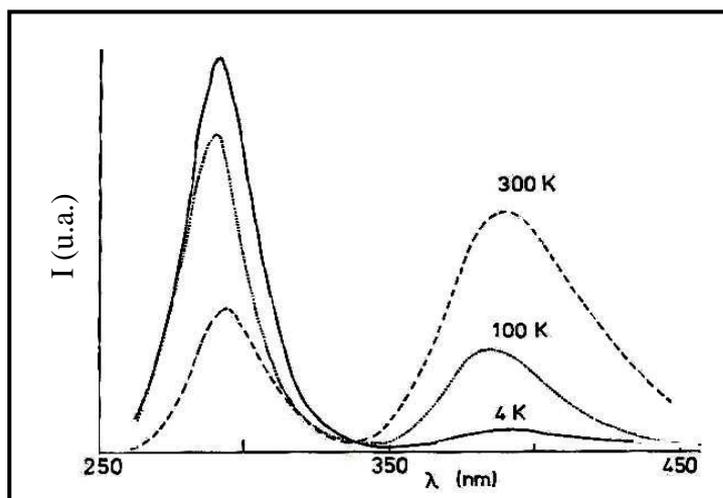


Figure I.20 : Spectres d'émission du borate cristallisé SrB_4O_7 enregistrés à différentes températures (71).

II. Propriétés optiques de l'ion Ag^+ dans les verres

Les verres contenant de l'argent ont été sujets à de nombreuses investigations en raison de leurs applications possibles comme matériaux pour l'optique. Cependant, le rôle joué par l'argent n'est pas toujours clair. En effet, les interactions entre la matrice vitreuse et l'argent sont nombreuses et variées et compliquent les interprétations que l'on peut faire sur celui-ci du fait qu'il change assez facilement d'état (degré d'oxydation, agrégation,...). Dans ce qui suit nous rapportons quelques travaux sélectionnés et significatifs qui ont été consacrés aux verres photoluminescents et les verres radioluminescents en raison du grand nombre de publications consacrées à l'étude de leurs propriétés.

II- 1- Les verres silicates photoluminescents

En analysant les propriétés spectroscopiques de l'ion Ag^+ après échange dans des verres silicates avec l'ion Na^+ , Borsella et al (72-73) ont tiré des conclusions intéressantes de l'effet de la concentration en argent sur son comportement optique.

Pour des faibles concentrations en argent, l'ion Ag^+ peut être considéré comme un centre isolé situé dans le site du sodium. Dans la gamme de température 77-294 K, l'intensité de la bande d'émission reste constante lorsque la température varie, ce qui indique l'absence de l'effet d'extinction thermique (figure I.21).

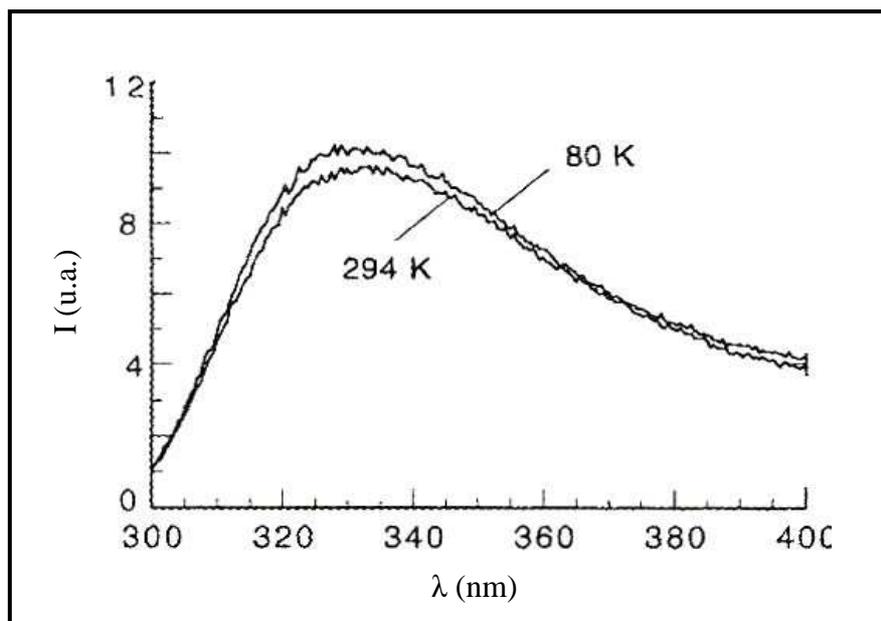


Figure I.21 : Spectres d'émission du verre silicate faiblement concentré en argent à deux températures (73).

A mesure que la concentration en argent échangé augmente au sein du verre, une autre bande d'émission apparaît à des longueurs d'ondes plus élevées (émission bleu-verte) dont l'intensité augmente plus vite que celle de la première bande (émission violette). L'émission violette a été attribuée aux transitions électroniques de l'état 1D_2 vers l'état fondamental 1S_0 , tandis que l'émission bleu-verte a été assignée aux transitions interdites des niveaux 3D vers le niveau fondamental (figure I.22).

Les auteurs proposent deux mécanismes pour expliquer l'augmentation de l'intensité de la bande bleu-verte lorsque la concentration en argent dans le verre augmente. Le premier concerne un mécanisme de transfert d'excitation entre les états électroniques du même ion Ag^+ , en raison des relaxations internes plus efficace à partir de l'état photo-excité vers des niveaux émetteurs inférieurs. Le deuxième est basé sur un processus de transfert d'énergie entre ions Ag^+ , avec un possible rôle des paires $(Ag^+)_2$.

Dans le cas de ces silicates, l'intensité de l'émission bleu-verte diminue lorsque la température augmente. Le premier mécanisme semble donc être favorisé. Notons que ce comportement thermique est à l'opposé de celui observé lors de l'étude de la luminescence de l'argent dans $SrBO_7$ vitreux (71).

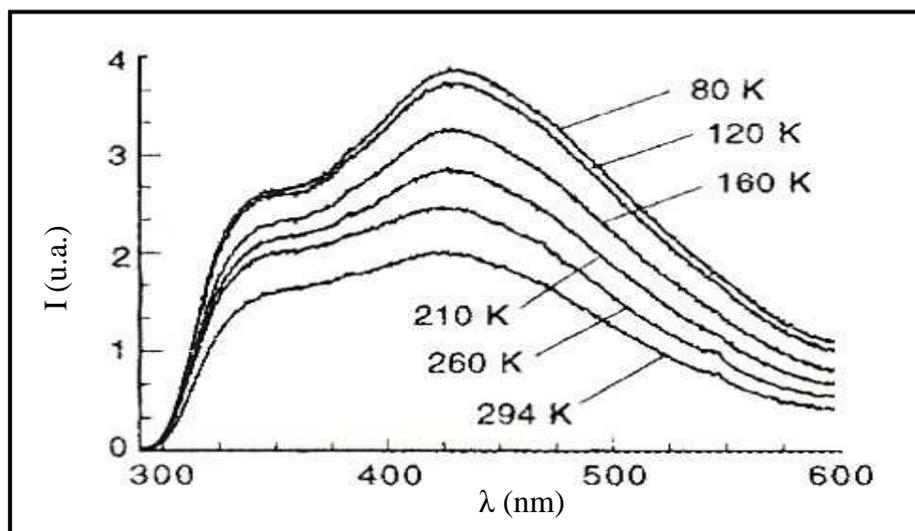


Figure I.22 : Evolution des spectres d'émission du verre silicate à différentes températures (73).

L'analyse détaillée des durées de vie en fonction de la température confirme cette hypothèse. En effet, l'utilisation du modèle à quatre niveaux (figure I.23) permet de comprendre l'évolution des populations en relation avec les durées de vie bi-exponentielles mesurées en température (77-294 K). L'énergie ϵ qui sépare les deux niveaux inférieurs des états excités augmente pour les échantillons fortement concentrés en argent. Le déplacement du niveau 3 (singulet-triplet) vers l'état supérieur 4 (singulet) confirme l'hypothèse d'un grand niveau singulet fortement mélangé, suite à la perturbation induite par un réarrangement de l'environnement local de l'ion Ag^+ , donnant ainsi un troisième émetteur pour les verres fortement concentrés (73).

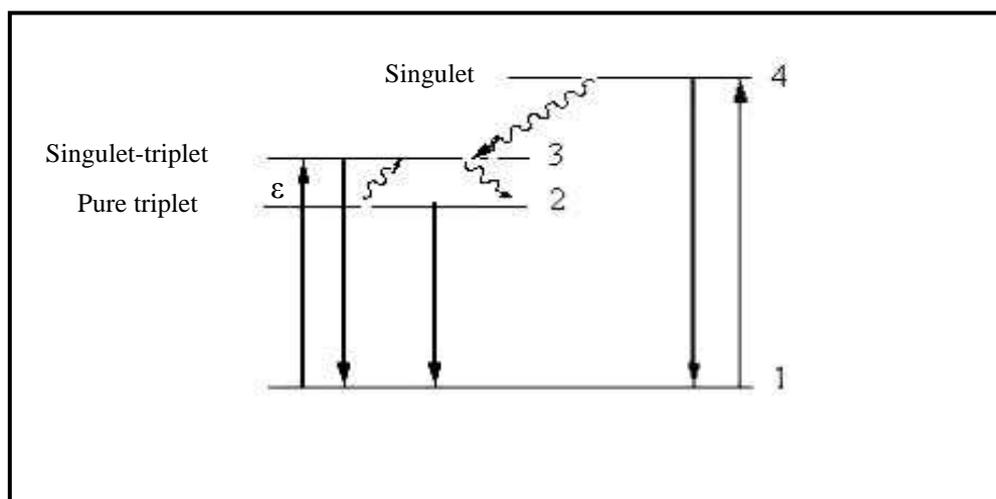


Figure I.23 : Illustration schématique du modèle à quatre niveaux.

II- 2- Les verres phosphates photoluminescents

Dans des travaux effectués en collaboration avec l'ICMCB par un ensemble de chercheurs Marocains (Mesnaoui, Aouad, Elabiad et Belharouak), trois centres émetteurs nommés (A), (C) et (B) ont été mis en évidence dans des verres polyphosphates de composition $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{PO}_3$ (**1**) et $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Zn}(\text{PO}_3)_3$ (**74**).

L'émission (A) représentée par une large bande (300 à 450 nm) avec un maximum à 380 nm est observée pour des concentrations en argent faible. Ces auteurs l'ont attribuée à l'ion Ag^+ isolé, c'est à dire dans un environnement purement oxygéné sans interaction avec les autres ions d'argent.

L'émission (C) se matérialise par une bande dans le visible, entre 450 et 750 nm, avec un maximum à 580 nm. Son intensité croît à mesure que le taux en argent augmente au détriment de l'émission (A). Elle a été associée à la formation de paires $(\text{Ag}^+)_2$ en raison de la similitude qu'elle présente avec l'émission observé dans AgPO_3 cristallisé.

L'émission (B) entre 400 et 550 nm, avec un maximum à 450 nm est différente de (A) et (C). Elle est caractérisée par une brève constante de déclin, de l'ordre de la nanoseconde et un effet de concentration analogue à celui de (C). Elle a été attribuée à des paires de type $(\text{Ag}_2)^+$. Une hypothèse avait été proposée pour expliquer sa présence. La charpente des métaphosphates est constituée de chaînes très longues de tétraèdres mettant en communs deux sommets. La rupture d'une liaison P-O-P de la chaîne provoquerait la formation de deux fins de chaînes plus courtes portant pour l'une un trou d'électron et pour l'autre un électron excédentaire. Ainsi, l'ion Ag^+ , situé au voisinage immédiat de cet électron, sera facilement réduit et la paire Ag^+-Ag^+ devient Ag^+-Ag^0 .

II- 3- Les verres radioluminescents

L'irradiation induit de nombreux changements dans les propriétés des verres. Parmi les effets directs, une coloration claire apparaît après exposition du verre à une source de laser ou bien aux rayonnements X, aux électrons ou aux gamma.

De nombreux auteurs se sont intéressés au phénomène de radioluminescence en utilisant particulièrement les techniques de spectrophotométrie d'absorption et d'émission afin d'examiner la nature de cette coloration. Nous rappelons, par exemple, quelques travaux sur les verres phosphates dopés à l'argent publiés par Watanabe et al (**75**) et Dmitryuk et al (**5**).

Après irradiation des verres alumino-phosphates par une source laser, Watanabe et al ont remarqué des changements radicaux dans le spectre de transmission de ces verres (figure I.23). Un résultat similaire avait été auparavant observé lors d'irradiations par des

rayons X sur des verres metaphosphate dopés à l'argent (76-77). Ces nouvelles bandes de transmission ont été interprétées comme une conséquence directe de la création de centres colorés associés aux ions Ag^+ , soit par l'intermédiaire d'un électron formant Ag^0 soit avec une lacune positive donnant naissance à un ion Ag^{2+} (76-77).

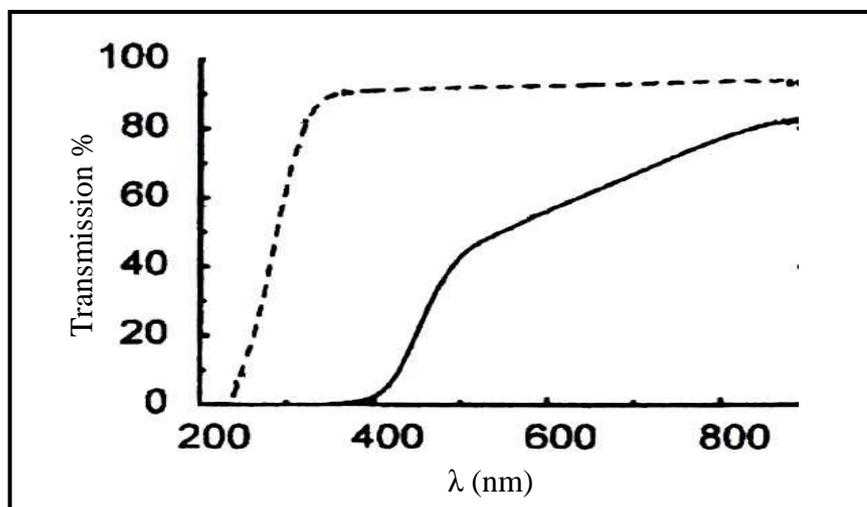


Figure I.23 : Spectres de transmission du verre avant (---) et après (—) irradiation par une source laser (75).

Pour les aluminophosphates (75), une large émission centrée à 600 nm sous une excitation à 320 nm est observée, après irradiation laser (figure I.24). Des bandes d'émission similaires ont été signalées par Shulman et al après irradiation γ (78). Ils suggèrent que la présence des particules Ag^0 dans le verre soit responsable de ces nouvelles émissions.

D'autre part, Yokota et al (77) confirme la présence de centres Ag^{2+} dans les verres irradiés par des mesures RPE.

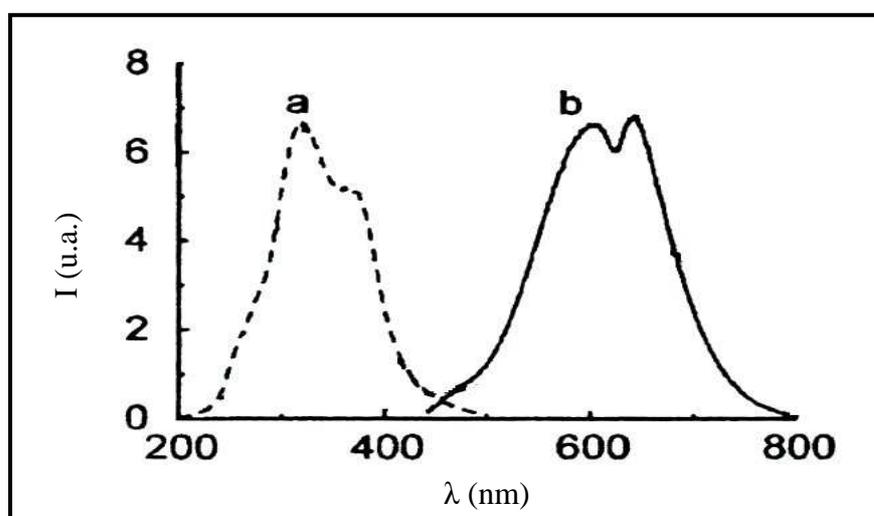
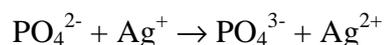


Figure I.24 : Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) du verre aluminophosphate irradié (75)

Par ailleurs, les défauts produits lors de l'irradiation gamma ont été largement étudiés par Syutkin (79) et Dmitryuk (5) dans des verres phosphates dopés à 0,1% molaire de Ag₂O de compositions x NaPO₃ (1-x)Ca(PO₃)₂ (5, 79). Les auteurs proposent un modèle basé sur une ionisation de la matrice phosphate pour lequel l'irradiation provoque l'éjection d'un électron depuis un groupement phosphate (PO₄³⁻) vers un ion Ag⁺ avec la formation d'un groupement (PO₄²⁻) et de Ag⁰ qui associé consécutivement avec deux ions Ag⁺ forme Ag₃²⁺ est responsable de la radioluminescence observée. Ce modèle a pu être confirmé en étudiant la cinétique de dégradation des lacunes PO₄²⁻ avec retour aux espèces PO₄³⁻ après irradiation (80). Le mécanisme peut se résumer par la réaction suivante (72) :



III- Choix des matériaux étudiés

L'intérêt suscité par l'étude des phosphates dopés à l'argent au laboratoire (LAMACE) de Marrakech et à l'institut (ICMCB) de Bordeaux n'a cessé de s'accroître depuis plus de vingt ans. Plusieurs travaux ont vu le jour sur les phosphates cristallisés et vitrifiés et ont abouti à deux thèses d'état (81, 82), une thèse marocaine (83) et une thèse française (69).

Grâce à leur grande habilité à dissoudre l'argent, leur stabilité, leur durabilité chimique acceptable, leur dureté et leur transparence, les verres phosphates dopés à l'argent ont des potentialités intéressantes notamment pour leurs propriétés optiques. Dans les verres, les mécanismes associés à la luminescence de l'argent sont souvent plus compliqués que dans les phases cristallisées. Par chance, certaines compositions phosphates peuvent être obtenues à la fois sous la forme cristallisée et vitreuse selon leur mode de synthèse. Dans ce cas, l'étude des phases vitreuses s'en trouve amplement facilitée.

Les travaux relevés dans la bibliographie montrent un grand nombre de phosphates condensés de formule générale M^IM^{III}(PO₃)₄ avec M^I : cation alcalin, Ag (84, 85) et M^{III} : terre rare trivalent (86-89), Bi (90, 91) ou Y (92). Ils étaient étudiés principalement pour leurs propriétés optiques. En particulier, LiNd(PO₃)₄ (93, 94) et NaNd(PO₃)₄ (95) qui ont des performances intéressantes en tant que des matériaux laser. Ces types de phosphates sont stables dans les conditions normales de température et d'humidité et forment tous des verres après fusion (96). Par exemple, le verre LiLa(PO₃)₄ co-dopé avec Yb³⁺-Er³⁺ a un grand potentiel laser à 1535 nm (97).

On connaît actuellement une soixantaine de poly et métaphosphates mixtes de lanthanides et de cations monovalents (M⁺). Ces composés correspondent à neuf types de

structures différentes. Le tableau I.3 regroupe les composés prototypes représentant les 9 variétés cristallines déterminées (98).

Dans ce tableau les divers types de polyphosphates ont été désignés par des chiffres romains I, II, III, etc., et ceux des métaphosphates par les lettres A, B, C.

Deux particularités sont souvent observées dans la famille des phosphates condensés :

- L'isomorphisme : plusieurs composés ont une même structure.
- Le polymorphisme : le même composé cristallise dans plusieurs formes cristallines.

Ceci peut s'expliquer par la flexibilité des unités POP. En effet, dans ces groupements, les angles et les distances sont largement variables par rapport à ceux d'un tétraèdre PO₄ isolé. Ceci permet aux tétraèdres PO₄ de pouvoir tourner autour des liaisons P-O-P pour donner à la charpente phosphorique une ou plusieurs configurations possibles.

En dehors des conditions expérimentales dont dépend la condensation, la taille des cations (M⁺) est aussi un facteur important dans la détermination d'une structure ou d'une autre. Sur le graphique I.25 est reporté le rapport des rayons ioniques $\frac{r(Ln^{3+})}{r(M^+)}$ (r : rayons ioniques selon Shannon) en fonction de celui du lanthanide (Ln³⁺) (109). Chaque type de structure (tableau I. 3) existe pour un certain domaine de valeurs du rapport $\frac{r(Ln^{3+})}{r(M^+)}$ désigné par des flèches. Les lanthanides et les cations monovalents ayant un rapport voisin donnent dans un domaine généralement le même type de structure.

Dans la figure I.26, nous montrons que les domaines associés à certains types de structures se chevauchent en partie de façon plus au moins importante ou même se recouvrent entièrement. C'est le cas des structures III et A, B et IV, V et C. Ceci explique la présence du polymorphisme observé pour un composé donné. Pour CsCe(PO₃)₄, par exemple, le rapport $\frac{r(Ln^{3+})}{r(M^+)} = 0,684$ se trouvant dans les intervalles IV, VI et C rend compte des trois variétés allotropiques de ce composé.

Tableau I.3 : Les différents types de structures des poly- et méta- phosphates mixtes $M_2O-Ln_2O_3-4P_2O_5$

Types	Composés	G.E	Paramètres de maille					Anion	Coord.		Réf.
			a(Å)	b(Å)	c(Å)	β°	Z		M ^I	Ln	
<u>Polyphosphates</u>											
I	LiNd(PO ₃) ₄	I2/c	9,84	7,00	13,25	90,0	4	(PO ₃) _{4∞}	4	8	(99, 100)
II	NaNd(PO ₃) ₄	P2 ₁ /n	9,91	13,10	7,20	90,5	4	(PO ₃) _{4∞}	7	8	(101)
III	KNd(PO ₃) ₄	P2 ₁	7,26	8,44	8,01	91,98	2	(PO ₃) _{4∞}	8	8	(102)
IV	TlNd(PO ₃) ₄	P2 ₁ /n	10,44	8,05	11,01	105,8	4	(PO ₃) _{8∞}	10	8	(103)
V	KYb(PO ₃) ₄	P2 ₁ /n	7,76	8,35	14,83	96,63	2	(PO ₃) _{8∞}	8	7	(104)
VI	CsPr(PO ₃) ₄	P2 ₁	7,16	9,19	8,81	99,66	4	(PO ₃) _{8∞}	8	8	(105)
<u>Métaphosphates</u>											
A	KHoP ₄ O ₁₂	C2/c	10,55	12,31	7,80	112,6	4	(P ₄ O ₁₂)	8	8	(106)
B	NH ₄ PrP ₄ O ₁₂	C2/c	7,91	12,65	10,68	110,0	4	(P ₄ O ₁₂)	6	8	(107)
C	CsNdP ₄ O ₁₂	I43d	15,23	-	-	-	12	(P ₄ O ₁₂)	9	8	(108)

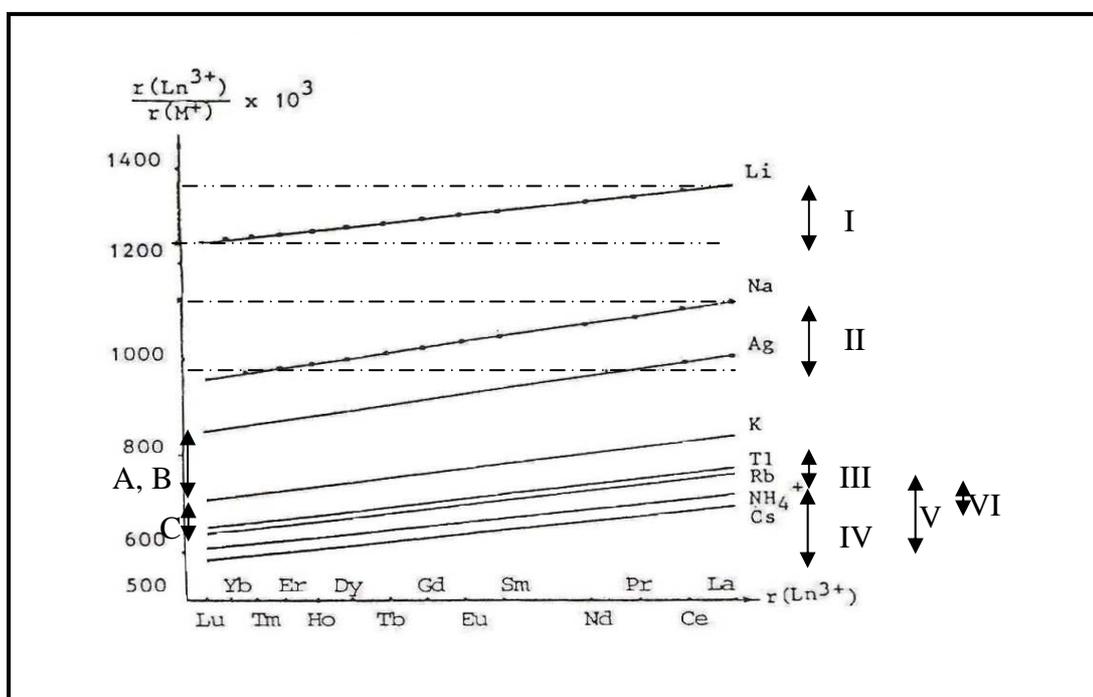


Figure I.25 : Variation du rapport $\frac{r(Ln^{3+})}{r(M^+)}$ en fonction de la taille du lanthanide et domaine de présence des différentes formes (110).

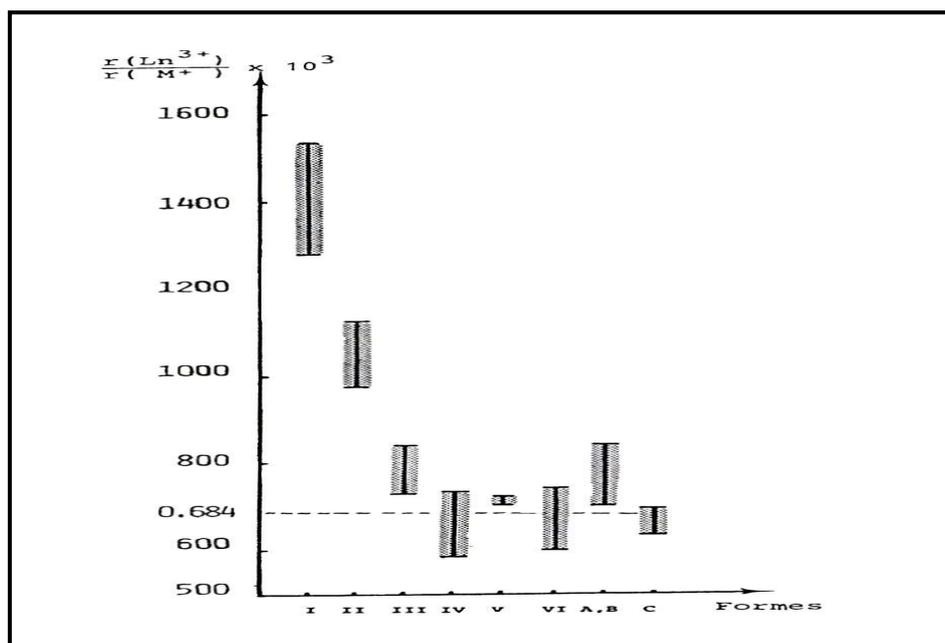


Figure I.26 : Représentations des domaines d'observation de différentes formes cristallines des phosphates $\text{M}_2\text{O}.\text{Ln}_2\text{O}_3.4\text{P}_2\text{O}_5$ (110).

En revanche, la littérature présente peu de travaux ou des résultats incomplets sur les polyphosphates d'argent et terre rare à l'état cristallisé et vitreux. Un seul travail complet a été consacré à la structure du composé cristallisé $\text{AgNd}(\text{PO}_3)_4$ (111). Les autres références rapportent uniquement la luminescence du néodyme dans $\text{AgNd}(\text{PO}_3)_4$ et dans la solution solide $\text{AgGd}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_3)_4$ (112). Aucune étude, à notre connaissance, n'a été consacrée aux propriétés optiques de l'ion Ag^+ dans ces matériaux.

Dans ce contexte, notre programme de recherche s'est focalisé, dans un premier temps, sur l'étude de la solution solide $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ à l'état cristallisé et vitreux dans le but de caractériser la photoluminescence de l'ion Ag^+ .

III- 1- Les composés cristallisés $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$

Le diagramme du pseudo-binaire $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ - NaPO_3 est connu (113) (figure I.27). Il n'existe qu'un seul composé défini à fusion non congruente. La phase de formule $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ est obtenue à partir d'un mélange équimolaire de $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ et NaPO_3 . Sur la base du diagramme de diffraction des rayons X fait sur poudre de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$, Ben Hassen et al proposent une isotypie avec $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$ (102). Ce composé a été indexé dans une symétrie monoclinique avec un groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$. Cette attribution structurale est en contradiction

avec celle émise par Koisumi (101) qui a effectué la caractérisation sur monocristal Il a montré que ce composé adopte le groupe d'espace $P2_1/n$, en accord avec les résultats de Federova et al (114) qui ont préparé la phase $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ en recristallisant le verre sans pour autant faire l'étude structurale.

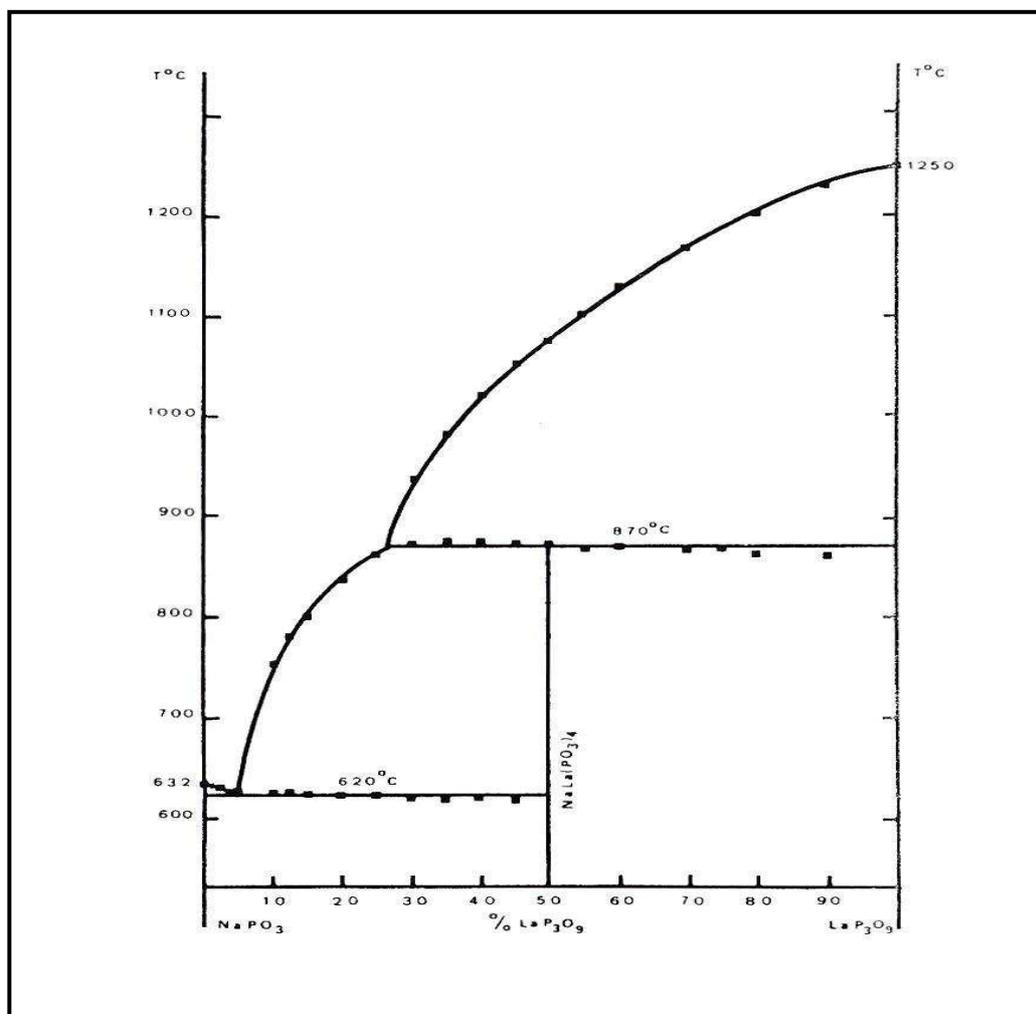


Figure I.27 : Représentation graphique du diagramme d'équilibre $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ - NaPO_3 (113).

Quelque temps plus tard, le diagramme pseudo-binaire $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ - AgPO_3 a été publié également par Ben Hassen et al (115). La figure I.28 présente comme dans la figure I. 27, un seul composé intermédiaire $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ à fusion non congruente. La structure de $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ est donnée dans ce travail comme isotype à $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ avec le groupe d'espace $P2_1/c$. En conséquence, une partie de nos travaux sera consacrée à la synthèse de monocristaux pour vérifier la structure de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ afin de lever cette ambiguïté.

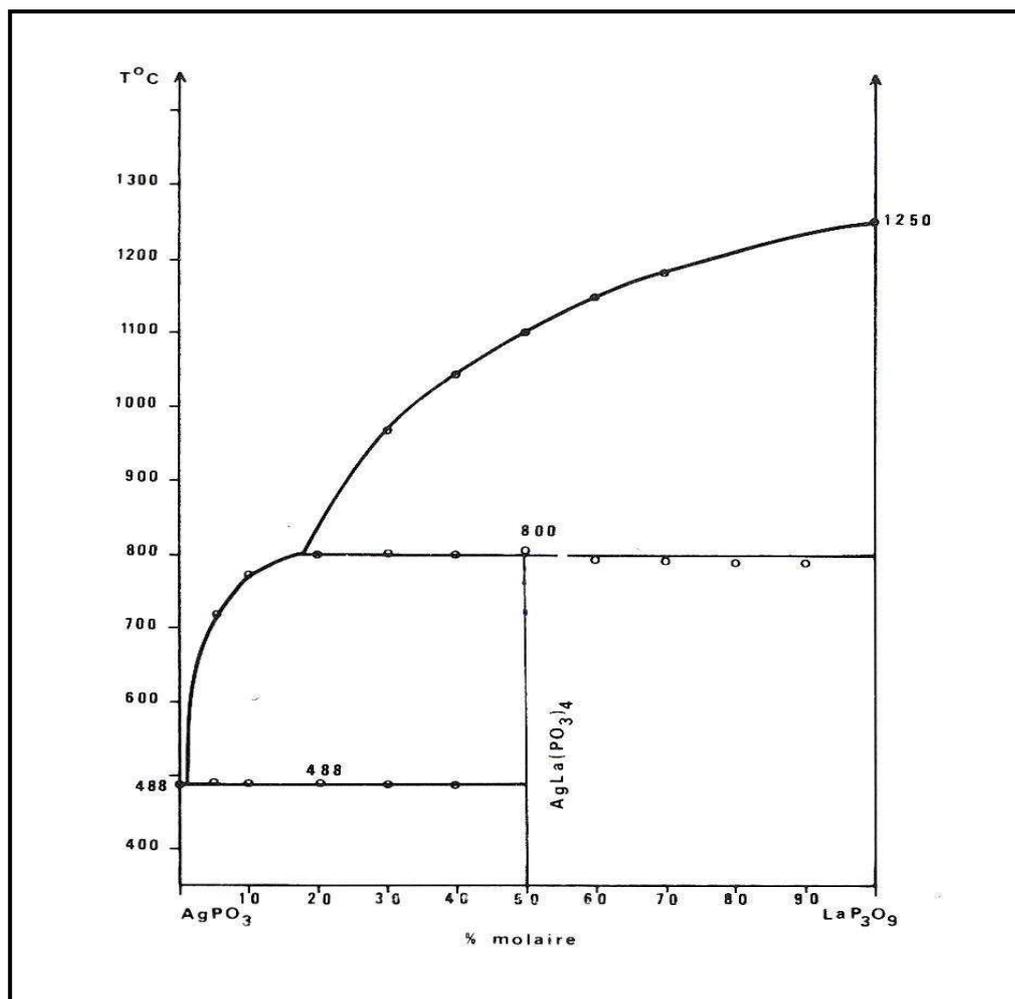


Figure I.28 : Représentation graphique du diagramme d'équilibre La(PO₃)₃- AgPO₃ (115)

III- 2- Le composé cristallisé NaY(PO₃)₄

Dans des travaux antérieurs réalisés par Federova et al (114), une seule phase de formule NaY(PO₃)₄ a été signalée dans le système NaPO₃-Y(PO₃)₃ (figure I.29). Ce composé défini a été obtenu par recristallisation du verre correspondant.

Szuskiewicz et al ont également étudié le système NaPO₃-Y(PO₃)₃ (116). Un seul composé défini de formule Na₂Y(PO₃)₅, à fusion non congruente, a été mis en évidence dans un diagramme binaire et des diffractogrammes complètement différents de celui obtenu par les auteurs précédents.

La conséquence immédiate sera, comme précédemment, d'élucider ces contradictions en synthétisant des monocristaux de NaY(PO₃)₄ et en étudiant leur structure cristallographique.

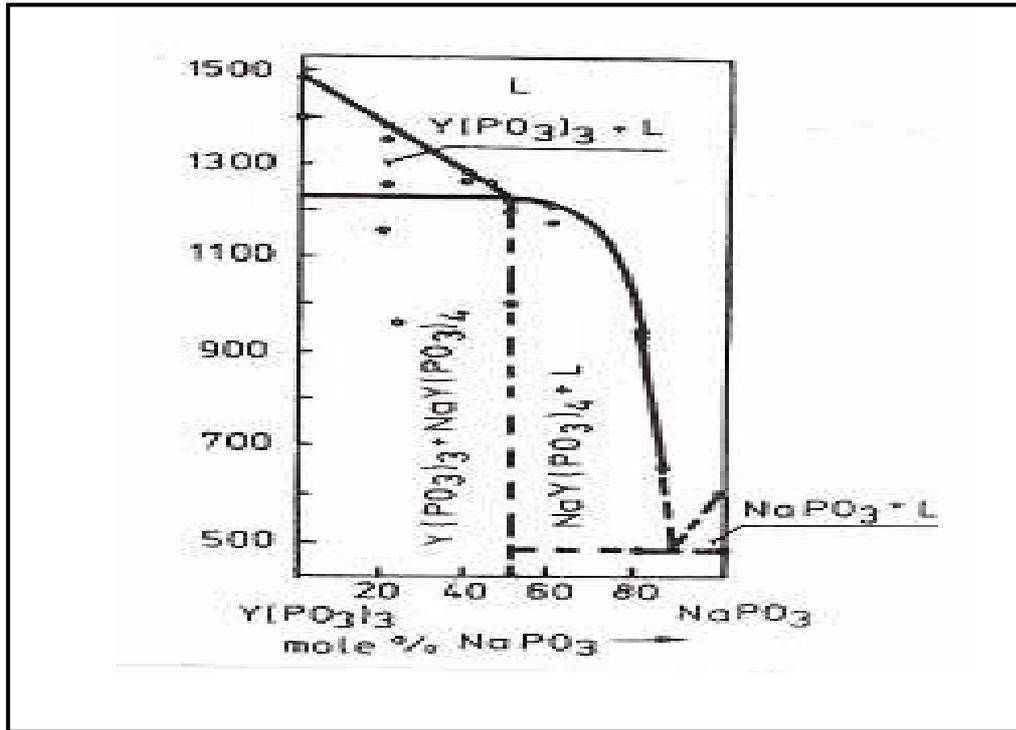


Figure I.29 : Diagramme binaire du système NaPO₃-Y(PO₃)₃ selon Federova et al (114).

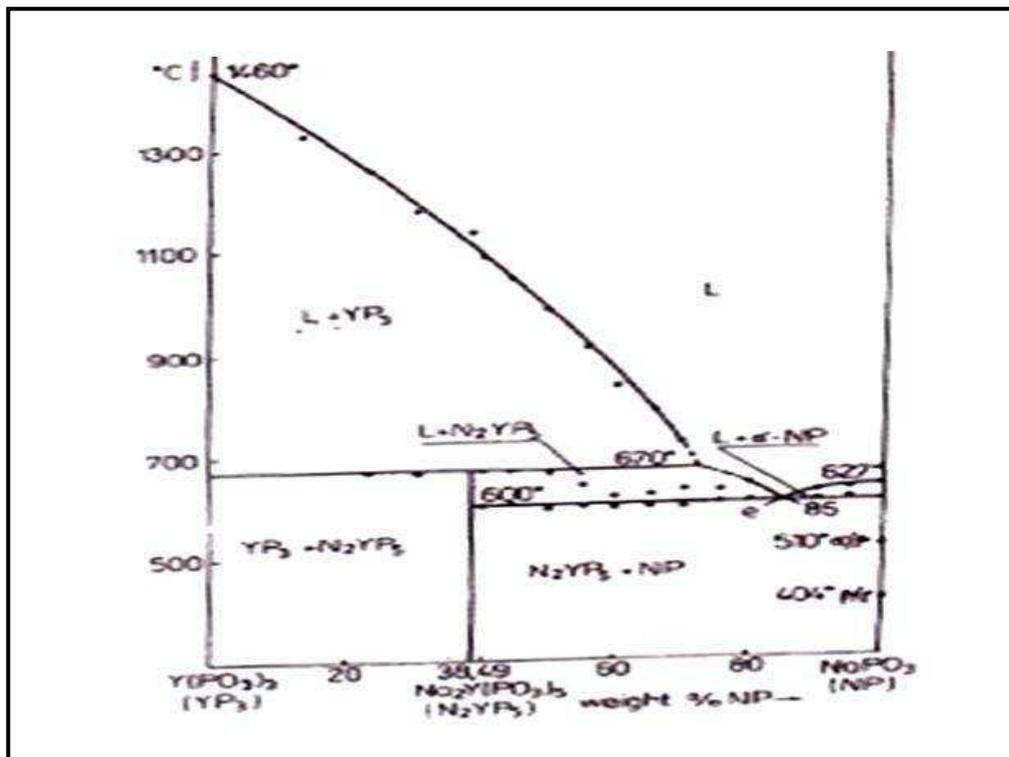


Figure I.30 : Diagramme binaire du système NaPO₃-Y(PO₃)₃ selon Szuszkiewicz et al (116).

Références bibliographiques du chapitre I

1. M. Mesnaoui, C. Parent, B. Tanguy, M. Maazaz, G. Le Flem, Eur. J. Solid State Chem. 29, (1992) 1001.
2. J. H. Schulman, R. J. Ginther, C. C. Klick, R. S. Alger et R. Lovy, J. Appl. Phys, 22 (1951) 1479.
3. P. Boutinaud, A. Monnier, H. Bill, Radiat. Eff. Deffects Solids 136 (1995) 69.
4. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 328.
5. A. Dmitryuk, S. Paramzina, A. Perminov, N. Solov'eva et N. Timofeev, J. Non Cryst. Solids, 202 (1996) 173.
6. A. Dmitryuk, S. Paramzina, Savvina et Yashchurzhinskaya, Opt. Spectrosc. (USSR), 66 (5) (1989) 626.
7. V. Topa et S. Haragea, Phys. Stat. Sol. 16 (1966) 137.
8. B. Moine, C. Pedrini, E. Duloisy, P. Boutinaud, C. Parent et G. Le Flem, J. Physique IV C7 (1991) 289.
9. P. Boutinaud, C. Parent, G. Le Flem, C. Pedrini et B. Moine, J. Phys. : Condens. Matter 4 (1991) 3031.
10. J. W. M. Verwey, J. M. Coronado et G. Blasse, J. Solid State Chem. 92 (1991) 531.
11. J. C. Zhang, B. Moine, C. Pedrini et G. Le Flem. J. Phys. Chem. Solids 51 (1990) 933.
12. I. Belharouak. Thèse de l'Univeristé de Bordeaux 1, (1999)
13. C. Pedrini et B. Jacquier, Phys. Stat. Sol 87 (1978) 273.
14. A. Smakula, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen Math.-physik. K1 (1929) 110.
15. Kato, Sci. Papers Phys. Chem. Resarch Tokyo 41 (1943) 113.
16. H. W. Etzel et J. H. Schulman, J. Chem. Phys, 22 (1954) 1549.
17. B. Atoussi, Thèse de l'Univeristé de Claud Bernard- Lyon 1, (1984)
18. K. Fussgaenger, Phys. Stat. Sol, 36 (1969) 645.
19. R. S. Knox, J. Phys. Soc. Jpn, 18 (1963) (Suppl.II) 268.
20. R. Onaka, S. Yano et Y. Kondo, Science of light 13 (1964) 26.
21. S. Nagasaka, M. Ikezawa et M. Yeta, J. Phys. Soc. Japan, 20 (1965) 1540.
22. K. Fussgaenger, Phys. Status Solidi, 34 (1969) 157.
23. Yif Kwok Leung et W. B. Fowler, Phys. Status solidi (b), 53 (1972) 137.
24. S. Assano, Surf. Sci, 4 (1975) 121.

25. C. Pedrini, H. Chemette, A. B. Goldberg, D. S. McClure, B. Moine, *Phys. Status solidi (b)*, 120 (1983) 753.
26. H. Chermette et C. Pedrini, *J. Chem. Phys*, 77 (1982) 2460.
27. B. Moine, Thèse de l'Université de Claude Bernard-Lyon 1, (1983)
28. C. Pedrini, *Phys. Status solidi (b)*, 87 (1978) 273.
29. C. Pedrini, *J. Phys. Chem. Solids*, 41 635 (1980).
30. C. Pedrini et B. Jacquier, *J. Phys, C 13* (1980) 4791.
31. C. Pedrini, *Solid Stat Commun*, 38 (1981) 1237.
32. G. Boulon, C. Pedrini, M. Guidoni et Ch. Pannel, *J. Phys. (Paris)* 36 (1975) 267.
33. A. Payne, R. H. Austin et D. S. McClure, *Phys. Rev. B*, 29 (1984) 32.
34. A. P. Marchetti et R. S. Eachus, *Adv. Photochem*, 17 (1992) 145
35. J. P. spoonhower et A. P. Marchetti, *J. Phys. Chem. Solids*, 51 (1990) 793
36. M. Höhne et M. Stasiw, *Phys. Status Solidi*, 28 (1968) 247
37. M. T. Bennebroek, A. V. Duijn-Arnold et J. Schmidt, *Phys. Rev B*, 66 (2002) 054305.
38. M. Kats, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 85 (1952) 539.
39. W. Maenhout van der Vorst et W. Dekeyser, *Physica* 23 (1957) 903.
40. M. Ishiguro, G. Okuro et K. Kojima, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res, Osaka Univ*15 (1958)1.
41. R. A. Eppler et N. G. Drickamer, *J. Chem. Phys* 32 (1960) 1734.
42. C. J. Delbecq, W. Hayes, M. C. M. O'Brien et P. M. Yuster, *Proc. Roy. Soc A*271 (1963) 243.
43. W. Grochala, R. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40(2001) 2743.
44. W. Grochala, A. Porch, P. P. Edwards, *Solid Stat Commun.* 130 (2004) 137.
45. S. E. McLain, M. R. Dolgos, D. A. Tennant, J. F. C. Turner, T. Barnes, T. Proffen, B. C. Sales, R. I. Bewley, *Nature Mater.* 5 (2006) 561.
46. H. Bill, in: Yu. E. Perlin, M. Wagner (Eds.), *The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
47. I. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge university Press, Cambridge, 2006
48. A. Trueba, J. M. Garcia-Lastra, C. de Graaf, P. Garcia- Fernandez, M. T. Barriuso, J. A. Aramburu, M. Moreno, *Chem. Phys. Lett.* 430 (2006) 51.
49. J. C. Zhang, B. Moine, C. Pedrini, C. Parent et G. Le Flem, *J. Phys. Chem. Solids.* 51 (1991) 933.
50. C. Pedrini, B. Moine et H. Bill, *J. Phys : Condens. Matter.* 4 (1992) 1615.

51. P. Boutinaud, A. Monnier et H. Bill, *J. Phys : Condens. Matter.* 6 (1994) 8931.
52. P. Boutinaud et H. Bill, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 55.
53. K. Fussgaenger, W. Martiensen et H. Bitz, *Phys. Status. Solidi.* 12 (1965) 383.
54. P. Boutinaud, A. Monnier et H. Bill, *Radiation Effects and Deffects in Solids*, 136 (1995) 69.
55. B. Atoussi, C. Pedrini, B. Moine et C. Madej, *Phys. Stat. Sol.* 128 (1985) 683.
56. B. Atoussi, H. Chemmette et C. Pedrini, *J. Phys. Chem. Solids.* 48 (1987) 289.
57. A. Monnier, P. Boutinaud et H. Bill, *J. Phys. Chem. Solids.* 55 (1994) 559.
58. P. Boutinaud, A. Monnier, D. Lovy et H. Bill, *J. Phys. Chem. Solids.* 61 (2000) 1663.
59. A. Byström, L. Evers, *Acta. Chem. Scand.* 4 (1950) 613.
60. G. A. Barclay et B. F. Hoskins, *J. Chem. Soc.* (1963) 2807
61. C. Linke et M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 486.
62. P. K. Mehrotra et R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187.
63. H. Y-P. Hong, J. A. Kafalas et J. B. Googenouph, *J. Solid State Chem.* 9 (1974) 345.
64. G. Le Polles, C. Parent, R. Olazcuaga, G. Le Flem et P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sc. Paris.* 306(II) (1988) 765.
65. C. Cartier, H. Dexpert, R. Olazcuaga, I. Bussereau, E. Fargin et G. Le Flem. *Eur. J. Solid Stat Inorg. Chem.* 29 (1992) 975.
66. K. H. Jost, *Acta Cryst.* 14 (1961) 779.
67. I. Belharouak, H. Aouad, M. Mesnaoui, M. Maazaz, C. Parent, B. Tanguy, P. Gravreau et G. Le Flem, *J. Solid State Chem.* 145 (1999) 97.
68. F. Seitz, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 328.
69. I. Belharouak. Thèse de l'Univeristé de Bordeaux 1, (1999)
70. I. Belharouak. C. Parent, P. Gravreau, J. P. Chaminade, G. Le Flem et B. Moine, *J. Solid State Chem*, 149 (2000) 284.
71. A. Meijerink, M. M. E. Van Heek et G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 54(8) (1993) 901.
72. E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni, *Chem. Phys. Lett.* 284 (1998) 429.
73. E. Borsella, G. Battaglin, M. A. Garcia, F. Gonella, P. Mazzoldi, R. Polloni, A. Quaranta, *Appl. Phys.* A71 (2000) 125.
74. H. Aouad, M. Maazaz et I. Belharouak, *Mat. Res. Bull.* 35 (2000) 2457.

75. Y. Watanabe, G. Namikawa, T. Onuki, K. Nishio et T. Tsuchiya, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2125.
76. T. Feldman et A. Treinin, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2754.
77. R. Yokota, et H. Imagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 23 (1966) 1038.
78. J. H. Schulman, W. Schurcliff, R. J. Ginther, et F. H. Attix, *Nucleonics* 11 (1953) 52.
79. V. M. Syutkin, V. A. Tolkatchev, A. V. Dmitryuk, S. E. Paramzina. *Chem. Phys.* 196 (1995) 139.
80. V. M. Syutkin, A. V. Dmitryuk et V. A. Tolkachev, *Fizi. Khim. Stek.* 17 (1990) 273.
81. M. Mesnaoui, Thèse de l'Univeristé Cadi Ayyad, (1993).
82. H. Aouad, Thèse de l'Univeristé Cadi Ayyad, (2001).
83. A. El Abiad, Thèse de l'Univeristé Cadi Ayyad, (2000).
84. N.Y. Anisimova, N.N. Chudinova, E.V. Vasil'ev, A.A. Evdokimov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 38 (7) (1993) 1031–1034.
85. D. Ben Hassen, N. Kbir-Arighuib, M. Trabelsi, *Thermochim. Acta* 65 (1983) 35–42.
86. I. Parreu, R. Sole, Jna Gavalda, J. Massons, F. Diaz, M. Aguilo, *Chem. Mater.* 17 (2005) 822.
87. I. Parreu, R. Sole, Jna Gavalda, J. Massons, F. Diaz, M. Aguilo, *Chem. Mater.* 15 (2003) 5059.
88. W. Rekik, H. Naili, T. Mhiri, *Acta Crystallogr. C* 60 (2004) 50.
89. H. Ettis, H. Naili, T. Mhiri, *Cryst. Growth Design* 3 (4) (2003) 599.
90. K. Jaouadi, H. Nar' li, N. Zouari, T. Mhiri, A. Daoud, *J. Alloys Comp.* 354 (2003) 104.
91. K. Jaouadi, N. Zouari, T. Mhiri, M. Pierrot, *J. Crystal Growth* 273 (2005) 638.
92. E.N. Fedorova, L.K. Shmatok, I.I. Kozhina, T.R. Barabanova, *Inorg. Mater. Engl. Trans.* 22 (1986) 414.
93. S.R. Chinn, H. Y-P. Hong, *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975) 646.
94. K. Otsuka, J. Nakano, T. Yamada, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5297.
95. J. Nakano, K. Otsuka, T. Yamada, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 2749.
96. A. Durif, *Crystal Chem. Condens. Phosphates* (1995) 253.
97. A.-F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, *J. Alloys Comp.* 300–301 (2000) 123–130.
98. K. K. Palkina, *Izv. Akad. Nauk. SSSP, Neorg. Mat.* 14 (1978) 789.

99. H. Y-P. Hong, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 635.
100. H. Koizumi, *Acta Cryst.* B32 (1976) 266.
101. H. Koizumi, *Acta Cryst.* B32 (1976) 2254.
102. K. K. Palkina, V. G. Kuzentsov, N. N. Chudinova, N. I. Chibiscova, *Dok. Akad. Nauk. SSSP*, 226 (1976) 357.
103. K. K. Palkina, V. Z. Saifutdinov, V. G. Kuzentsov, N. N. Chudinova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSP, Neorg. Mat.* 237 (1977) 837.
104. K. K. Palkina, S. I. Maksimova, V. G. Kuzentsov, N. V. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk. SSSP, Neorg. Mat.* 17 (1977) 837.
105. K. K. Palkina, S. I. Maksimova, V. G. Kuzentsov, *Izv. Akad. Nauk. SSSP, Neorg. Mat.* 14 (1978) 284.
106. K. K. Palkina, V. G. Kuzentsov, N. N. Cudinova, N. T. Chibiscova, *Izv. Akad. Nauk. SSSP, Neorg. Mat.* 12 (1976) 730.
107. R. Masse, J. C. Guitel, A. Durif, *Acta Cryst.* B33 (1977) 630.
108. K. K. Palkina, S. I. Maksimova, N. T. Chibiscova, *Sov. Phys. Dokl.* 26 (1981) 254.
109. R. D. Shanon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
110. M. Rzaigui et N. Kbir Ariguib, *Mat. Chem. et Phys.* 11 (1984) 125.
111. V. K. Trunov, N.Yu. Anisimova, N. B. Karmanovskaya, N. N. Chudinova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neoerg. Mat.* 26 (1990) 1288.
112. N. Y. Anisimova, N. N. Chudinova, E. V. Vasil'ev, A. A. Evdokimov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 38 (1993) 1031.
113. D. Ben Hassen, N. Kbir Arguib, M. Dabbabi, M. Trabelsi, *C. R. Acad. Sci. Paris* 294 (1982) 375.
114. E. N. Federova, L. K. Shmatov, I. I. Kozhina et T. R. Barabanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neoerg. Mat.* 22 (1986) 480.
115. D. Ben Hassen, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi, *Thermochim. Acta* 65 (1983) 35.
116. W. Szuszkiewicz, *Mater. Chem. Phys.* 38 (1994) 87-90.

Chapitre II: Techniques d'élaboration et de caractérisations

I- Techniques d'élaboration

I- 1- Synthèse des composés cristallisés

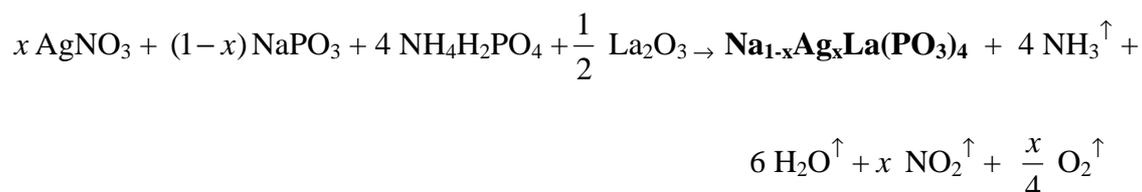
La chimie des phosphates de lanthanides a connu des progrès considérables. En effet, de nombreux et nouveaux composés phosphatés multicomposants ont été synthétisés dans tout le domaine s'étendant des orthophosphates aux ultraphosphates. Les méthodes se sont diversifiées en fonction de la nature des cations, notamment dans le cadre de l'élaboration de monocristaux, ce qui est le cas pour synthétiser des polyphosphates purs de formule $M^I Ln(PO_3)_4$.

Pour notre étude, la préparation des polyphosphates $Na_{1-x}Ag_xLa(PO_3)_4$ et $Na_{1-x}Ag_xY(PO_3)_4$ exige un mode opératoire approprié à chacun des composés. Pour cette raison la synthèse sera décrite en détail dans les chapitres qui leur sont consacrés.

I- 2- Synthèse du verre et corrosion

I- 2- a- Fabrication du verre : mode opératoire

Etant donné la forte hygroscopicité de P_2O_5 et la faible stabilité de Ag_2O , les précurseurs choisis pour la synthèse ont été $AgNO_3$ 99.999%, La_2O_3 99,99% et $NaPO_3$ 96%. (Aldrich). Les réactifs La_2O_3 et $NaPO_3$ sont déshydratés thermiquement respectivement, à $1200^\circ C$ pendant une nuit et à $350^\circ C$ pendant une heure et, ensuite, conservés en dessiccateur. Les verres $Na_{1-x}Ag_xLa(PO_3)_4$ ont été obtenus par voie solide selon la réaction suivante :



Les mélanges de réactifs, en proportion stœchiométrique, étant soigneusement broyés dans un mortier, afin d'obtenir un mélange homogène facilitant la vitrification, sont ensuite introduits dans un creuset de platine puis placés dans un four pour subir un traitement de décomposition avant la fusion.

Ce cycle préalable (figure II. 1) permet d'assurer la décomposition des réactifs et les dégagements gazeux survenant au cours de la réaction précédente, à savoir, H_2O , NH_3 à partir de $155^\circ C$ et NO_2 à $444^\circ C$.

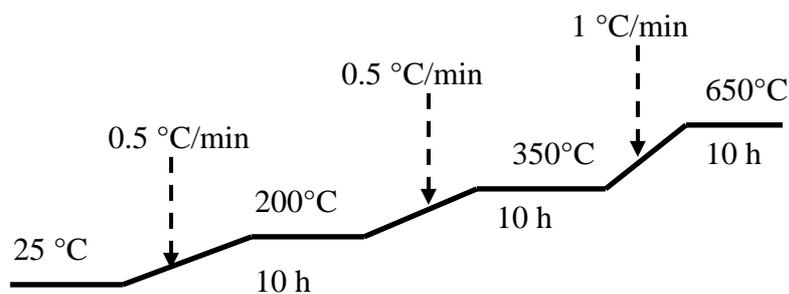


Figure II. 1 : Cycle de traitement thermique permettant la décomposition des réactifs.

A 1125°C, le mélange de poudres est devenu liquide mais encore visqueux. Le creuset est agité, afin de bien homogénéiser le liquide et d'évacuer les éventuelles bulles formées. Le creuset est alors porté à 1200°C pour obtenir une viscosité convenable avant la coulée, effectuée dans un moule en acier inoxydable, préalablement chauffé à une température de 300°C, pour éviter une vitrification trop rapide qui engendrerait de trop fortes contraintes au sein du verre. Ensuite, il est immédiatement recuit à une température inférieure de 20°C à celle de la transition vitreuse pendant 12 heures pour éviter un éclatement du verre, puis refroidi lentement (1°C par minute) jusqu'à la température ambiante. Un verre parallélépipédique, de longueur de 4 cm et de largeur 1 cm environ est obtenu avec un aspect transparent et quasiment incolore.

I- 2- b- Mise en forme des échantillons vitreux

Les échantillons de verre qui serviront aux mesures de transmission et aux irradiations sont découpés en lames à l'aide d'une scie à disque Isomet 1000. Un nombre suffisant de lames, issues de la même préparation vitreuse, est découpé afin de satisfaire à la totalité des caractérisations ceci afin d'éviter d'avoir recours à des lames supplémentaires ; les caractéristiques physiques fluctuant d'un verre à l'autre à cause de leur histoire thermique jamais parfaitement identique.

Le polissage des lames obtenues se fait à l'aide d'une polisseuse LOGITECH (PMA). Il permet d'obtenir des échantillons avec des surfaces planes, parallèles et polies, avec des épaisseurs contrôlées. Pour cela, les lames sont collées sur un socle à l'aide d'une résine puis fixées sur un palmer. Le tout est ensuite déposé sur un plateau tournant en fonte recevant un mélange d'eau et de particules d'alumine de granulométrie décroissante. La première granulométrie de 30 µm sert à dégrossir massivement les lames tout en les planifiant. Le remplacement du plateau tournant en fonte par un plateau en polymère permet d'optimiser le polissage avec des grains de granulométrie de 9 µm puis de 3 µm.

II- Techniques de caractérisations

II- 1- Propriétés thermique et volumique

II- 1- a- Analyse thermique différentielle

Les analyses thermiques sont des méthodes permettant de suivre les échanges thermiques entre un échantillon et le milieu extérieur en fonction de la température. La température de transition vitreuse des verres a été déterminée par cette méthode, à l'aide d'un analyseur DSC, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/ min. La précision de la mesure est de ± 5 °C. Quelques milligrammes de poudre de l'échantillon sont placés dans un creuset en platine tandis qu'un second creuset vide tient lieu de référence.

II- 1- b- Masse volumique

La mesure a été réalisée en se basant sur le principe de la poussée hydrostatique qu'exerce un liquide (diethylphtalate) de densité connue sur un bloc de verre. L'incertitude expérimentale est estimée à $\pm 0,03$ g/cm³.

II- 2- Résolution structurale

II- 2- a- Diffraction X et détermination structurale sur monocristal

La diffraction des rayons X sur monocristaux est utilisée comme principale technique pour vérifier leurs compositions chimiques et déterminer leurs caractéristiques cristallographiques ainsi que leurs arrangements atomiques.

1) i- Choix du cristal

Pour obtenir, sans ambiguïté, un grand nombre de rayons diffractés et mesurer leurs intensités, les monocristaux doivent satisfaire à des critères de dimensions et de forme.

- Monocristallinité : le cristal choisi doit être monocristallin. Pour cela, il doit présenter des contours nets et transmettre uniformément la lumière polarisée d'un microscope polarisant.
- Dimensions du cristal : quand un faisceau de rayons X traverse un cristal, son intensité est atténuée par absorption. Par conséquent, le phénomène d'absorption impose de limiter la taille du cristal. Un cristal suffisamment gros permet d'augmenter l'absorption et d'avoir des taches de réflexion de grande taille, par contre un cristal trop mince ne diffracte pas suffisamment. Pour cela une certaine épaisseur optimale est imposée.

2) ii- collecte des intensités

Pour la collecte des intensités, le cristal est collé sur une baguette spéciale avec une pâte visqueuse. La collecte a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles de type Nonius Kappa CCD utilisant la radiation K_{α} du molybdène ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Après avoir choisi la vitesse de balayage et le domaine angulaire, la mesure des intensités des taches de diffraction peut être effectuée. Ces dernières sont affectées par un certain nombre de facteurs d'atténuation liés à l'angle de diffraction θ et à l'absorption par le cristal du faisceau de rayons X. Des corrections de Lorentz-polarisation et d'absorption ont été appliquées aux données à l'aide du programme SCALEPACK (1).

3) iii- Résolution et affinement d'une structure cristalline sur monocristal

La résolution cristalline consiste à déterminer les positions exactes des atomes. Une hypothèse de la structure est obtenue par la méthode directe (programme SHELXS 97) (2). L'affinement a été traité par le programme SHELXL 97 (3) qui ajuste les carrés des facteurs F_{hkl} par la méthode des moindres carrés. La carte de densité électronique définie comme la transformé de Fourier de $|F_{hkl}|^2$ est calculée à partir des résultats expérimentaux. Il s'agit ensuite d'ajuster les coordonnées atomiques de façon à ce que cet accord soit le maximum possible. Cet ajustement est réalisé par la méthode des moindres carrés, la fonction à minimiser est :

$$\sum w.(k. |Fo| - |Fc|)^2 \text{ (k est un facteur d'échelle) (I)}$$

Le critère d'un "bon affinement" est basé sur la valeur des deux facteurs d'accord R et R_w (facteur de confiance et facteur de confiance pondéré) :

$$R = \frac{\sum (|Fo| - |Fc|)}{\sum |Fo|} \quad \text{(II)}$$

Dans les programmes SHELX, le calcul du facteur de confiance pondéré est basé sur F2 et on le note R_{2w} :

$$R_{2w} = \sqrt{\frac{\sum (w(|Fo|^2 - |Fc|^2))}{\sum (w|Fo|^2)}} \quad \text{(III)}$$

L'agitation thermique anisotrope est donnée par la relation :

$$T = \exp\left[-2\pi\left(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23}\right)\right] \quad \text{(IV)}$$

Et le facteur d'agitation thermique général équivalent par :

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i^j B_{ij}(a_i, a_j) = \frac{8\pi^2}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{12} \cos \gamma + U_{13} \cos \beta + U_{23} \cos \alpha) \quad (\text{V})$$

II- 2- b- Diffraction X sur poudre : Méthode de Reitveld

4) i- Collecte des données

Les diagrammes de diffraction de rayons X expérimentaux ont été enregistrés à température ambiante avec la longueur d'onde du cuivre, à l'aide d'un diffractomètre à poudre automatique PHILIPS PW 3040. L'acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg Brentano. Le faisceau incident est diffracté par un monochromateur en graphite. Les échantillons ont été tassés sur le porte échantillon, et une seconde couche de produit a été tamisée à 20 µm sur le dessus de la poudre afin d'éviter les orientations préférentielles entre microcristallites. Le domaine exploré dans la collecte des données couvre l'intervalle de 5 à 120° avec un pas de 0.02 pendant 30s.

5) ii- Résolution et affinement d'une structure cristalline sur poudre

Le programme FULLPROF (4), qui utilise la méthode Rietveld (5), permet en considérant à la fois les intensités diffractées et le profil du diagramme de poudre, de déterminer les paramètres atomiques, à condition, toutefois, de disposer d'une hypothèse structurale correcte.

La convergence du calcul est atteinte en minimisant $\sum_i w_i ((y_i(\text{calc.}) - y_i(\text{obs.})))^2$ par la méthode des moindres carrés. Dans cette expression :

- w_i est le poids statistique de chaque réflexion, inversement proportionnel au carré de la variance de son intensité observée.
- $y_i(\text{obs.})$ l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$.
- $y_i(\text{calc.})$ l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ à partir de l'expression :

$$y_i(\text{calc.}) = S \sum_k L_k F_k^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_k P_k + y_{iFC}$$

S le facteur d'échelle

L_k le facteur de Lorentz- Polarisation

F_k le facteur de structure

$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ la fonction de profil tenant compte des paramètres instrumentaux et structuraux

A_k la fonction d'asymétrie

P_k la fonction tenant compte de l'orientation préférentielle des cristallites

et y_{iFC} , l'intensité du fond continue (polynôme de degré 5 en θ).

Les paramètres affinés sont essentiellement :

- Les paramètres structuraux, c'est-à-dire les paramètres de la maille, les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique isotrope et anisotrope.
- Les paramètres de profil de raies : η , u , v , w , le paramètre d'asymétrie et les paramètres de fond continu.

La fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire des fonctions gaussiennes G et Lorentzienne L, est utilisée pour rendre compte de la forme des raies, η représente les proportions relatives : $\Omega = \eta L + (1 - \eta)G$

La loi de variation de la largeur à mi hauteur est donnée par la loi de Caglioti :

$H_j^2 = utg^2(\theta_i) + vtg(\theta_i) + w$; u , v et w étant des constantes caractéristiques de l'échantillon et du dispositif.

La qualité de l'affinement est généralement évaluée à partir des facteurs de fiabilité.

Cependant, l'élément prépondérant est l'observation du profil de différence entre le diagramme observé et calculé.

Ces facteurs sont :

- le résidu du diagramme de poudre :
$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(obs.) - y_i(calc.)|}{\sum_i |y_i(obs.)|}$$
- le résidu pondéré du diagramme de poudre :
$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(obs.) - y_i(calc.)]^2}{\sum_i w_i y_i^2(obs.)}}$$
- le résidu de Bragg :
$$R_i = \frac{\sum_i |I_i(obs.) - I_i(calc.)|}{\sum_i I_i(obs.)}$$

On définit aussi :
$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2(obs.)}} \quad \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right) \text{ et } w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

Dans les équations ci-dessus, N est le nombre de points utilisés dans l'affinement, P le nombre de paramètres et C le nombre de contraintes. Le degré de liberté du système est donc bien caractérisé par N-P+C.

II- 3- Spectroscopies Infrarouge et U.V.- Visible.

II- 3- a- Raman et infrarouge

Après interaction entre un matériau et une source de lumière monochromatique intense (laser), une fraction des photons est absorbée ou réfléchi et une fraction beaucoup plus faible est diffusée. Si cette lumière possède la même fréquence que le rayonnement incident, le phénomène de diffusion est élastique : c'est la diffusion Rayleigh. En revanche, une faible part du rayonnement diffusé peut subir une variation de fréquence due à la variation de la polarisation électronique induite par les entités structurales. C'est l'effet Raman proprement dit. *La diffusion Raman* est le reflet des différents modes vibrationnels actifs du réseau soumis aux règles de sélection, établies par la théorie des groupes, régies par les variations du moment dipolaire.

Les spectres micro Raman ont été enregistrés, à température ambiante, en utilisant un instrument micro-Raman type Labram confocal de Jobin-Yvon (résolution 4 cm^{-1}). Le système est composé d'un filtre holographique qui rejette la diffusion Rayleigh, équipé par des objectifs 10×, 50× et 100× permettant une résolution spatiale de moins de $2 \mu\text{m}$ et un détecteur CCD. La source utilisée pour l'excitation est un laser à argon avec une énergie de 10mW à 514.5 nm.

La spectroscopie infra rouge, contrairement à la diffusion Raman mais complémentaire, s'appuie sur les variations du moment dipolaire électrique par les modes de vibrations caractéristiques des entités formant la matière. Elle offre un accès direct à une information moléculaire, les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de liaisons entre noyaux atomiques. Comme la diffusion Raman, l'absorption IR d'entités isolées ou de réseaux périodiques est soumise aux règles de sélection, établies par la théorie des groupes, mais régies par les variations du moment dipolaire.

Les spectres infrarouges d'un mélange de KBr et de la poudre à analyser (3% massique) ont été enregistrés selon la technique de la réflexion diffuse en utilisant un spectromètre de type Bruker JFS Equinox 55FTIR spectrometer (signal obtenu après 30 balayages avec une résolution de 4 cm^{-1}) dans un intervalle de fréquence entre 400 et 1500 cm^{-1} .

II- 3- b- Transmission et réflexion diffuse

Les spectres de transmissions ou de réflexion diffuse des matériaux vitreux ont été enregistrés à 300 K sur un spectrophotomètre à double faisceaux Varian Cary 5E (figure II.2).

Les échantillons se présentaient soit sous la forme de lames de quelques mm d'épaisseur dont les faces avaient été soigneusement polies soit sous la forme de poudre bien broyée.

Les spectres de transmission sont enregistrés en densité optique en fonction de la longueur d'onde. Cette grandeur, sans dimension, dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Pour obtenir des résultats comparables, la conversion en coefficient d'absorption $k(\lambda)$ est nécessaire. Elle s'effectue à partir de la loi de Beer-Lambert qui donne l'intensité transmise I d'un faisceau lumineux de longueur d'onde λ après la traversée d'un milieu absorbant d'épaisseur l :

$$I(\lambda) = I_0 10^{-DO(\lambda)} = I_0 \exp(-k(\lambda)l)$$

Où I_0 représente l'intensité du faisceau lumineux incident.

Le coefficient d'absorption s'exprime habituellement en cm^{-1} :

$$k(\lambda) = \frac{\ln 10}{l} \times DO(\lambda)$$

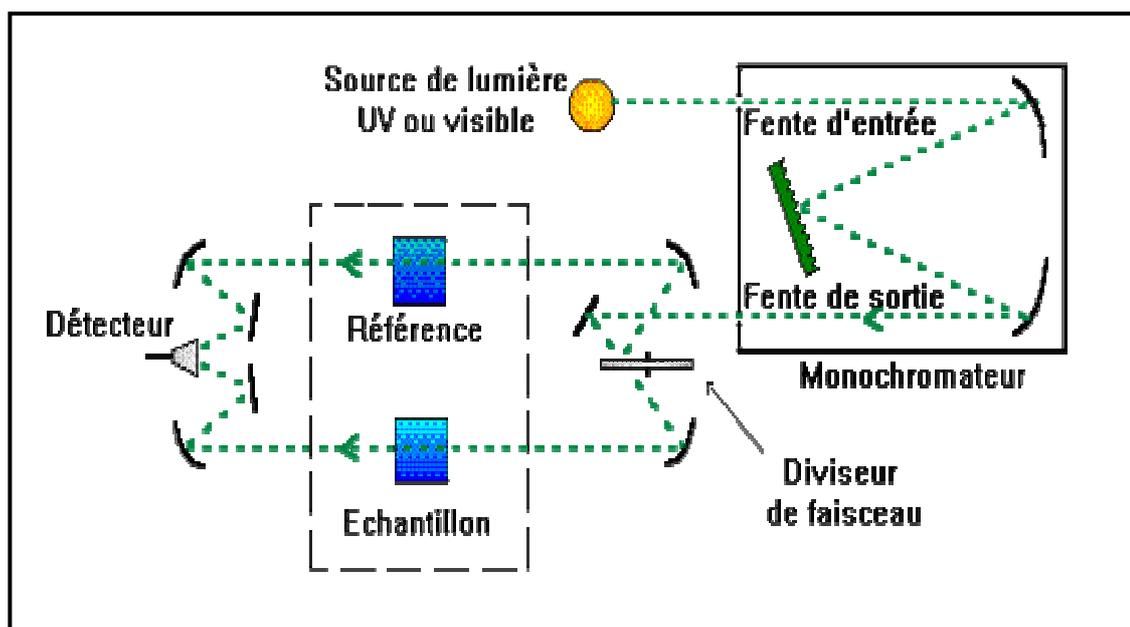


Figure II.2 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre U.V. visible.

II- 3- c- Photoluminescence

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés entre 4,2K et 300K sur un spectrofluorimètre SPEX FL212 (figure 11.3) équipé d'un cryostat à circulation d'hélium (S.M.C.). La source d'excitation est une lampe au xénon de 450 W qui permet une excitation en continu de 200 nm à 1000 nm. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont sélectionnées grâce à des doubles monochromateurs de distance focale 22 cm dont le montage

est de type CZERNY-TURNER. Le signal d'émission est détecté par un photomultiplicateur HAMAMATSU R298 refroidi par effet PELTIER. Les spectres d'émission sont systématiquement corrigés du profil de réponse de l'ensemble du système de détection grâce à un fichier de correction fourni par le constructeur. Les spectres d'excitation sont corrigés du profil d'émission de la lampe grâce à un système de détection de l'intensité d'excitation (Rhodamine + P.M. de référence) situé en sortie de monochromateur d'excitation.

Le cryostat est équipé de deux sondes de température (Pt et C) ainsi que d'un régulateur RPG 3000 qui permet une régulation au degré près.

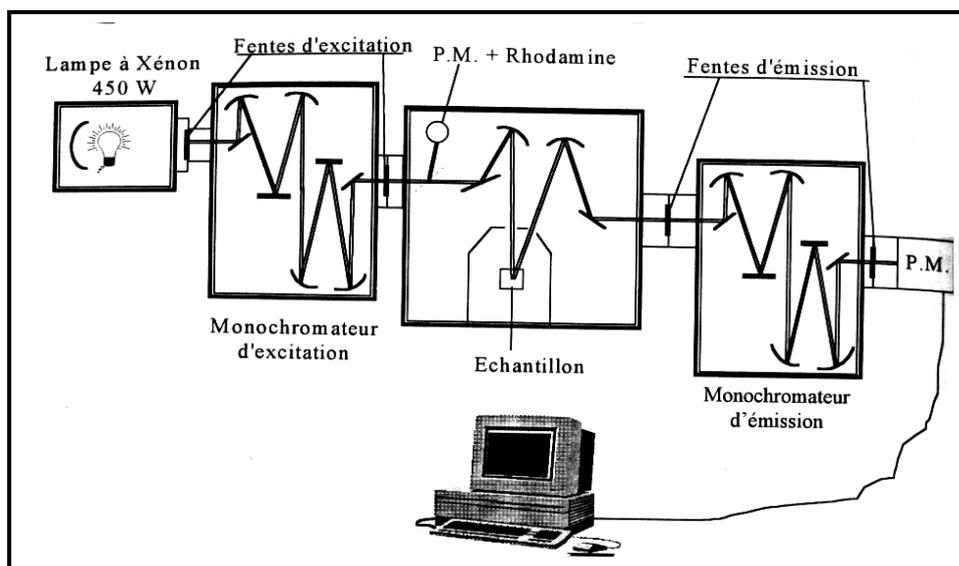


Figure II.3 : Schéma du dispositif expérimental du spectrofluorimètre pour l'obtention des spectres d'excitation et d'émission de photoluminescence.

II- 3- d- Déclin de fluorescence

Les mesures de durées de vie ont été effectuées au LPCML à Lyon. La source d'excitation pour les mesures de déclin de luminescence et pour l'enregistrement des spectres d'émission résolus dans le temps est un laser YAG : Nd³⁺ (QUANTEL). Le faisceau de longueur d'onde 1 064 nm, pulsé à 10 Hz, est doublé en fréquence (532 nm). Il peut alors pomper le colorant (Rhodamine β) d'un laser accordable dans la gamme de longueurs d'ondes de 540 à 780 nm. Le faisceau émis par le laser accordable est ensuite doublé en fréquence pour être utilisé comme tel ou être mélangé avec le faisceau fondamental (1 064 nm). Ce dispositif permet d'obtenir une source pulsée d'excitation monochromatique jusqu'à des longueurs d'onde de 230 nm.

La longueur d'onde d'émission est sélectionnée par un monochromateur HILGER et WATTS de 1 m de focale. L'intensité de l'émission est ensuite mesurée à l'aide d'un P.M. HAMAMATSU type R1477. Les déclinés de fluorescence sont enregistrés par un analyseur multicanal STANFORD INSTRUMENT type SR430 dont la résolution maximale est de 5 ns/canal

II- 3- e- Irradiation laser

L'irradiation a été réalisée par Laser YAG triplé de longueur d'onde 355 nm. Le taux de répétition est de 10 Hz (10 impulsions / seconde), il est également possible de fonctionner au coup par coup. A la sortie du laser, l'énergie développée par une impulsion est d'environ 80 mJ. Il est possible de réduire cette énergie par un jeu de miroirs. En sortie de montage, l'énergie moyenne d'une impulsion est alors de 85 μ J. Pour obtenir une irradiation de quelques impulsions seulement, il est nécessaire de fonctionner au coup par coup. L'utilisation du régime à 10 Hz servira pour fournir un grand nombre d'impulsions lumineuses.

II- 4- Spectroscopies de résonance magnétique

II- 4- a- Résonance magnétique nucléaire (RMN) du phosphore 31 (³¹P)

La RMN du ³¹P permet d'obtenir une corrélation entre le déplacement chimique isotrope et la symétrie de densité électronique, directement dépendante de la localisation des l'électrons π autour du noyau du ³¹P . C'est pourquoi la RMN est une technique de choix pour caractériser la structure du réseau phosphore.

Les spectres RMN-MAS du ³¹P ont été enregistrés sur spectromètre Bruker ASX100 ; la fréquence de résonance est de 40,53 Mhz avec H₃PO₄ à 85 % comme solution de référence. La rotation à l'angle magique (MAS) est effectuée avec une vitesse de 5 Hz. Le signal est enregistré à une impulsion radiofréquence de 3 μ s. Un délai de 60 secondes entre les acquisitions est suffisant pour éviter la saturation du signal

II- 4- b- Résonance paramagnétique électronique (RPE)

L'interaction du champ magnétique H avec le spin électronique est décrite par l'hamiltonien Zeeman et conduit à la levée de dégénérescence des niveaux de spin électronique. La RPE consiste à induire des transitions entre ces niveaux sous l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν appropriée définie par la relation :

$$h\nu = g_e \beta_e H , \text{ avec } H \text{ le champ appliqué et } \nu \text{ la fréquence d'irradiation.}$$

Les spectres RPE ont été mesurés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre de type Bruker EMX (8/12) travaillant en bande X ($\nu \sim 9,45$ GHz). Le champ magnétique H appliqué varie entre 0 et 10000 G (Gauss). Quelques mg d'échantillon sous forme de poudre dans un tube quartz ont été nécessaires pour l'étude.

II- 5- Microscopie Electronique par Transmission (TEM)

L'échantillon à analyser est introduit dans une résine et coupé en utilisant un couteau en diamant pour obtenir une section microtomique, puis déposé sur une grille en cuivre préalablement carbonée. L'observation directe des particules d'argent a été effectuée par un microscope à transmission haute résolution Philips CM 120 ayant une résolution de 3,4 Å. Les clichés de diffraction électronique ont été indexés à partir des fiches 87-0598 et 87-0720 ICCD correspondant respectivement à de l'argent dans une maille hexagonale et cubique face centrée.

Références bibliographiques du chapitre II

1. Z. Otwinowski, W. Minor, in: C.W. Carter, R.M. Sweet (Eds.), *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography*, vol. 276, Academic Press, London, 1997, pp. 307–326.
2. G.M. Sheldrick, SHELS97, A program for Crystal Structure refinement, University of Goettingen, Germany, 1997.
3. G.M. Sheldrick, SHELXL97, A program for Crystal Structure refinement, University of Goettingen, Germany, 1997.
4. J. Rodriguez- Carvajal, Powder Diffraction Satellite Meeting of the XVth Congress of UCr, Toulouse (1999) Abstract 127.
5. H. M. Reitveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1965) 65.

**Chapitre III : Etudes cristallographique et optique des
polyphosphates cristallisés**

Partie A : Etude cristallographique et optiques des phosphates

$\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$

I- Etude cristallographique

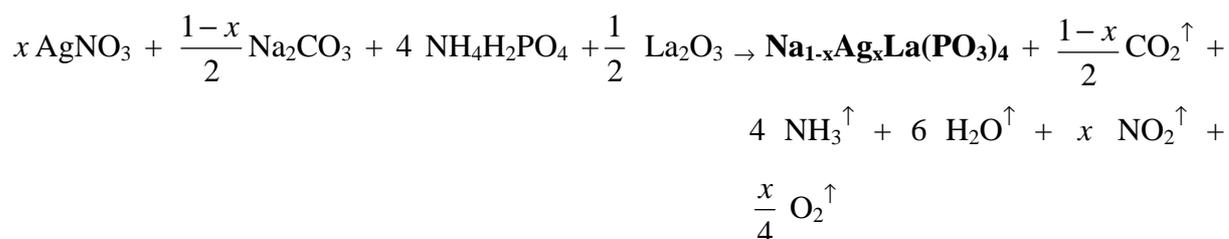
Etant donné la richesse et la diversité que présentent les phosphates cristallisés : oxyphosphates, monophosphates et phosphates condensés, la préparation des polyphosphates qui font partie des phosphates condensés, s'est avéré une tâche délicate. Nous présentons en premier lieu les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre pour obtenir une phase pure.

Remarque : nous avons jugé plus compréhensible de mettre les paragraphes de caractérisation structurale des phases obtenues après chaque mode de préparation utilisé. Le but est de permettre au lecteur de découvrir le chemin suivi pour l'obtention des polyphosphates purs.

I- 1- Etude sur la poudre polycristalline

I- 1- a- Préparation de la poudre polycristalline

Les polyphosphates de la solution solide $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ont été préparés par réaction en phase solide, à partir des proportions stœchiométriques des réactifs, selon le schéma réactionnel suivant :



Les produits de départ La_2O_3 et Na_2CO_3 doivent être totalement déshydratés et traités respectivement à 1200°C pendant une nuit et à 350°C pendant une heure. Les poudres ainsi préparées ont été conservées en dessiccateur. Les réactifs utilisés et leurs désignations commerciales sont présentés dans le tableau III.A1.

Le mélange réactionnel est longuement broyé, puis chauffé à des températures allant de l'ambiante jusqu'à 400°C . Des paliers de 12 heures sont nécessaires aux températures de 160, 200 et 400°C afin d'achever les réactions de décompositions intermédiaires. Un broyage est ensuite effectué avant un dernier traitement thermique à 750°C pendant une semaine. Les produits obtenus sont bien cristallisés et de couleur blanche.

Tableau III.A1 : Les produits de départ et leur désignation commerciale.

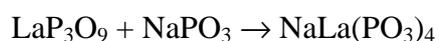
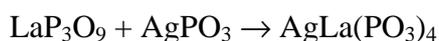
Produits	Désignation commerciale
AgNO_3	CERAC 99,9+%
Na_2CO_3	CERAC 99+%
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	MERCK 98%
La_2O_3	CERAC 99,99%

I- 1- b- Indexation

Des tentatives d'indexation des diffractogrammes des poudres de la solution solide $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ont été réalisées par isotypie avec le composé $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$ (1). Des raies supplémentaires relatives aux phases mères $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ sont observées sur le diffractogramme de rayons X (figure III.A1). Ces raies de faibles intensités, présentes dans tout le domaine de la solution solide, ne s'indexent pas dans la symétrie monoclinique et le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$, caractéristiques cristallographiques du composé $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$.

Deux possibilités se présentaient pour expliquer la nature de ces raies supplémentaires :

i) ces raies peuvent être considérées comme des impuretés. En effet, l'examen de leurs distances réticulaires d_{hkl} montre qu'elles pourraient être attribuables aux composés LaPO_4 et LaP_3O_9 pouvant participer à la formation des deux phases mères de la solution solide selon les réactions suivantes :



Celà implique que des traces de phosphates de sodium (NaPO_3) et/ou d'argent (AgPO_3) doivent être présentes puisque la synthèse de $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ se fait dans les conditions stœchiométriques. Cependant, il est difficile de les identifier parmi le nombre important de raies observées sur le diffractogramme de rayons X de $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ où elles peuvent être masquées.

ii) ces raies sont supposées appartenir aux composés $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ mais avec un groupe d'espace et une symétrie différents de ce qui a été proposé au départ et dans lesquelles toutes les raies peuvent s'indexer.

Pour trancher entre ces deux hypothèses, nous avons entrepris, dans une première étape, la résolution et l'affinement de la structure cristalline de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ sur poudre.

I- 1- c- Affinement structural de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ sur poudre

Dans une première analyse et retenant comme l'hypothèse structurale celle de la phase $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$, d'autres modèles structuraux appropriés aux polyphosphates de sodium ont été testés. Ces tentatives sont restées sans succès.

Toutefois, l'affinement de l'ensemble des paramètres montre une convergence non satisfaisante et conduit aux facteurs de reliabilité $R_B = 10,54\%$; $R_p = 20,3\%$ et $R_{wp} = 21,5\%$.

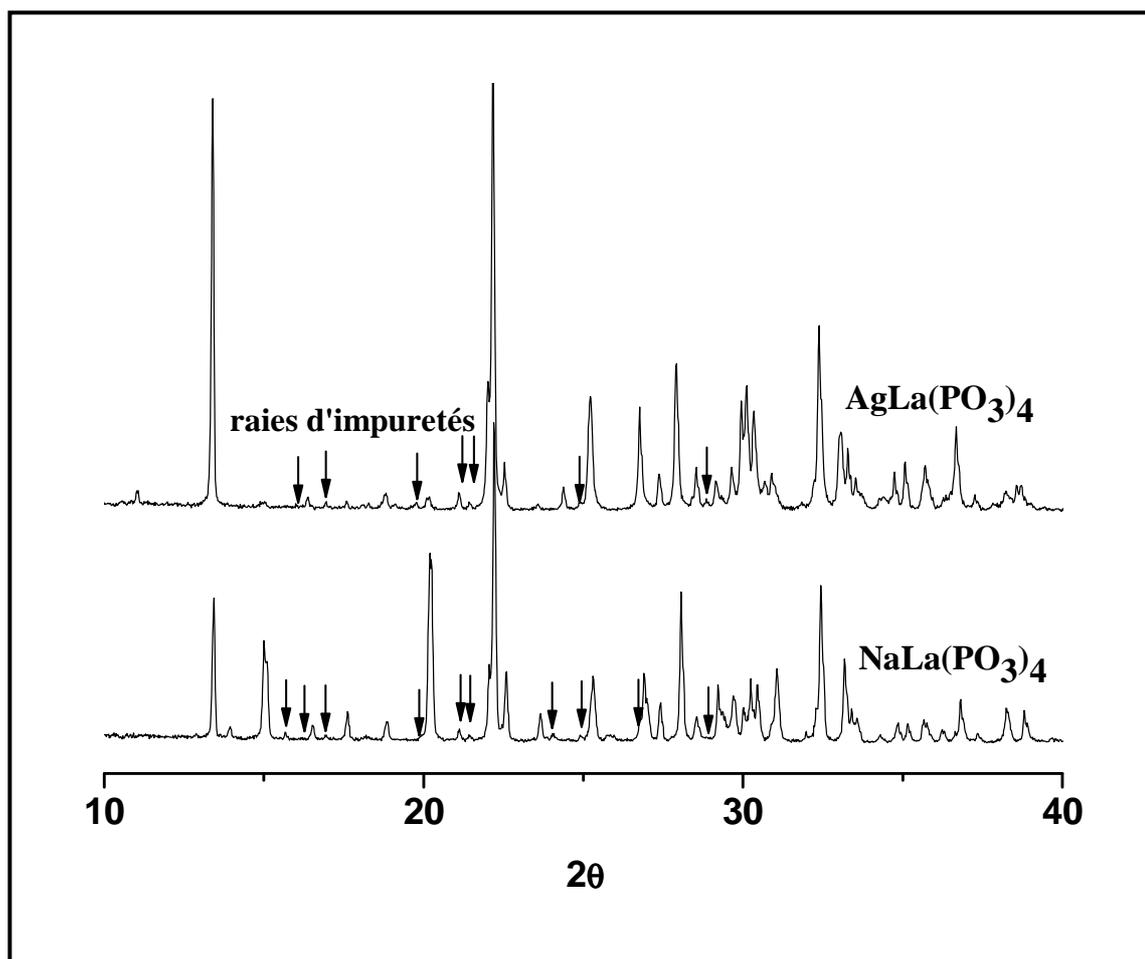


Figure III.A1 :

Diffractionogrammes de rayons X des phosphates $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ synthétisés.

Les conditions d'affinement de la structure cristalline du composé $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ sont regroupées dans le tableau III.A2.

Tableau III.A2 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'acquisition et d'affinement sur poudre de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ synthétisé.

Données cristallographiques	
Composé	$\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$
Symétrie	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Z	4
Paramètres cristallins	$a = 7.254 (2) \text{ \AA} ; b = 13.184 (3) \text{ \AA} ;$ $c = 10.065 (3) \text{ \AA} ;$ $\alpha = 90^\circ ; \beta = 90.39(2)^\circ ; \gamma = 90^\circ$
Volume	$962.6 (4) \text{ \AA}^3$
Conditions d'acquisition des données	
Radiation	$\text{CuK}\alpha (1,5418 \text{ \AA})$
Domaine angulaire	$5^\circ < 2\theta < 120^\circ$
Pas de comptage	$0,017^\circ$
Temps de comptage	30s
Conditions d'affinement	
Programme d'affinement	FULLPROF ()
Nombre de réflexion	1530
Nombre de paramètres affinés	90
Bruit de fond	Polynomial
Fonction de profil	Pseudo- Voigt $\eta = 0.25 (1)$
Paramètres de profil	$U = 0,01004 (9) ; V = -0,00152(72) ;$ $W = 0,00403(13)$
Facteur d'échelle	$0,201 \cdot 10^{-3} (1)$
Facteur de fiabilité	
R_F	7,87
R_B	10,54
R_p	20,3
R_{wp}	21,5
R_{exp}	8,11
χ^2	7,03

La figure III.A2 montre les diffractogrammes de rayons X expérimental et calculé ainsi que leur différence. Des raies supplémentaires de très faibles intensités (inférieure à 4% de la raie 100) sont clairement observées après avoir effectué un zoom sur une partie de diffractogramme (figure III.A3).

Les raies qui ne sont pas prises en compte dans le premier modèle, sont en revanche interprétées dans un modèle étendu composé par un mélange de trois phases qui sont $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$, LaPO_4 et LaP_3O_9 . L'affinement de l'ensemble des paramètres de ses phases démontre une nette amélioration mais reste toujours non satisfaisante.

Afin d'accéder et de façon définitive à la structure de ces deux phases mères $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$, nous avons tenté de synthétiser des monocristaux, dans les conditions stœchiométriques, dans un premier temps et par flux, dans un deuxième temps.

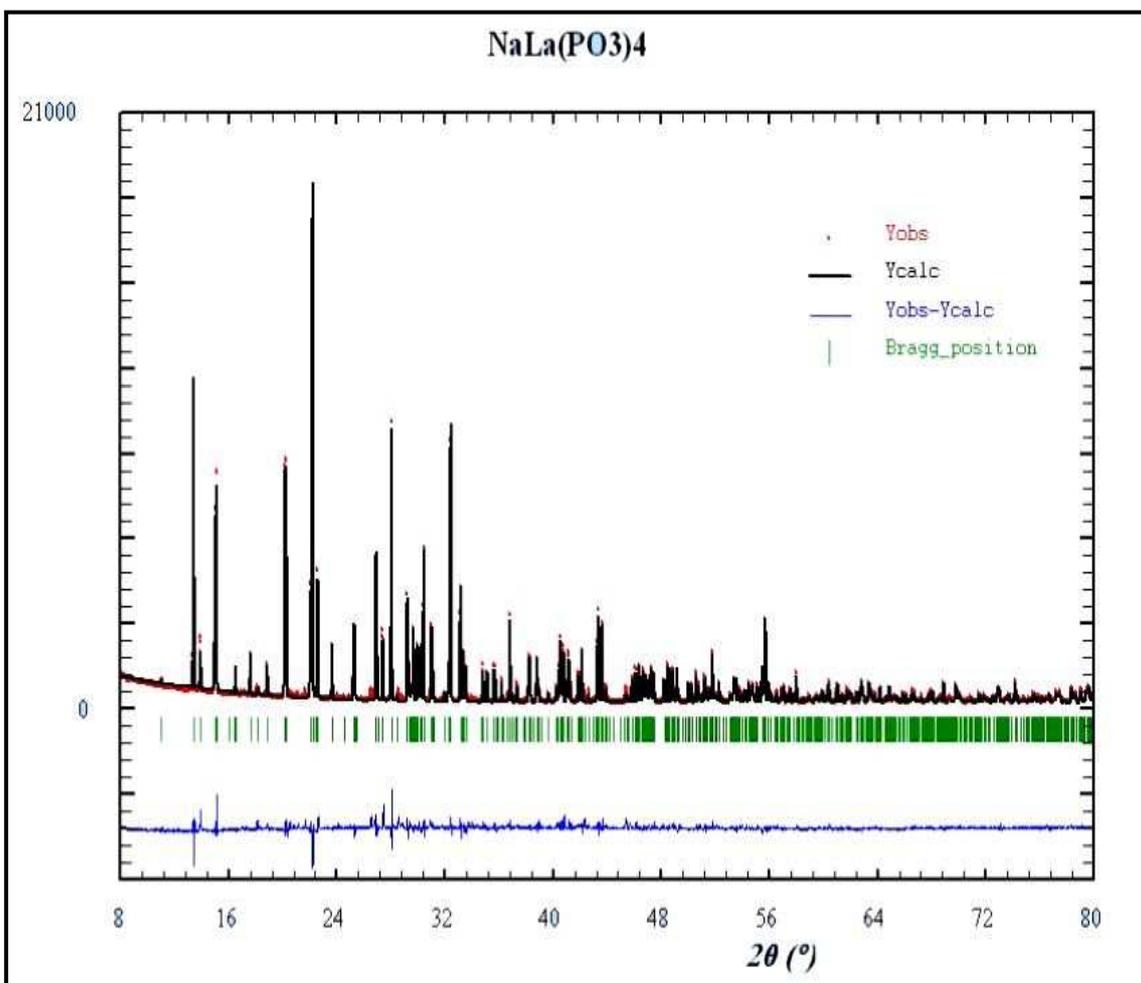


Figure III.A2 : Diffractogrammes de rayons X observé (...) et calculé (—) ainsi que leur différence pour le polyphosphate $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

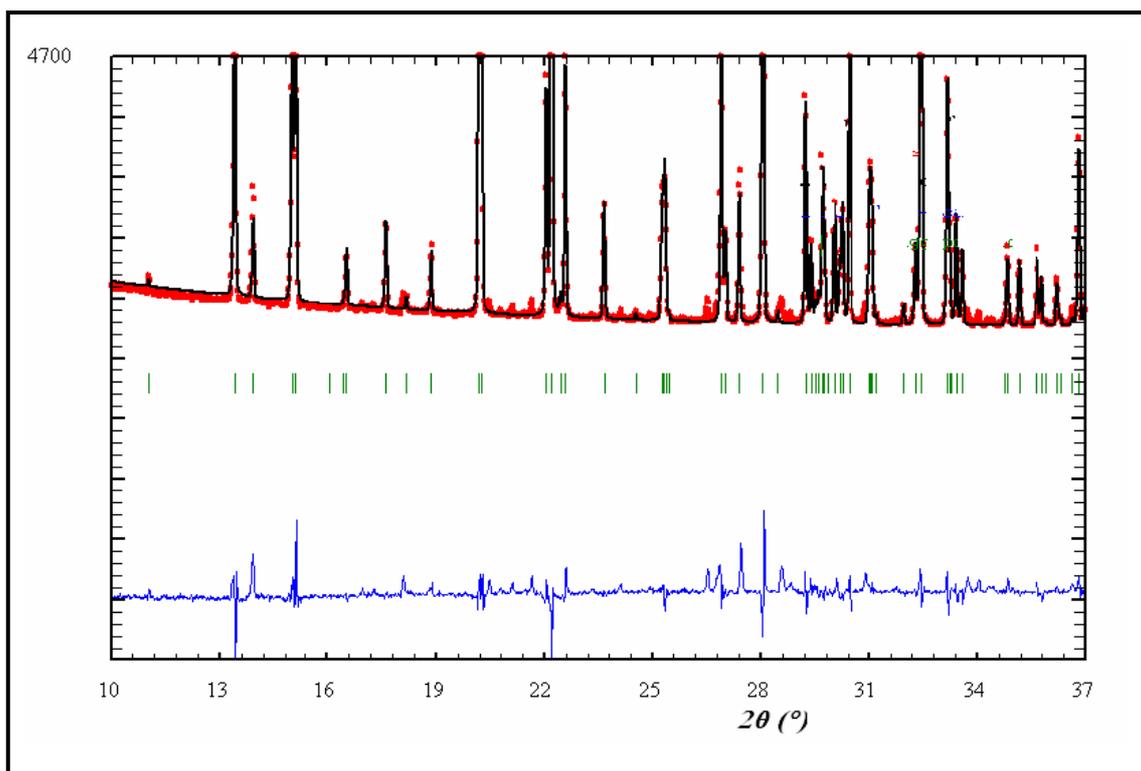


Figure III.A3 : Zoom sur les diffractogrammes de rayons X observé (...) et calculé (—) ainsi que leur différence pour le polyphosphate $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

I- 2- Croissance cristalline dans les conditions stœchiométriques

I- 2- a- Préparation

Les diagrammes de phases des systèmes $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ - NaPO_3 et $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ - AgPO_3 ont été établis par Ben Hassen et al (2, 3). Il est important de signaler que les dépouillements du diffractogramme de poudre des deux composés définis donnés par ces auteurs sont différents de nos résultats et que leur étude structurale était incomplète.

Les premiers essais de croissance cristalline de la phase $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ ont été préparés à partir d'un mélange contenant des proportions stœchiométriques de Na_2O , La_2O_3 et P_2O_5 , c'est-à-dire la composition 16,6 /16,6 / 66,6 du diagramme ternaire Na_2O - La_2O_3 - P_2O_5 (figure III.A4). Les monocristaux ont été obtenus par une cristallisation spontanée lors d'un refroidissement lent. Le cycle thermique comprend i) une montée en température jusqu'à la fusion complète des réactifs, contenus dans un creuset en platine, ii) maintien du mélange à 1000°C pendant 15h, iii) suivi par deux refroidissements successifs lent et programmé ($2,5^\circ\text{C/h}$) jusqu'à 750°C puis rapide (50°C/h) jusqu'à la température ambiante. Par lavage avec une solution d'acide chlorhydrique diluée (1 mol. l^{-1}), des cristaux sous forme de

bâtonnets sont séparés des résidus solides. Les cristaux développés de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ ont des tailles allant jusqu'à $200 \times 60 \times 10 \mu\text{m}^3$ (figure III.A5).

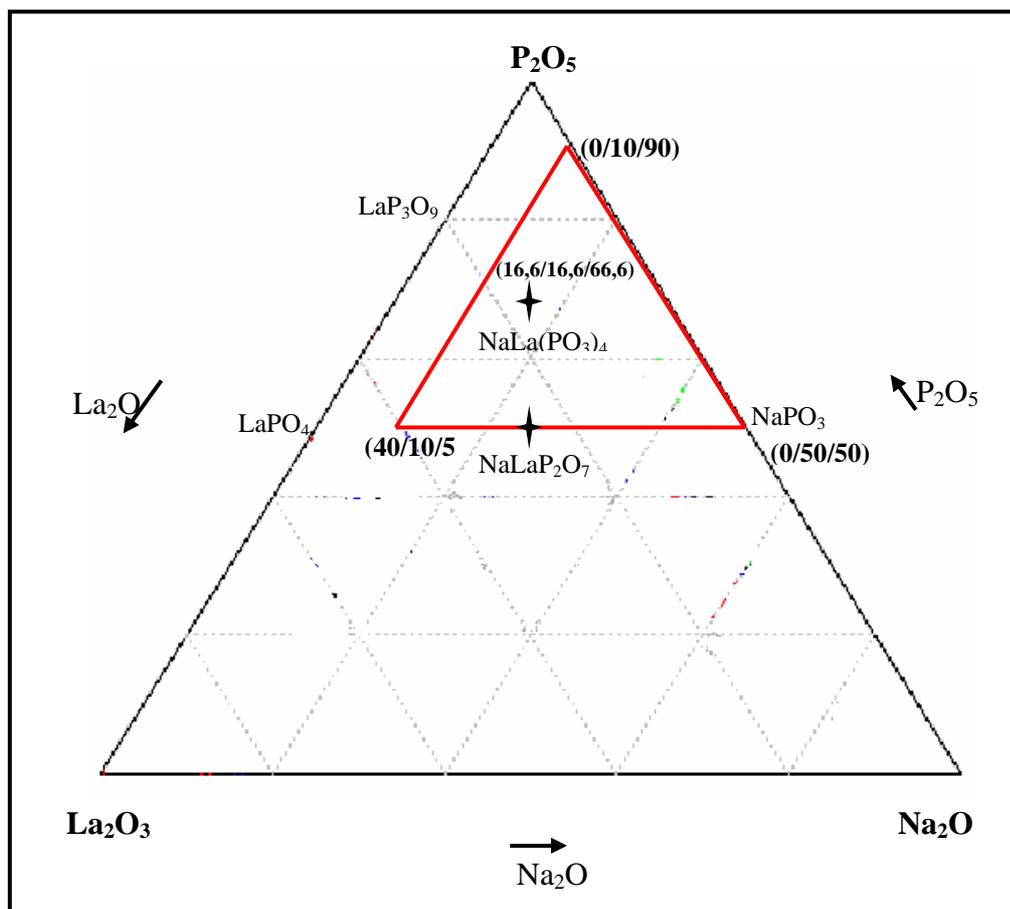


Figure III.A4 : Diagramme ternaire $\text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ avec la position de la composition de synthèse du monocristal $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

La croissance cristalline de la phase $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$, en utilisant le nitrate d'argent comme produit de départ au lieu du carbonate de sodium.

I- 2- b- Détermination structurale

Le diffractogramme de rayons X des cristaux broyés indique à la fois la présence de la phase $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$, majoritaire, et celle d'impuretés déjà détectées lors de la préparation de la poudre polycristalline.

L'étude structurale des métaphosphates de formule $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ a été entreprise sur monocristal. Les intensités mesurées ont été préalablement corrigées des effets d'absorption à l'aide du programme SCALEPACK (4). L'affinement des paramètres

atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes a été réalisé au moyen du programme SHELXL (5).

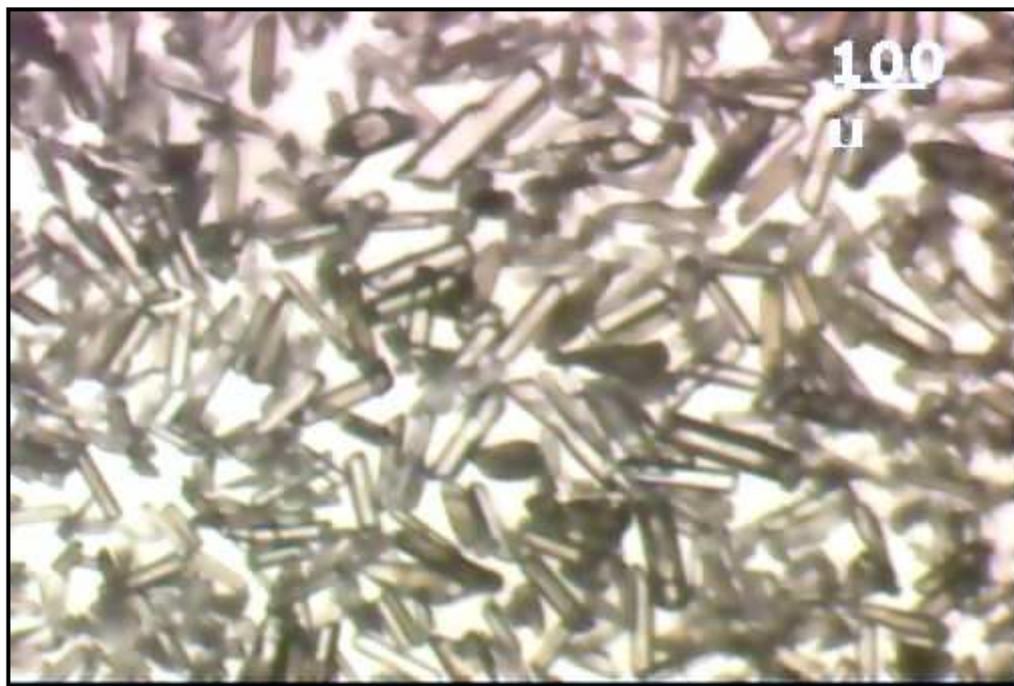


Figure III.A5 : Photographie des cristaux $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ récupérés.

Pour les deux phases $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ étudiées, les conditions expérimentales utilisées pour la collecte des données et les résultats des affinements sont regroupés respectivement dans les tableaux A.III3 et A.III4. Les deux composés cristallisent dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/n$. Le composé phosphate d'argent présente des facteurs de désaccords (R , wR) élevés par rapport à ceux du phosphate de sodium. Cette différence peut s'expliquer par la médiocre qualité du cristal dans le cas du composé à argent (mosaicity égal à 1,74).

Dans les tableaux A.III5 et A.III6, nous avons rassemblé respectivement les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique équivalents ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotropes des monocristaux $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$. Les facteurs d'agitation thermique anisotrope des monocristaux au sodium et à l'argent sont présentés dans la partie annexe, respectivement dans les tableaux 1 et 2.

Tableau III.A3 : Données radiocristallographiques et conditions de collecte des données et affinement de la structure $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

Données cristallographiques	
Formule	$\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$
Masse molaire	477,78 g mol ⁻¹
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Paramètres cristallins	$a = 7,255(2) \text{ \AA} ; b = 13,186(3) \text{ \AA} ;$ $c = 10,067(3) \text{ \AA} ;$ $\alpha = 90^\circ ; \beta = 90,40(2)^\circ ; \gamma = 90^\circ$
Volume	963,0(4) \AA^3
Z	4
Densité calculée	3,295 Mg/m ³
Température	293(2) K
Coefficient d'absorption	5,211 mm ⁻¹
F(000)	896
Dimension du cristal	0,12 x 0,03 x 0,025 mm ³
Couleur	Incolore
Collection des données	
Radiation	Monochromateur
$\text{MoK}\alpha$ (0,71073 \AA)	graphite
Diffractomètre : Enraf-Nonius	Kappa CCD
Mosaicity (deg)	0,54
Coefficient d'absorption	5,211 (mm ⁻¹)
Domaine theta	2,55 to 26,37°.
Limite sur h, k et l	-9<=h<=9, -16<=k<=16, -12<=l<=12
Nombre de réflexions [$I > 2\sigma(I)$]	7686
Nombre de réflexions indépendantes	1976
Affinement	
Méthode d'affinement	Moindre carré sur F^2 – (matrice complète)
Data / contraintes / paramètres	1976 / 0 / 163
Correction d'absorption	Multi scan
$\alpha ; \beta$	0,042 ; 0,508
Coefficient d'extinction	0,0057(3)
S (indice de qualité sur les ΔF^2)	1,330
Facteurs de désaccord [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,02 ; wR_2 = 0,051$
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$	1,32 (La1) ; -0,4 (O9)

Tableau III.A4 : Données radiocristallographiques, conditions de collecte des données et affinement de la structure $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$.

Données cristallographiques	
Formule	$\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$
Masse molaire	562,66 g mol ⁻¹
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Paramètres cristallins	$a = 7,3001(5) \text{ \AA} ; b = 13,2115(9) \text{ \AA} ;$ $c = 10,0795 \text{ \AA} ;$ $\alpha = 90^\circ ; \beta = 90,47(4)^\circ ; \gamma = 90^\circ$
Volume	972,09(12) \AA^3
Z	4
Densité calculée	3,845 mg/m ³
Température	293(2) K
Coefficient d'absorption	7,073 mm ⁻¹
F(000)	1040
Dimension du cristal	0,025 x 0,025 x 0,040 mm ³
Couleur	Incolore
Collection des données	
Radiation	MoK α (0,71073 \AA)
Monochromateur	graphite
Diffractomètre : Enraf-Nonius	Kappa CCD
Mosaicity (deg)	1,74
Coefficient d'absorption	7,073 (mm ⁻¹)
Domaine theta	2,54 à 26,36°.
Limite sur h, k et l	-9<h<9, -16<k<16, -12<l<12
Nombre de réflexions [$I > 2\sigma(I)$]	4956
Nombre de réflexions indépendantes	1527
Affinement	
Méthode d'affinement	Moindre carré sur F^2 – (matrice complète)
Data / contraintes / paramètres	1527 / 0 / 163
Correction d'absorption	Multi scan
$\alpha ; \beta$	0,074 ; 2,971
Coefficient d'extinction	0,0056(7)
S (indice de qualité sur les ΔF^2)	1,274
Facteurs de désaccord [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,055 ; wR_2 = 0,137$
$\Delta\rho_{\max}$ et $\Delta\rho_{\min}$	2,65; -1,96 (La1)

Tableau III.A5 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope et sites dans la structure $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

	site	x	y	Z	U(eq)
La(1)	4e	0,51371(3)	0,21650(1)	0,97570(2)	0,0078(1)
Na(1)	4e	0,5002(3)	0,27953(16)	0,5678(2)	0,0236(7)
P(1)	4e	0,27150(16)	0,08863(9)	0,69395(12)	0,0087(3)
P(2)	4e	0,35709(16)	-0,12724(9)	0,69277(11)	0,0079(3)
P(3)	4e	0,75186(16)	-0,09818(9)	0,75661(12)	0,0079(3)
P(4)	4e	0,88372(16)	0,11438(9)	0,76447(12)	0,0082(3)
O(1)	4e	0,2418(4)	0,1587(2)	0,5808(3)	0,0131(10)
O(2)	4e	0,4303(4)	0,1084(3)	0,7838(3)	0,0166(10)
O(3)	4e	0,0933(4)	0,0795(3)	0,7849(3)	0,0129(10)
O(4)	4e	0,2849(4)	-0,0225(2)	0,6316(3)	0,0114(9)
O(5)	4e	0,2909(5)	-0,2091(2)	0,6029(3)	0,0122(10)
O(6)	4e	0,3166(5)	-0,1331(2)	0,8369(3)	0,0123(10)
O(7)	4e	0,5742(4)	-0,1207(2)	0,6689(3)	0,0109(9)
O(8)	4e	0,7156(5)	-0,1045(2)	0,9024(3)	0,0127(10)
O(9)	4e	0,9045(4)	-0,1630(3)	0,7072(3)	0,0132(10)
O(10)	4e	0,7883(5)	0,0146(2)	0,7103(3)	0,0129(9)
O(11)	4e	0,8684(4)	0,1897(3)	0,6564(3)	0,0130(10)
O(12)	4e	0,8147(4)	0,1431(3)	0,8977(3)	0,0127(9)

Tableau III.A6 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope et sites dans la structure $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$

	site	x	y	Z	U(eq)
La(1)	4e	0,51324(9)	0,21545(5)	0,97618(7)	0,0173(2)
Ag(1)	4e	0,50133(15)	0,27684(8)	0,56809(12)	0,0331(4)
P(1)	4e	0,2668(4)	0,0880(2)	0,6960(3)	0,0175(9)
P(2)	4e	0,3557(4)	-0,1265(2)	0,6931(3)	0,0175(9)
P(3)	4e	0,7472(4)	-0,0973(2)	0,7537(3)	0,0171(9)
P(4)	4e	0,8809(4)	0,1138(2)	0,7626(3)	0,0168(9)
O(1)	4e	0,2353(11)	0,1569(6)	0,5824(9)	0,023(3)
O(2)	4e	0,4225(11)	0,1069(6)	0,7858(9)	0,021(3)
O(3)	4e	0,0879(11)	0,0785(6)	0,7847(8)	0,019(3)
O(4)	4e	0,2814(11)	-0,0233(6)	0,6316(8)	0,017(2)
O(5)	4e	0,2870(11)	-0,2087(6)	0,6053(9)	0,021(3)
O(6)	4e	0,3205(12)	-0,1317(6)	0,8359(9)	0,023(3)
O(7)	4e	0,5689(11)	-0,1201(6)	0,6659(8)	0,019(3)
O(8)	4e	0,7092(12)	-0,1023(6)	0,8967(9)	0,023(3)
O(9)	4e	0,8972(12)	-0,1619(6)	0,7046(9)	0,023(3)
O(10)	4e	0,7864(12)	0,0149(6)	0,7051(9)	0,021(3)
O(11)	4e	0,8687(12)	0,1900(6)	0,6556(9)	0,022(3)
O(12)	4e	0,8084(12)	0,1402(6)	0,8956(9)	0,022(3)

I- 2- c- Description des structures

La projection de la structure sur le plan ab montre que l'unité structurale de base des deux phases $\text{Na}(\text{Ag})\text{La}(\text{PO}_3)_4$ est composée de deux chaînes phosphates. Chacune d'elles est formée par des tétraèdres PO_4 partageant des sommets avec une formule de $(\text{PO}_3)_n^-$ (figure III.A6). Les chaînes $(\text{PO}_3)_n^-$ (deux par maille) se développent selon la direction a donnant ainsi une forme zigzag. Ces chaînes phosphatées sont jointes entre elles par des chaînes parallèles de polyèdres de lanthane et de sodium (argent) formant un réseau tridimensionnel. Cet empilement engendre des tunnels vides perpendiculaires au plan bc (figure III.A7).

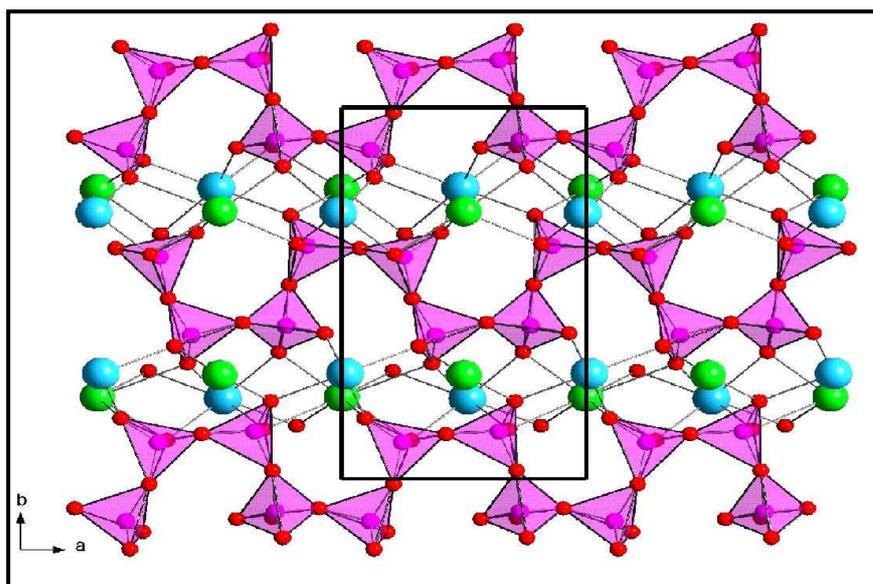


Figure III.A6 : Projection de la structure $\text{Na}(\text{Ag})\text{La}(\text{PO}_3)_4$ sur le plan ab (Ag^+ , Na^+ : vert, La^{3+} : bleu).

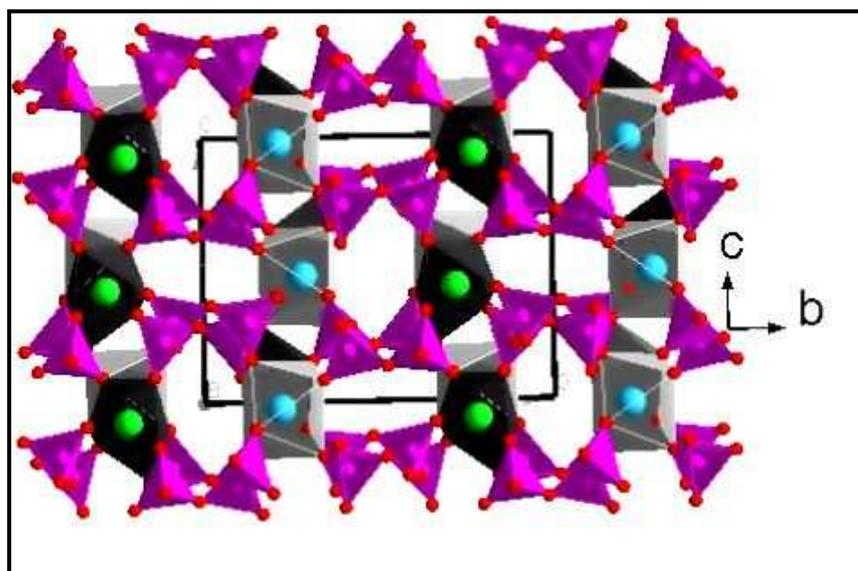


Figure III.A7 : Projection sur le plan bc de la structure $\text{Na}(\text{Ag})\text{La}(\text{PO}_3)_4$. Présence des tunnels parallèles à la direction a .

i- Le groupement phosphate

Le groupement $(\text{PO}_3)^-$ est l'unité de base dans tous les polyphosphates. L'unité asymétrique des deux structures $\text{Na}(\text{Ag})\text{La}(\text{PO}_3)_4$ contient quatre groupes cristallographiques indépendants $(\text{PO}_3)^-$. Tous les groupements phosphate se composent d'un atome de phosphore, lié par quatre atomes d'oxygène, formant un tétraèdre. Chaque tétraèdre de phosphore est relié par deux sommets communs, en position cis, à d'autres tétraèdres de phosphore formant une chaîne tordue de formule générale $(\text{PO}_3)_n$ se développant selon la direction a (figure III.A8).

Dans un tétraèdre $[\text{PO}_4]$, les distances interatomiques entre un ion phosphore et un ion oxygène non pontant varient de 1,477 à 1,494 Å pour $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$, de 1,466 à 1,487 Å pour $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$. Les distances P-O entre un phosphore et un oxygène pontant le long des chaînes s'étendent de 1,581 à 1,59 Å et de 1,585 à 1,611 Å respectivement pour les cristaux de sodium et d'argent. Les distances interatomiques P-O dans les deux composés, sont présentées en détail sur les tableaux III.A7 et III.A8.

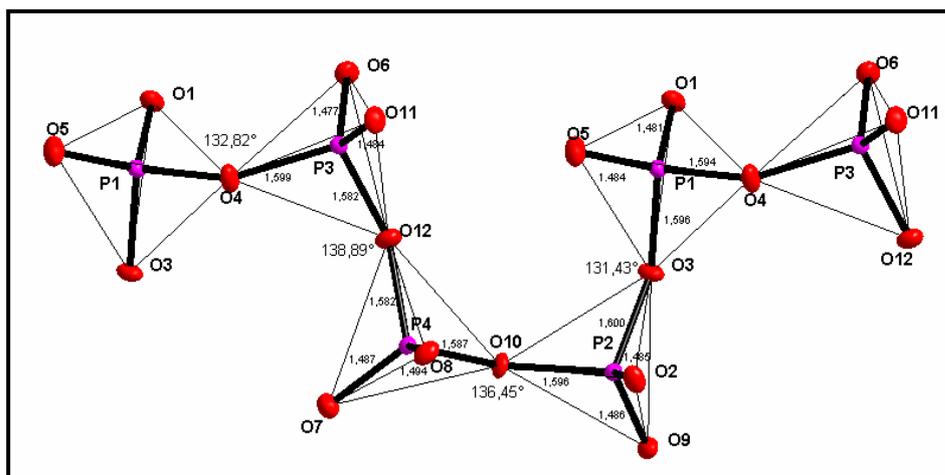


Figure III.A9 : Connexions du groupement phosphate dans la chaîne $(\text{PO}_3)_n$ du composé $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$

Tableau III.A7 : Distances interatomiques P-O dans $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

P1	-O1 : 1,481 (3)	P2	-O2 : 1,485 (3)
	-O5 : 1,484 (3)		-O9 : 1,486 (3)
	-O4 : 1,594 (3)		-O10 : 1,596 (3)
	-O3 : 1,596 (3)		-O3 : 1,600 (3)
P3	-O6 : 1,477 (3)	P4	-O7 : 1,487 (3)
	-O11 : 1,484 (3)		-O7 : 1,494 (3)
	-O12 : 1,582 (3)		-O12 : 1,582 (3)
	-O4 : 1,599 (3)		-O10 : 1,587 (3)

Tableau III.A8 : Distances interatomiques P-O dans $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$.

P1	-O5 : 1,469(9)	P2	-O2 : 1,470(9)
	-O1 : 1,481(9)		-O9 : 1,486(9)
	-O4 : 1,596(9)		-O10 : 1,585(9)
	-O3 : 1,609(9)		-O3 : 1,591(9)
P3	-O6 : 1,479(9)	P4	-O8 : 1,473(9)
	-O11 : 1,481(9)		-O7 : 1,479(9)
	-O12 : 1,596(9)		-O12 : 1,589(9)
	-O4 : 1,592(9)		-O10 : 1,596(9)

ii- Coordination du lanthane

L'ion La^{3+} occupe un polyèdre de coordination qui peut être décrit comme un anti-prisme tordu (figure III.A9). Les atomes d'oxygène autour du lanthane présentent des distances La-O entre 2,445 et 2,558 Å avec une valeur moyenne de 2,51 Å pour $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$. Ces distances varient de 2,445 à 2,568 Å avec une valeur moyenne égale à 2,5 Å pour $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ (tableau III.A9). Des valeurs comparables ont été observées pour le composé LaPO_3 (6). La distance La-La entre premiers voisins dans les deux structures $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ est égale respectivement à 5,743 et 5,716 Å. Des valeurs similaires ont été observées dans le cas des composés $\text{NaGd}(\text{PO}_3)_4$ (7) et $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$ (1) dans lesquelles les distances Gd-Gd et Nd-Nd sont respectivement égales à 5,716 et 5,719 Å.

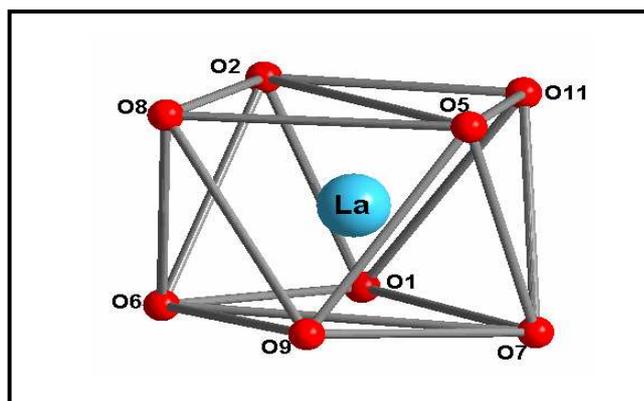


Figure III.A9

Représentation de l'environnement du lanthane dans la structure $\text{Na}(\text{Ag})\text{La}(\text{PO}_3)_4$.

Tableau III.A9 : Distances interatomiques La-O dans $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$.

Liaisons La-O	Distances interatomiques (Å) dans $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$	Distances interatomiques (Å) dans $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$
-O6	2,445(3)	2,443(9)
-O5	2,472(3)	2,483(9)
-O2	2,500(3)	2,498(9)
-O7	2,506(3)	2,527(9)
-O11	2,520(3)	2,512(9)
-O9	2,540(3)	2,540(8)
-O8	2,547(3)	2,559(9)
-O1	2,558(3)	2,566(9)

iii- Coordination de l'argent et du sodium

Il n'y a qu'un seul cation monovalent par maille, localisé dans quatre positions équivalentes 4e. La coordination des ions Ag^+ ou Na^+ est de sept atomes d'oxygène (figure III.A10). Leurs polyèdres de coordination sont relativement irréguliers, avec cinq distances s'étendant de 2,399 à 2,58 Å pour le sodium et 2,483 à 2,67 Å pour l'argent, une longue distance équivalente à 2,749 Å (Na) et 2,82 Å (Ag) et une dernière distance encore plus longue, égale à 3,050 Å (Na) et 3,041 Å (Ag) (tableau III.A10). Les polyèdres des atomes de sodium et d'argent sont reliés par les sommets communs aux chaînes $(\text{PO}_3)_n^-$ et par deux faces communes et un sommet O_7 aux dodécaèdres des atomes de lanthane (figure III.A11). Les distances entre deux atomes de sodium (argent), proches voisins, sont de l'ordre de 5,972 Å (6,054 Å). Ces distances, trop importantes, excluent toute interaction électronique entre eux.

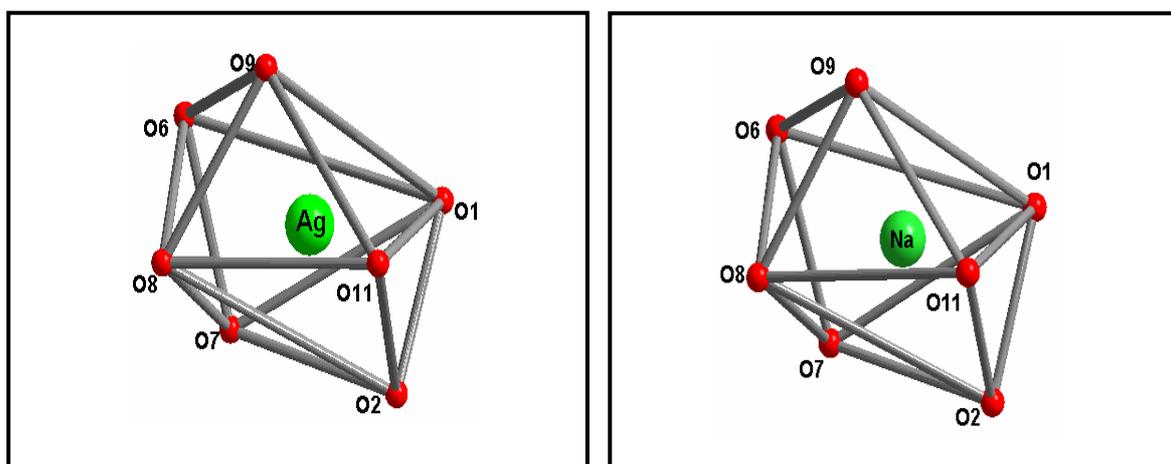


Figure III.A10 : Représentation de l'environnement des cations monovalents

Tableau III.A10 : Distances interatomiques Ag-O et Na-O dans $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

Atomes	Distances interatomiques	
	Ag-O (Å)	Na-O (Å)
-O11	2,485(9)	2,399(4)
-O9	2,509(9)	2,479(4)
-O1	2,512(8)	2,464(4)
-O7	2,535(9)	2,483(4)
-O8	2,670(9)	2,585(4)
-O2	2,821(9)	2,750(4)
-O6	3,042(9)	3,049(4)

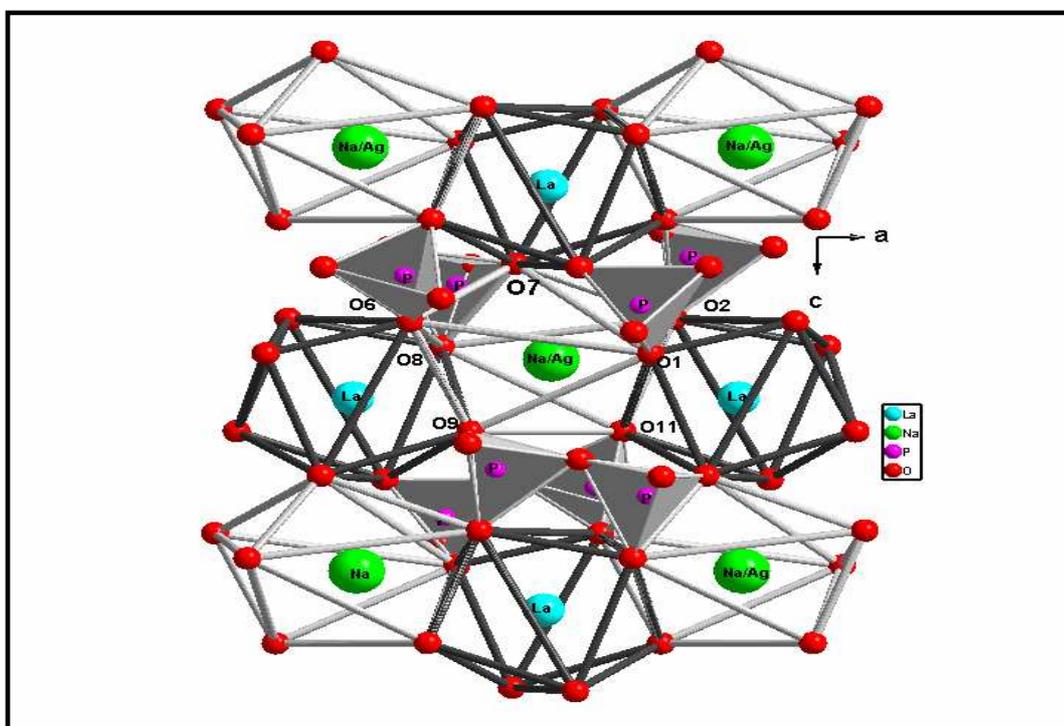


Figure III.A11 : Nature des groupements entourant le polyèdre de coordination oxygéné de l'atome d'argent (sodium) en position centrale.

Dans le but de déterminer avec plus de certitude l'environnement de l'argent (sodium), nous avons calculé la valence de tous les atomes en utilisant les paramètres donnés par Brown et Altermatt (8). Les valences de liaisons indiquent que la coordination de l'atome d'argent ou du sodium est sept avec un certains nombre de liens plus faibles, en particulier le septième atome d'oxygène qui doit être pris en considération pour donner la somme $\sum s = 0.92$ pour

l'atome de sodium et $\sum s = 0.87$ pour celui de l'argent (tableau III.A11). Dans un travail antérieur, réalisé par Koizumi, l'atome de sodium adopte également une coordinence sept dans $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$ (1).

iv- Réseau anionique

Les atomes d'oxygène peuvent être repartis en trois groupes selon leurs types de liaisons cationiques. Les atomes d'oxygène O(1), O(2), O(6), O(7), O(8), O(9), O(11) sont partagés par tous les cations, tandis que les atomes O(3), O(4), O(10) et O(12), atomes d'oxygène pontant entre les tétraèdres PO_4 , sont seulement liés aux atomes de phosphore. L'atome d'oxygène O(5) est lié aux atomes de lanthane et de phosphore.

Tableau III.A11 : Valeurs des valences calculées des atomes dans $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ d'après (8).

Atomes	$\sum s$ expérimentale pour $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$	$\sum s$ expérimentale pour $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$
La	3,21	3,16
Na/Ag	0,92	0,87
P(1)	5,00	5,02
P(2)	4,97	5,08
P(3)	4,99	5,09
P(4)	5,04	5,03
O(1)	1,96	1,95
O(2)	1,88	1,92
O(3)	2,11	2,12
O(4)	2,11	2,09
O(5)	1,80	1,95
O(6)	1,92	1,98
O(7)	2,15	2,15
O(8)	1,87	1,95
O(9)	1,99	1,99
O(10)	2,20	2,17
O(11)	2,02	1,98
O(12)	2,02	2,00

L'atome d'oxygène O(6) qui constitue l'atome le plus éloigné dans la sphère de coordination de l'atome d'argent (sodium) donne plus de rigidité à la structure. En effet, sa participation au polyèdre de l'atome d'argent (sodium) permet à ce dernier de partager deux faces avec les polyèdres de l'atome de lanthane au lieu d'une face et une arête (figure III.A11).

I- 3- Croissance cristalline par flux

Les cristaux préparés à partir des proportions stœchiométriques ne peuvent être utilisés pour les mesures vibrationnelles et optiques en raison de la présence des impuretés rencontrées précédemment dans les phases obtenues. La croissance cristalline par flux a permis d'obtenir des cristaux purs et de grande taille. Deux méthodes de synthèse ont été utilisées pour préparer les phases avec et sans argent.

I- 3- a- Croissance cristalline à basse température

Les monocristaux ont été obtenus en se servant du procédé utilisé pour la préparation des cristaux de cyclotétraphosphate de formule $\text{KGdP}_4\text{O}_{12}$ (**9**), à savoir, une cristallisation spontanée durant un refroidissement lent.

A température ambiante, un mélange de 2,8g de H_3PO_4 (85%), 0,4g de La_2O_3 (99,99% et 3,2g de NaH_2PO_4 (99,99%) a été réalisé pour élaborer la phase au sodium. Tandis que, 2,8g H_3PO_4 (85 %), 0,4g de La_2O_3 (99,99 %), 4g de AgNO_3 (99,9+%) et 2,70g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (98%) ont servi pour préparer celle à l'argent.

Ce mélange est mis dans un creuset en carbone vitreux. Les étapes du traitement thermique sont : i) une montée en température jusqu'à 200°C avec une vitesse de 2°C/min, puis un palier de 4h à 200°C, ii) une augmentation graduelle de la température jusqu'à 550°C avec maintien de cette température pendant 48h, iii) refroidissement jusqu'à la température ambiante avec une vitesse de 40°C/jour. Les cristaux obtenus sont lavés à l'eau distillée et à l'acide nitrique diluée afin d'éliminer les traces de La_2O_3 restantes.

I- 3- b- Croissance cristalline à haute température

La préparation des monocristaux non dopés à l'argent se fait à partir d'une cristallisation spontanée durant un refroidissement lent d'un mélange contenant un excès de $\text{Na}_2\text{O}(\text{Ag}_2\text{O})$ et de P_2O_5 . Le cycle thermique est similaire à celui utilisé pour la préparation des cristaux dans les conditions stœchiométriques. Après plusieurs tentatives, la composition correspondant à 6,2 / 32,8 / 61 dans le diagramme ternaire La_2O_3 - Na_2O - P_2O_5 a permis

d'obtenir une phase pure (figure III.A12). La figure III.A13 présente les monocristaux de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ sous forme de bâtonnets de grande taille.

La croissance cristalline du composé $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ a été ensuite entreprise de la même manière, selon un rapport molaire des produits de départ Na/Ag égale à 10. Seule, cette composition sera retenue pour l'étude optique envisagée.

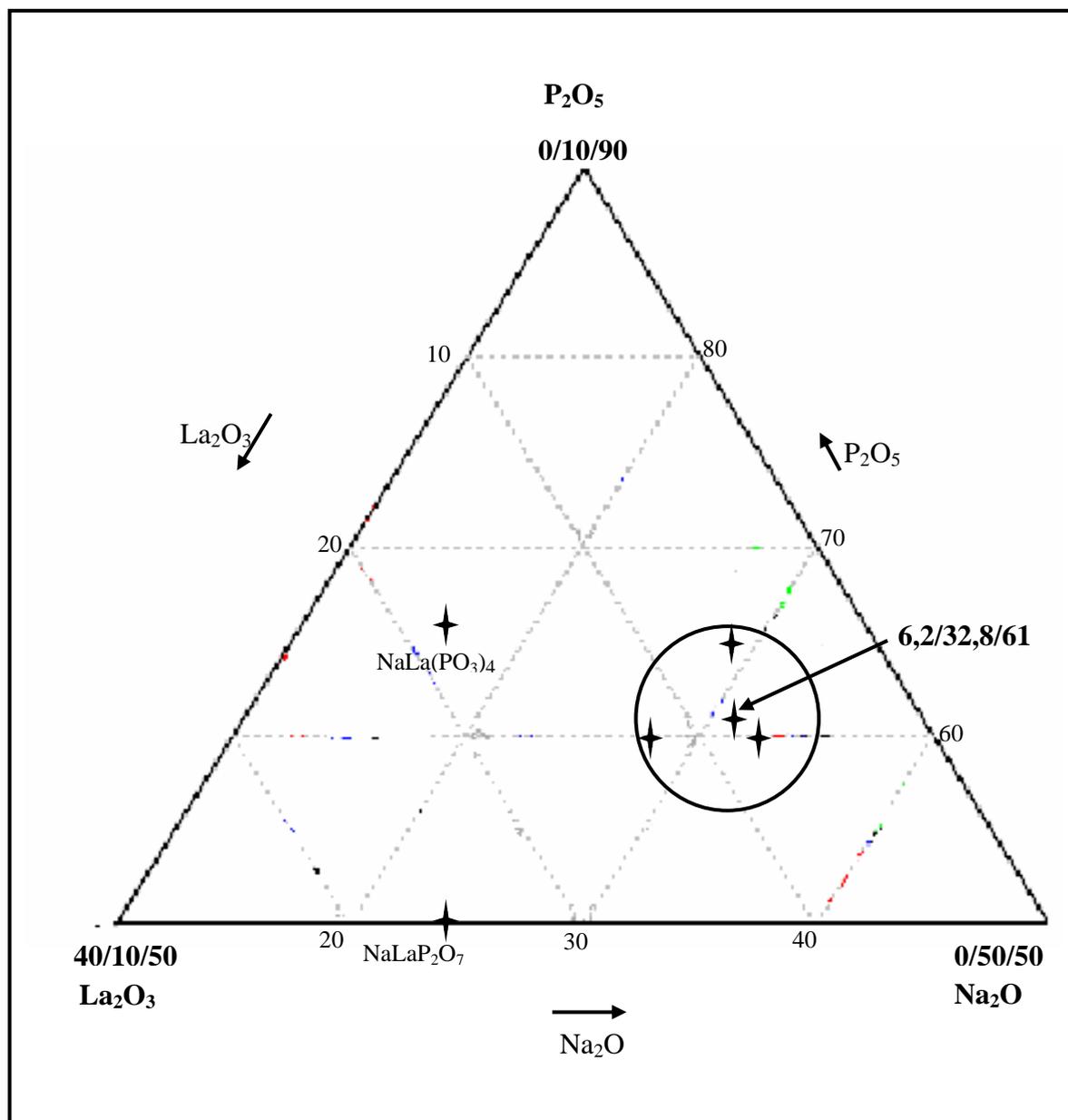


Figure III.A12: Diagramme ternaire La_2O_3 - Na_2O - P_2O_5 , avec la composition du flux permettant la synthèse des monocristaux (encerclée).

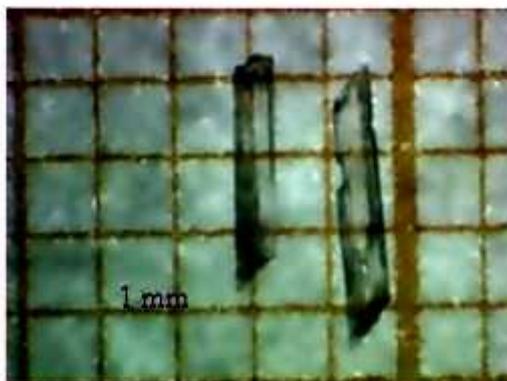


Figure III.A13 : Photographie des cristaux $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ préparés à partir de la composition 6,2 / 32,8 / 61 issue du diagramme ternaire $\text{Na}_2\text{O} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ (voir figure III.A12)

I- 3- c- Résolution structurale de $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$

L'étude structurale du polyphosphate dopé à l'argent a été entreprise sur un monocristal préparé par flux à haute température. Les conditions expérimentales utilisées pour la collecte des données et les résultats des affinements sont regroupés dans le tableau III.A12. Le taux d'argent introduit dans le site du sodium est égal à environ à 8%. Ce dosage a été effectué par affinement des positions atomiques à l'aide du programme Full Proof.

Remarque importante

Les cristaux de $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ sont sensibles à la lumière et ont du être protégés en permanence par du papier aluminium pour éviter leur noircissement. Cette photosensibilité se développera de façon plus intense lors des mesures optiques.

Tableau III.A12 : Données radiocristallographiques et conditions de collecte des données et d'affinement de la structure $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$

Données cristallographiques	
Formule	$\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$
Masse molaire	484,99 g mol ⁻¹
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /n
Paramètres cristallins	a = 7,261(1) Å ; b = 13,187(1) Å ; c = 10,071(1) Å ; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90,40(1)^\circ$; $\gamma = 90^\circ$
Volume	964,198(18) Å ³
Z	4
Densité calculée	3,34 Mg/m ³
Température	293(2) K
Coefficient d'absorption	5,368 mm ⁻¹
F(000)	908
Dimension du cristal	0,06 x 0,075 x 0,2 mm ³
Couleur	Incolore
Collection des données	
Radiation	Monochromateur
MoK α (0,71073 Å)	graphite
Diffractomètre : Enraf-Nonius	Kappa CCD
Coefficient d'absorption	5,368 (mm ⁻¹)
Domaine theta	3,47-32,01
Limite sur h, k et l	-10 < h < 10, -19 < k < 19, -15 < l < 15
Nombre de réflexions [I > 2 σ (I)]	11468
Nombre de réflexions indépendantes	3063
Affinement	
Méthode d'affinement	Moindre carré sur F ² – (matrice complète)
Data / contraintes / paramètres	3063 / 0 / 165
Correction d'absorption	$\alpha = 0,042$; $\beta = 0,508$
Coefficient d'extinction	0,00390 (17)
S (indice de qualité sur les ΔF^2)	1,084
Facteurs de désaccord [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0,0167; wR ₂ = 0.0371
$\Delta\rho_{\max}$ et $\Delta\rho_{\min}$	0,652 et -0,595 (La1)

I- 4- Etude vibrationnelle de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$

Le phosphate de sodium $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ (le groupe facteur est C^5_{2h}) avec quatre unités moléculaires (tableau III A3). La chaîne phosphate est composée par des groupes PO_4 partageant des sommets et tous les atomes sont situés dans des positions générales. Par conséquent, tous les atomes sont localisés dans des sites de symétrie C_1 .

L'unité structurale du $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ renferme $18 \times 4 = 72$ atomes donnant un nombre égal à $3 \times 72 = 216$ modes vibrationnels. La corrélation entre la symétrie des sites et le groupe facteur C^5_{2h} mène aux représentations irréductibles de tous les modes $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ de la manière suivante :

$$\Gamma_{\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4} = 54\text{Ag} (\text{R}) + 54\text{Au} (\text{IR}) + 54\text{Bg} (\text{R}) + 54\text{Bu} (\text{IR}).$$

En raison de la présence d'un centre de symétrie dans le groupe facteur C^5_{2h} , les bandes actives en Raman ne le seront pas en infrarouge et vice versa. En conséquence dans Γ , Ag et Bg sont actifs en Raman, tandis que Au et Bu sont actifs en infrarouge ; dans ce cas, 108 bandes seront actives dans le spectre Raman et 108 bandes seront actives dans le spectre infrarouge.

Les vibrations externes de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ correspondent aux translations optiques des quatre ions $(\text{PO}_4)^{3-}$, et celles des deux cations Na^+ et La^{3+} et aux rotations libres des tétraèdres PO_4 . Aucun mode rotationnel n'est possible pour un ion monoatomique. Ainsi les représentations irréductibles des différents modes externes (translation, rotation, acoustique) sont respectivement les suivantes :

$$\Gamma_{\text{trans}} = 18\text{Ag} + 18\text{Bg} + 17\text{Au} + 16\text{Bu}$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = 12\text{Ag} + 12\text{Bg} + 12\text{Au} + 12\text{Bu},$$

$$\Gamma_{\text{ac}} = 1\text{Au} + 2\text{Bu}.$$

Après soustraction, les représentations irréductibles correspondant aux modes internes des chaînes phosphates sont les suivantes :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 24\text{Ag} (\text{Ra}) + 24\text{Bg} (\text{Ra}) + 24\text{Au} (\text{IR}) + 24\text{Bu} (\text{IR}).$$

Elles mêmes peuvent être réparties en trois modes différents :

i) les modes d'élongation PO_2 : $\Gamma_{\text{PO}_2, \text{élong.}} = 8\text{Ag} (\text{Ra}) + 8\text{Bg} (\text{Ra}) + 8\text{Au} (\text{IR}) + 8\text{Bu} (\text{IR})$ incluent 16 modes antisymétriques $\text{vas}(\text{PO}_2)$: huit actifs en infrarouge et huit autres

actifs en Raman et également 16 modes symétriques $\nu_s(\text{PO}_2)$: huit actifs en infrarouge et huit autres actifs en Raman.

ii) les modes d'élongation POP : $\Gamma_{\text{POP. élong.}} = 4\text{Ag}(\text{Ra}) + 4\text{Bg}(\text{Ra}) + 4\text{Au}(\text{IR}) + 4\text{Bu}(\text{IR})$, pour lesquels nous avons 8 modes antisymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ (4 actifs en IR et 4 en Raman) et 8 modes symétriques $\nu_s(\text{PO}_2)$ (4 actifs en IR et 4 en Raman).

iii) les modes internes restant, c'est-à-dire : $12\text{Ag}(\text{Ra}) + 12\text{Bg}(\text{Ra}) + 12\text{Au}(\text{IR}) + 12\text{Bu}(\text{IR})$ correspondent aux modes de déformation $\delta(\text{PO}_2)$ et $\delta(\text{POP})$.

Les spectres d'absorption infrarouge du composé cristallisé $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ sont enregistrés dans l'intervalle $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (figure III.A14), domaine d'absorption de l'ion phosphate. Quant au spectre de diffusion micro Raman, il est obtenu de $100\text{ à }1500\text{ cm}^{-1}$, englobant le domaine des modes externes des cations et de l'anion (figure III.A15).

Les fréquences de l'anion $(\text{PO}_3)^-$ sont attribuées à l'espèce $(\text{PO}_2)^-$ et au pont P-O-P constituant la chaîne phosphate. Le nombre des bandes et des pics observés respectivement dans le spectre d'absorption Infrarouge et Raman sont en accord avec les prédictions théoriques (tableau III.A13).

Les caractéristiques les plus remarquables dans les spectres IR et Raman sont observées respectivement dans les régions $1000\text{-}1300$ et $650\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Elles sont respectivement attribuées aux vibrations de d'élongation symétriques et asymétriques (ν_s et ν_{as}) des espèces $(\text{PO}_2)^-$ et des ponts P-O-P (**10**, **11**). Il est généralement admis que les vibrations d'élongation symétriques ($\nu_s\text{POP}$) se situent vers 700 cm^{-1} , sous la forme d'un grand pic en Raman et d'une petite bande en infrarouge, caractéristiques des chaînes polyphosphates. En revanche, les modes antisymétriques ($\nu_{\text{as}}\text{POP}$) qui sont localisés dans l'intervalle $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, donnent lieu à des grandes bandes en infrarouge et des faibles pics en Raman. Dans la région de basse fréquence, en dessous de 650 cm^{-1} , il est très difficile de faire une distinction entre les modes de déformations antisymétriques (δ_{as}) et symétriques (δ_s) des espèces $(\text{PO}_2)^-$ et ceux dues aux déformations δPOP . De plus, ces modes se chevauchent avec les modes externes.

La comparaison entre les positions des bandes infrarouge et Raman montre que la plupart d'entre elles ne sont pas superposables. Ceci est en accord avec la structure centrosymétrique de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

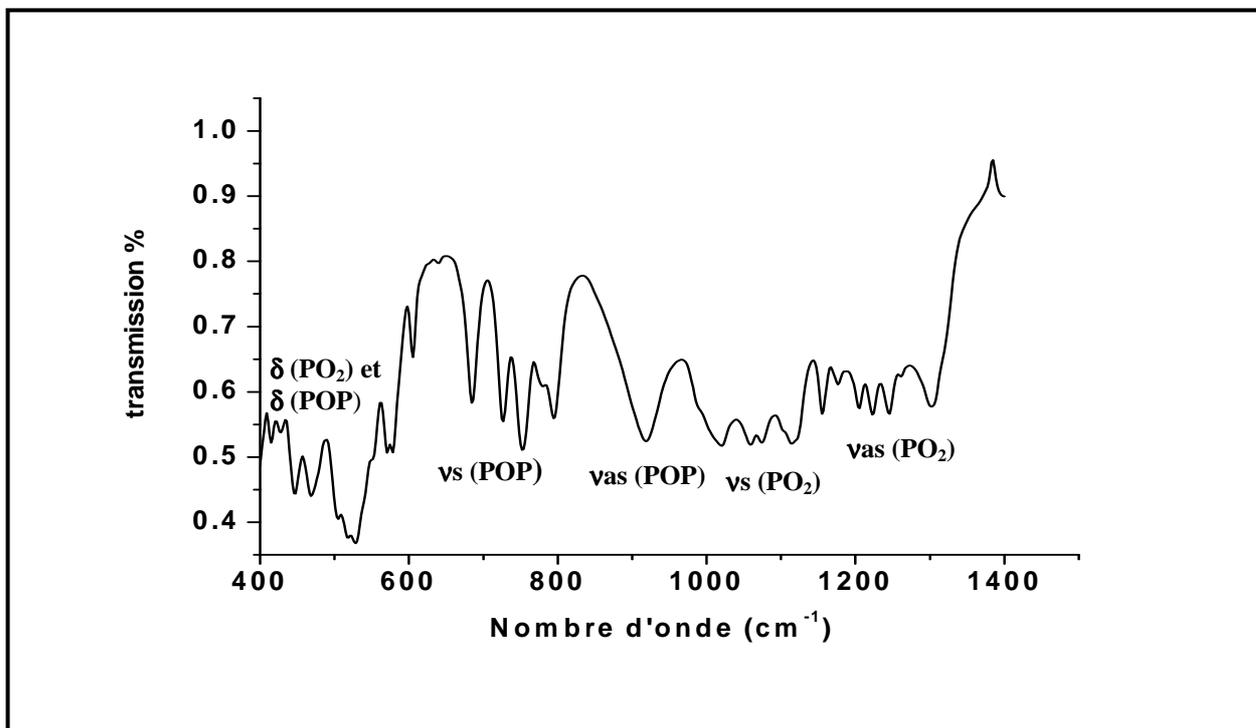


Figure III.A14 : Spectre d'absorption FT-IR des cristaux $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$

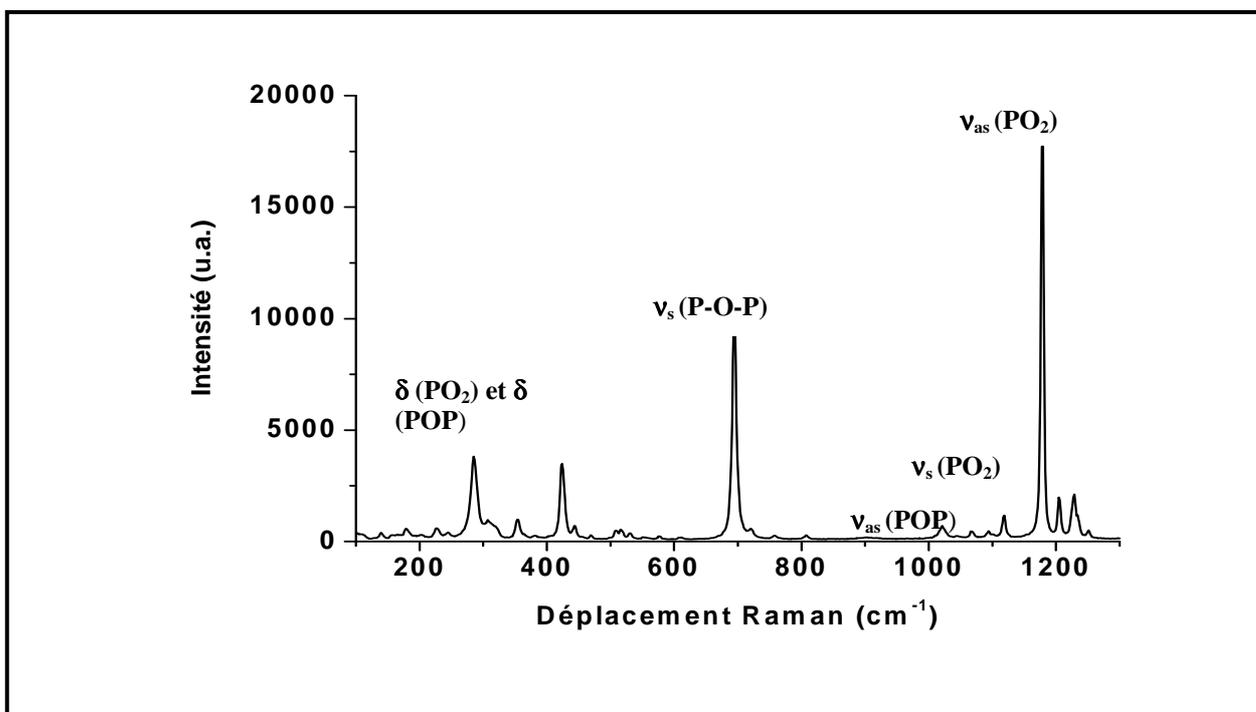


Figure III.A15 : Spectre Raman des cristaux $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

II- Étude optique des cristaux de $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$

Les mesures optiques ont été réalisées sur des cristaux finement broyés. Le composé $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ ne manifeste aucune luminescence quelles que soient les conditions de température et d'excitation, ainsi toutes les émissions observées seront attribuées à l'argent qui est l'unique élément optiquement actif dans la matrice. Dans $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$, il n'y a pas d'argent même sous forme de traces .

Étant donnée la grande difficulté que nous avons rencontrée lors de la synthèse des cristaux, en particulier ceux avec un taux élevé en argent, l'étude de la luminescence de l'argent sera entreprise uniquement sur les cristaux de formule générale $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$. Cette composition intermédiaire entre les faibles et les fortes concentrations en argent constitue un compromis pour les études optiques envisageables.

II- 1- Spectres d'excitation et d'émission des cristaux

A température ambiante, selon la longueur d'onde d'excitation utilisée, trois bandes distinctes d'émission, une large et deux étroites apparaissent.

L'émission large est légèrement dissymétrique vers les grandes longueurs d'ondes (figure III.A16). Sous excitation à 230 nm, cette bande se situe dans le domaine U.V. avec un maximum à 300 nm. Sa répartition spectrale s'étend dans une gamme de 250 à 450 nm.

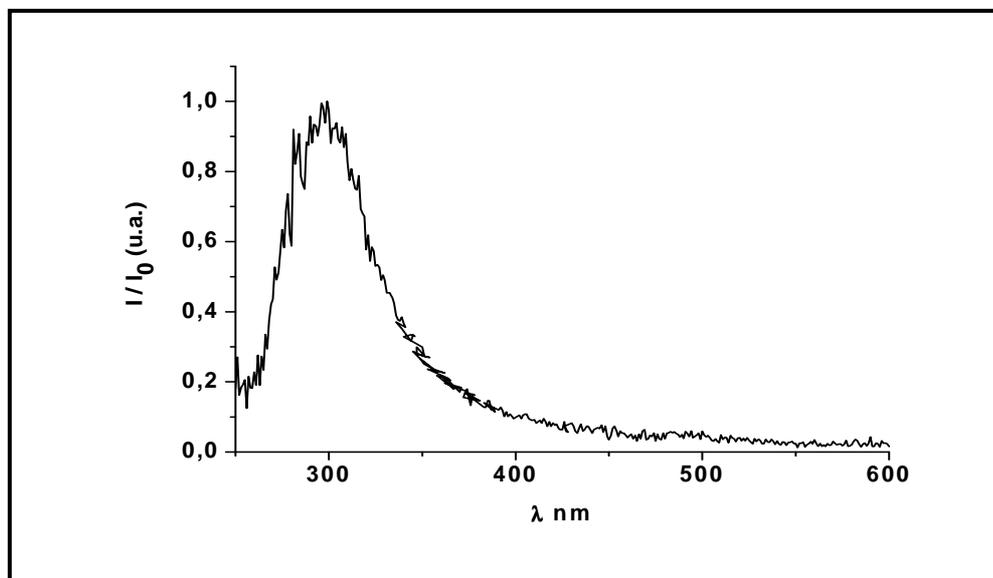


Figure III.A16 : Spectre d'émission du cristal $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4 - \lambda_{\text{exc.}} = 230 \text{ nm}$
($T = 300\text{K}$).

Le spectre d'excitation correspondant à cette émission est représenté sur la figure III.A17. La bande d'excitation présente une intensité décroissante couvrant un domaine étroit

allant de 220 nm où l'intensité est maximale jusqu'à ce qu'elle devient nulle à 250 nm. Nous estimons le décalage de Stokes, c'est-à-dire la différence en énergie entre les maxima d'émission et d'excitation, à $12\,120\text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est comparable à celle trouvée par Boutinaud et al dans des cristaux $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ (12).

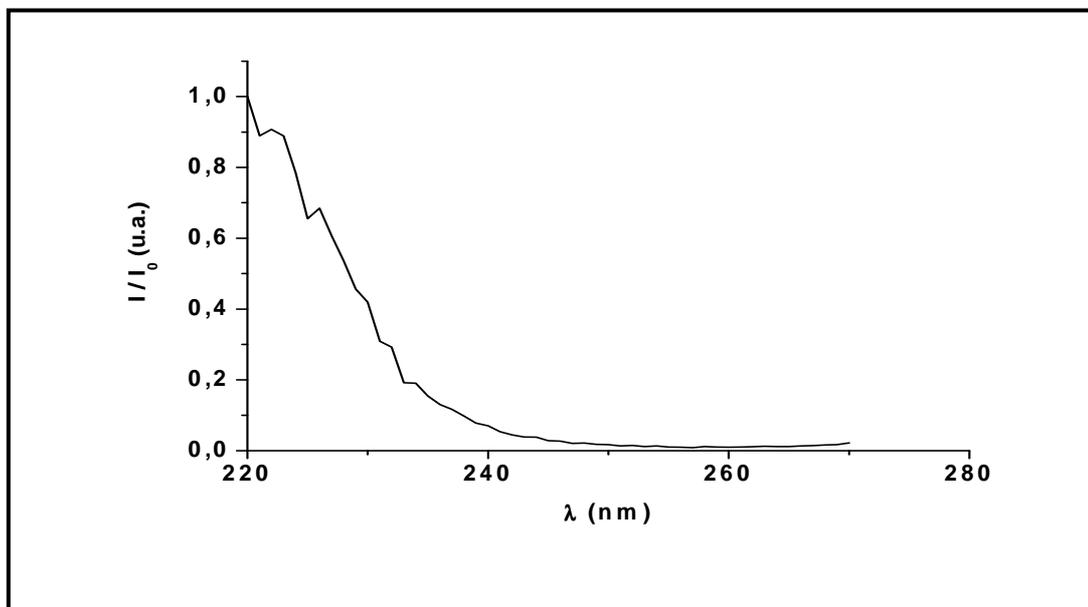


Figure III.A17 : Spectre d'excitation des cristaux $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4 - \lambda_{\text{émi.}} = 300\text{ nm}$
($T = 300\text{K}$).

Les deux bandes étroites sont observées sous excitation à 250 et 290 nm (figure III A. 18). Leurs maxima se situent à 305 et à 330 nm et leurs intensités augmentent lorsque l'excitation passe de 250 nm à 290 nm.

Les spectres d'excitations correspondants aux deux émissions sont représentés sur la figure III.A19. Ces spectres sont caractérisés par trois bandes distinctes, leurs maximums se situent à 220, 250 et 295 nm. La première bande coïncide avec la bande d'excitation correspondant à l'unique émission observée à 300 nm.

L'examen de l'évolution des trois luminescences observées en fonction des longueurs d'onde d'excitation 230 et 290 nm indique que l'intensité de la bande large est faible devant les deux émissions étroites, en particulier, lorsque l'excitation se fait à 290 nm (figure III.A20).

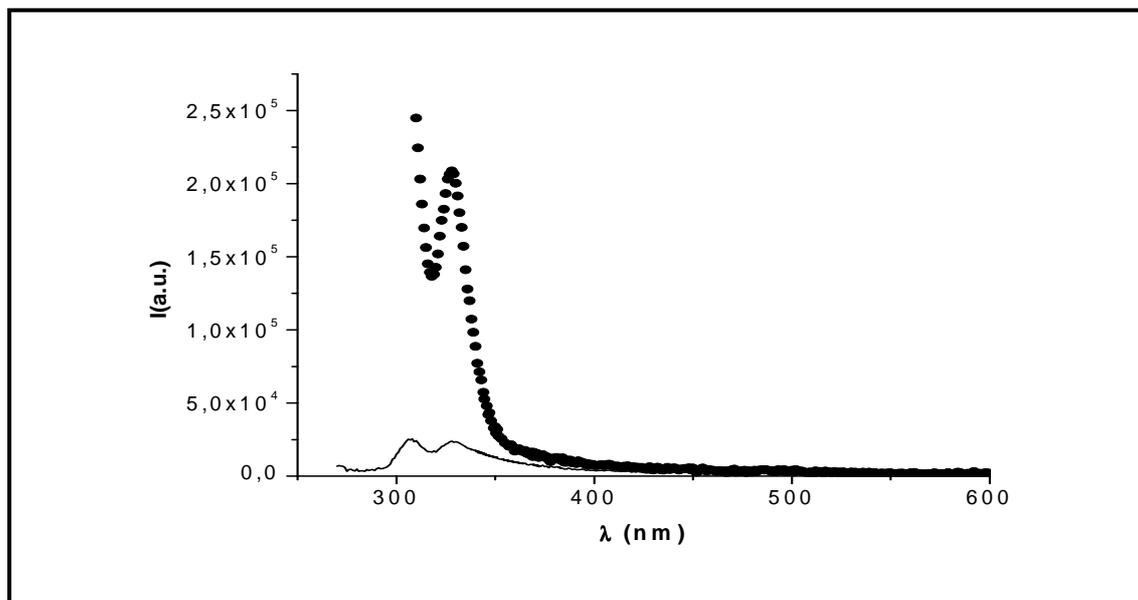


Figure III.A18 : Spectres d'émission des cristaux $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ($T = 300\text{K}$).

$\lambda_{\text{exc.}} = 250 \text{ nm}$ (—), $\lambda_{\text{exc.}} = 290 \text{ nm}$ (◆◆◆)

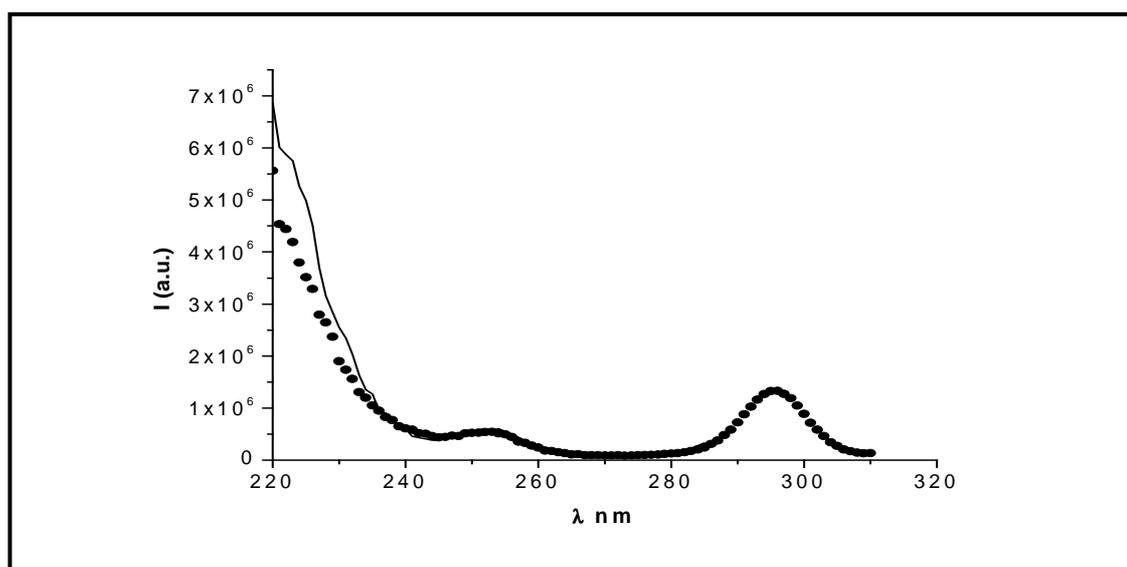


Figure III.A19 : Spectres d'excitation des cristaux $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ($T = 300\text{K}$).

$\lambda_{\text{émi}} = 305 \text{ nm}$ (—), $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ (◆◆◆)

Il est important de signaler que lors des mesures optiques effectuées sur le composé, nous avons constaté un noircissement de la zone d'impact, conséquence directe d'une photosensibilité à l'U.V. Ce phénomène lié aux phosphates cristallisés dopés à l'argent a été observé auparavant par plusieurs auteurs (13, 14). Toutefois, ils n'ont pas cherché à le caractériser de façon complète.

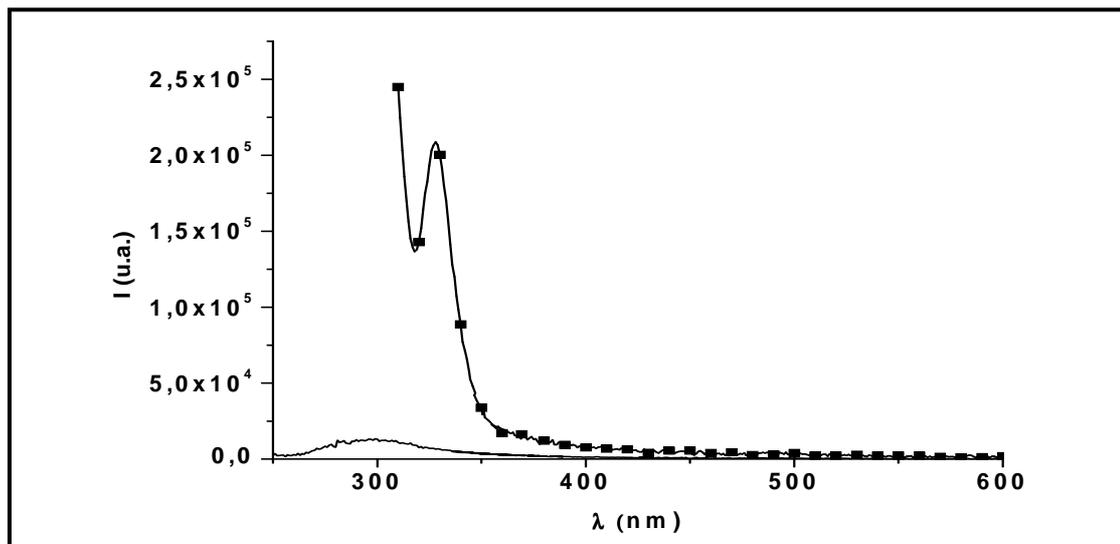


Figure III.A20 : Spectres d'émission des cristaux $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ($T = 300\text{K}$).

$\lambda_{\text{exc}} = 230 \text{ nm}$ (—), $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$ (■■■)

II- 2- Transfert d'énergie entre les centres émetteurs

Les deux émissions étroites peuvent se manifester de deux manières différentes, selon que l'on excite directement dans l'une des deux bandes d'excitation (250 ou 290 nm), ou à partir de l'excitation à 230 nm, propre à l'émission large. Un transfert d'énergie résonant entre la première émission et les deux émissions étroites est rendu possible, en raison du recouvrement entre le spectre d'émission de la première bande et les deux bandes d'absorptions des deux bandes étroites (figure III.A21). Néanmoins, ce transfert d'énergie reste faible à cause de la faible intensité de la première émission. En conséquence, sur le spectre d'émission du composé cristallisé $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, excité à 230 nm, nous n'avons pas observé les deux bandes étroites mais plutôt une dissymétrie de la première bande.

Pour comprendre les mécanismes de fluorescence de ces trois émissions, il est nécessaire d'étudier l'effet de la concentration et de la température. Cependant, l'unique composition que nous avons pu préparer est la phase $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, nous nous contentons donc de regarder l'effet de la température, le paramètre de la concentration ne sera pas examiné.

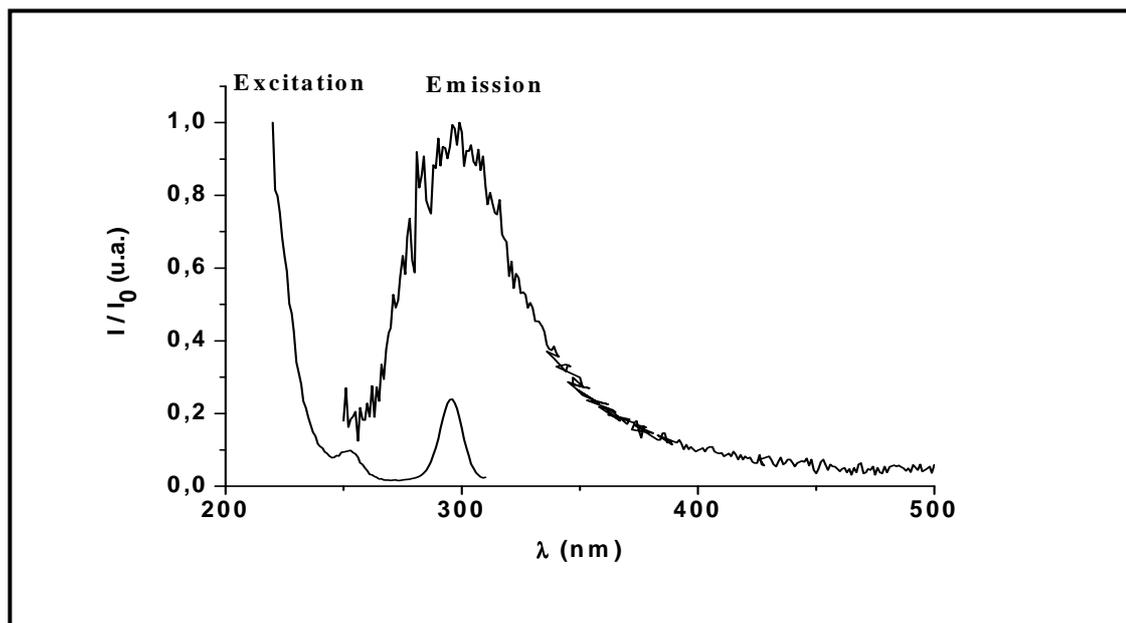


Figure III.A21 : Recouvrement entre le spectre d'excitation correspondant à l'émission à 330 nm et le spectre d'émission de la bande large.

II- 3- Effet de la température

Les spectres d'émission enregistrés à 300 et 9K indiquent une influence du paramètre température sur l'intensité de la bande large (figure III.A22). En effet, lorsque la température augmente, l'intensité de cette émission diminue et le maximum de l'émission se déplace très légèrement vers les faibles longueurs d'onde. On assiste probablement au phénomène d'extinction thermique de l'émission. Nous discuterons ultérieurement de l'origine de ce comportement.

En revanche, la figure III.A23 montre que l'intensité des deux émissions étroites ne subit aucune variation avec la température. Il est important de signaler que la diminution en température nous a permis d'obtenir une meilleure résolution des deux bandes étroites. En effet à basse température, les niveaux vibrationnels émetteurs de chacune des deux bandes étroites ne se chevauchent plus.

II- 4- Déclin de luminescence

Les déclins de luminescence ont été enregistrés sous excitation pulsée à 290 nm à température ambiante. La figure III.A24 montre les deux représentations logarithmiques de déclins correspondant aux deux bandes étroites. Les longueurs d'onde d'émission ont été fixées à 310 et 330 nm. La décomposition des deux déclins en deux exponentielles voire plus,

ne donne pas des résultats satisfaisants. Cette non-exponentialité du déclin est due probablement au recouvrement des deux émissions étroites.

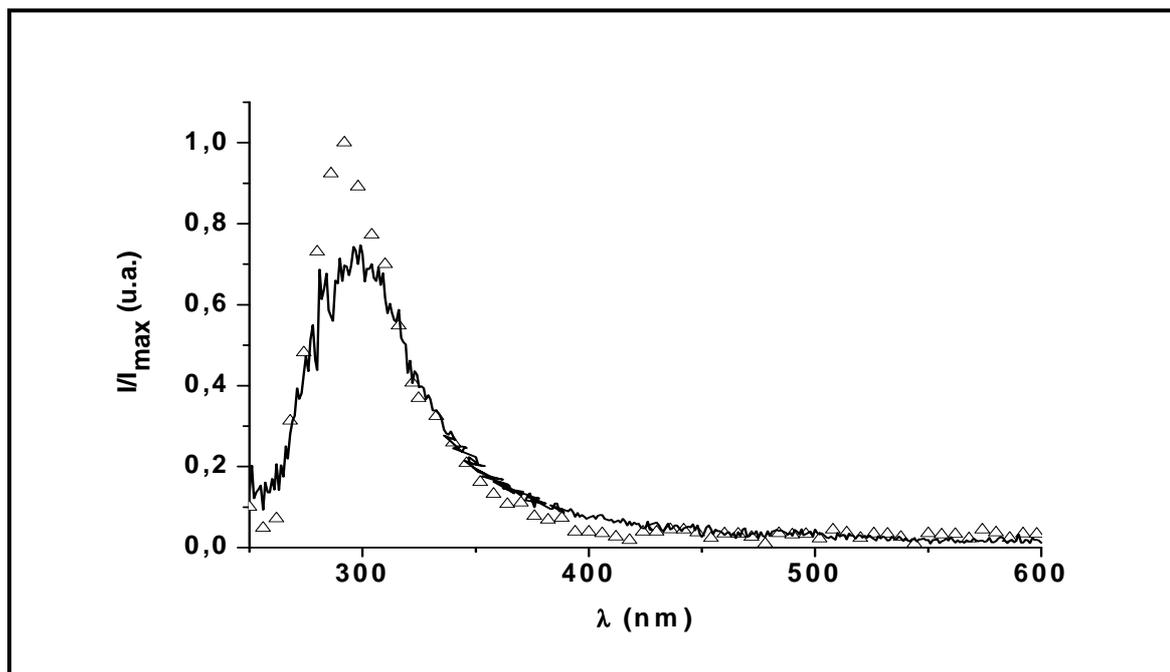


Figure III.A22 : Evolution de l'émission large à $T=300\text{ K}$ (—) et à $T=9\text{ K}$ ($\Delta\Delta\Delta$) des cristaux $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, $\lambda_{\text{exc}} = 230\text{ nm}$

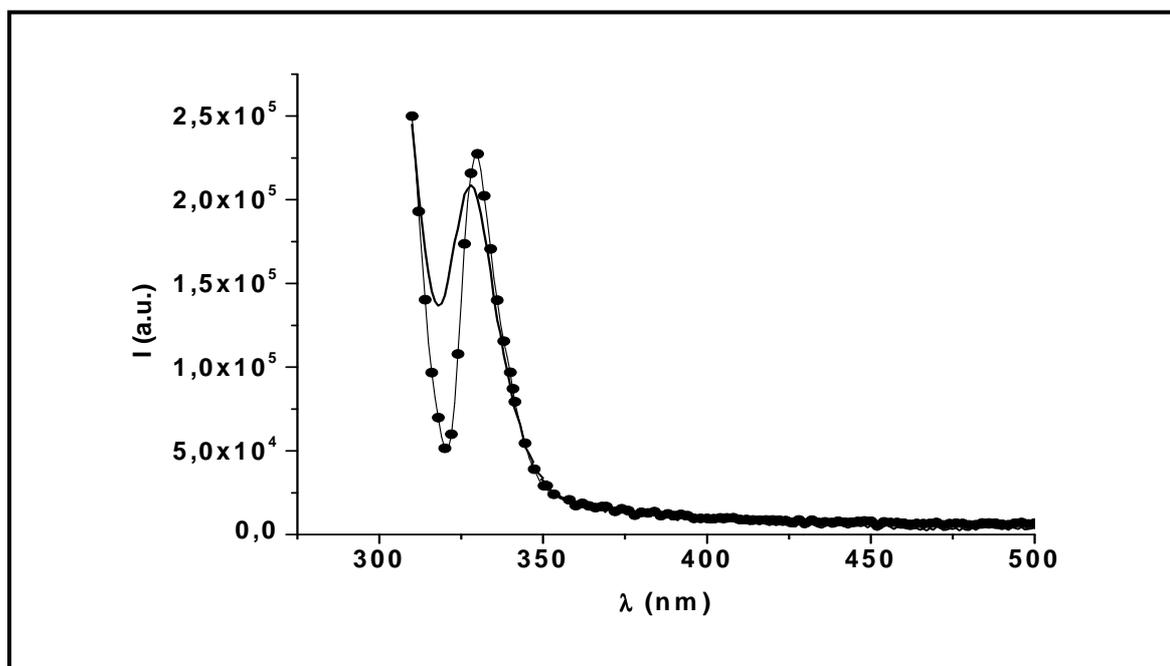


Figure III.A23 : Evolution des deux émissions étroites à $T=300\text{ K}$ (—) et à $T=9\text{ K}$ ($\bullet\bullet\bullet$) des cristaux $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, $\lambda_{\text{exc}} = 290\text{ nm}$

Cependant, ces courbes ont le mérite de prouver que ces deux émissions étroites, sont de même nature, puisqu'elles possèdent des caractéristiques temporelles identiques. Elles ne peuvent pas être attribuées aux ions Ag^+ isolés puisque leurs déclin de luminescence sont beaucoup plus longs. Enfin, le déclin de luminescence relatif à l'émission large n'a pas pu être réalisé en raison de sa faible intensité.

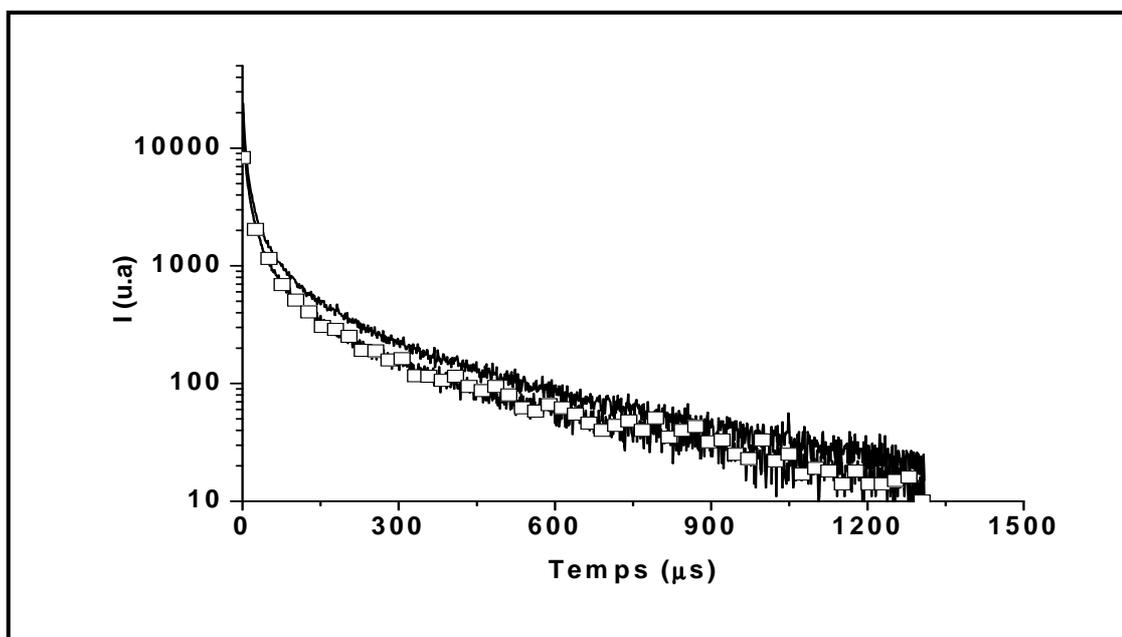


Figure III.A24 : Représentation logarithmiques des déclin de fluorescence à $T= 300 \text{ K}$

$$\lambda_{\text{émi}} = 310 \text{ nm (—)}, \lambda_{\text{émi}} = 330 \text{ nm (\square\square\square)}$$

III- Discussion et conclusions

III- 1- Cristallographie

Notre but majeur lors de cette partie a été de préparer les polyphosphates de formule générale $\text{Na}_x\text{Ag}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$. Trois modes d'élaboration ont été utilisées :

- ✓ La préparation par réaction à l'état solide des poudres polycristallines n'a pas pu aboutir à une phase pure.
- ✓ Des cristaux correspondant aux composés $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ ont été synthétisés selon un processus de refroidissement lent à partir des proportions stœchiométriques des produits de départ. La résolution structurale, effectuée sur les monocristaux, a permis de lever l'ambiguïté existante dans la littérature sur la structure (15-17). Selon ce mode d'élaboration, le produit obtenu est composé de cristaux de plusieurs phases telles que LaP_3O_9 , LaPO_4 , $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$.

- ✓ La préparation des cristaux par flux, à basse et à haute température, a permis d'isoler des monocristaux de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ sous forme de bâtonnets. Les cristaux non dopés à l'argent sont transparents tandis que ceux dopés à l'argent manifestent un certain noircissement à la lumière. Cette photosensibilité est due obligatoirement à la présence de Ag° dans la matrice.

L'étude cristallographique des phases $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0 ; 0,08$ et 1) a montré que la charpente est constituée de chaînes infinies $(\text{PO}_3)_\infty$ en forme zigzag suivant la direction a . Nous distinguons des distances phosphore-oxygène courtes et longues, les atomes d'oxygène qui relient les tétraèdres PO_4 entre eux, donnent des distances de P-O de l'ordre de $1,60 \text{ \AA}$. Tandis que les atomes d'oxygène non pontants participant aux polyèdres de coordination des autres cations (Na^+/Ag^+ et La^{3+}) donnent naissance à des distances plus courtes de l'ordre de $1,50 \text{ \AA}$.

Dans les phosphates $\text{Na}_x\text{Ag}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, l'ion Ag^+ est entouré par trois polyèdres de lanthane, la distance minimale entre deux atomes d'argent, proches voisins, est de l'ordre 6 \AA , donc toute interaction entre ces atomes est impossible. La moyenne des distances Ag-O ($2,65 \text{ \AA}$) est supérieure à celle observée dans l'oxyde d'argent ($2,05 \text{ \AA}$) ce qui explique le caractère isolant et la couleur blanche des cristaux broyés.

III- 2- Propriétés de photoluminescence

L'étude optique a été entreprise sur les cristaux de $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$. La luminescence large dont le maximum se situe à 300 nm , présente les mêmes caractéristiques que celles observées dans les autres phosphates, les borates et les halogénures alcalins ou alcalino-terreux. Dans ces composés, les ions Ag^+ sont parfaitement isolés les uns des autres. Par conséquent, l'émission large résulte de la désexcitation radiative du niveau excité $4d^9 5s^1$ vers le niveau fondamental $4d^{10}$ de l'ion Ag^+ isolé.

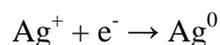
En revanche, les deux émissions étroites posent, à première vue un problème d'interprétation, en raison de leurs formes et leurs positions voisines de l'émission large. Aucune émission semblable n'a été observée auparavant dans les phosphates cristallisés. Elles ne peuvent pas être attribuées aux paires d'argent puisque la structure ne permet pas leur formation.

Des propriétés optiques similaires ont été signalées dans les cristaux de $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ et $\text{NaCl} : \text{Ag}^+$ après irradiation par des rayons X (**18**, **19**). Elles ont été attribuées aux entités Ag^{2+} i.e. un ion Ag^+ au voisinage d'une lacune positive. Par ailleurs, Mönke et al (**17**) évoquent qu'une faible irradiation U.V. des verres phosphates, dopés à l'argent, induit une

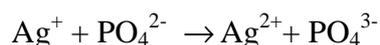
photoréduction des ions Ag^+ , ce qui donne lieu à l'apparition de nouvelles bandes d'absorption, en particulier, une bande aux alentours de 275 nm, attribuée à l'ion Ag^+ au voisinage d'une lacune positive.

Il est clair que l'irradiation de ces cristaux par des rayons X conduit à différents processus physico-chimiques à l'intérieur du cristal. Dans notre cas, les cristaux dopés à l'argent manifestent une grande sensibilité aux irradiations U.V. qui provoquent un noircissement des cristaux plus important avec l'accroissement de leur intensité. En effet, la figure III.A25 indique que l'intensité des deux émissions étroites, sous une excitation à 290 nm, diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation à la longueur d'onde de 230 nm.

Dans $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, les distances Ag-O sont comprises entre 2,485 et 3,042 Å, largement supérieures à celles existant dans l'oxyde Ag_2O . En conséquence, les liaisons Ag-O dans le monocristal possèdent un caractère ionique marqué amenant une réduction facile de l'ion Ag^+ en atome d'argent selon la réaction suivante :



Pour expliquer l'origine de l'électron qui réduit l'ion Ag^+ , un mécanisme a été établi auparavant par plusieurs auteurs dans le cas des verres dopés à l'argent après irradiation par des rayons X (20, 21). Ils proposent la formation de paires de lacune positive - électron. Dans les phosphates, le trou formé par l'irradiation est l'entité PO_4^{2-} à partir d'un atome d'oxygène non pontant. Celle-ci, au voisinage immédiat de l'ion Ag^+ , donnera l'ion Ag^{2+} selon la réaction :



Les espèces PO_4^{2-} et Ag^{2+} sont paramagnétiques, leur présence a été confirmée par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). La figure III.A26 présente les spectres RPE du cristal $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ obtenues à 4 et 30K. Le centre PO_4^{2-} est clairement observé à 4K par un fort signal à $g \approx 2$ en accord avec la valeur rapportée dans les verres phosphates (22). A la température 30 K, le signal de Ag^{2+} apparaît. Les valeurs de g ($g_{\perp} \approx 2,05$ et $g_{\parallel} \approx 2,25$) sont proches de celles rapportées dans les verres aluminophosphates (20) et celles des cristaux de $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ et $\text{BaF}_2 : \text{Ag}^+$ qui sont respectivement égales à ($g_{\perp} \approx 1,92$ et $g_{\parallel} \approx 2,58$) et ($g_{\perp} \approx 2,45$ et $g_{\parallel} \approx 2,08$) (23).

En conclusion, la photosensibilité des cristaux du composé $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ à la lumière U.V. permet d'obtenir un nouveau centre émetteur dans les phosphates cristallisés, il peut être attribué aux ions Ag^{2+} . En revanche, l'émission large est assignée

aux ions Ag^+ isolés. Sa dissymétrie observée est due à un transfert d'énergie résonant vers les deux émissions étroites.

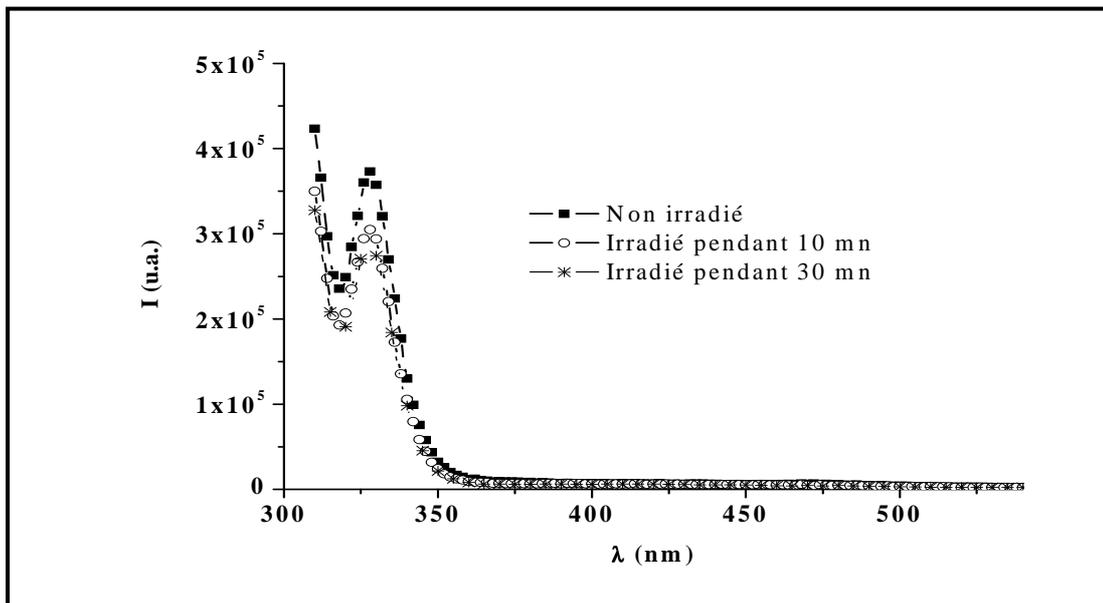


Figure III.A25 : Evolution de l'intensité des deux émissions étroites des cristaux $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ sans et avec deux durées d'irradiation U. V. pour $\lambda_{\text{exc}} = 290 \text{ nm}$.

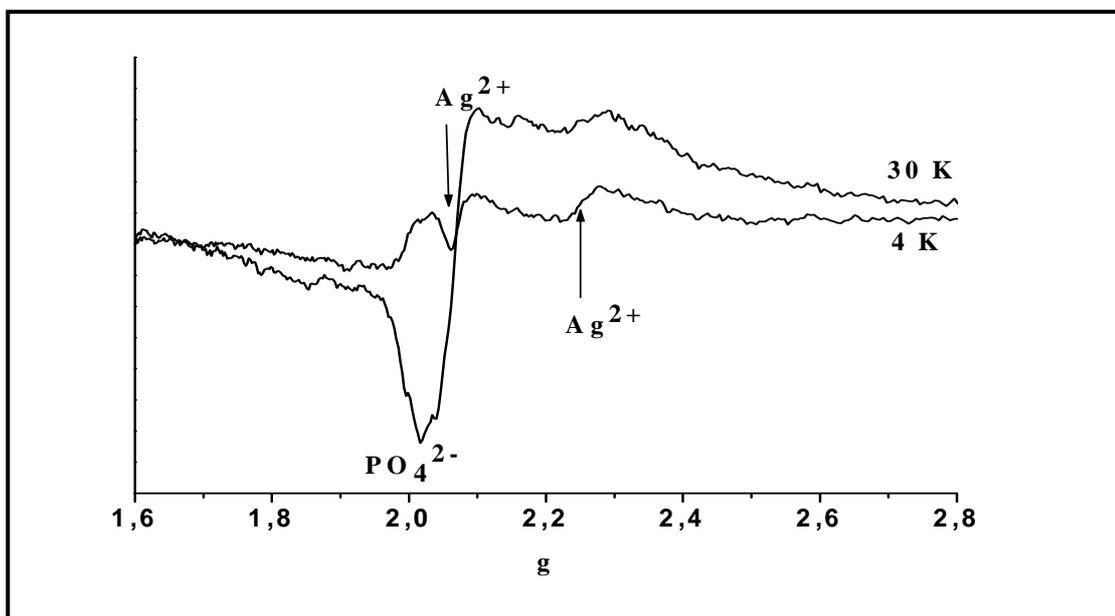


Figure III.A26 : Spectres RPE des cristaux $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ à 4 et 30 K

Partie B : Etudes cristallographique et optique des phosphates

$\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}(\text{PO}_3)_4$

I- Etude cristallographique

L'ion Y^{3+} ne fait pas partie de la série des ions lanthanides. Cependant, c'est un élément qui leur est étroitement associé étant donné la similitude que présentent ses propriétés chimiques avec les ions terres rares, en particulier avec l'ion La^{3+} . Par exemple, le lanthane et l'yttrium possèdent à l'état fondamental la même configuration électronique externe $\text{La} : (\text{Xe}) 5d^1 6s^2$ et $\text{Y} : (\text{Kr}) 4d^1 5s^2$. Egalement, les deux ions occupent des sites cristallographiques dans une distribution pratiquement statistique et enfin, ces deux ions ne sont pas optiquement actifs. Il est ainsi possible d'étudier les propriétés spectroscopiques de l'ion Ag^+ dans $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ et de les comparer à celles de $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ précédemment étudiées.

I- 1- Elaboration des cristaux de $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}(\text{PO}_3)_4$.

Par analogie avec nos travaux sur les composés phosphatés $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$, les phases de formule $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ ont été synthétisées par la méthode de croissance cristalline à haute température.

Ainsi, les phases $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ ont été préparées par flux à partir des réactifs chimiques Y_2O_3 (99,99%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (98%), Na_2CO_3 (99+%) et AgNO_3 (99,9+%) avec un rapport molaire Na/Ag égal à 10 pour le cristal dopé à l'argent. À haute température, les monocristaux ont été obtenus par recristallisation spontanée durant un lent refroidissement d'un mélange contenant un excès de Na_2O (Ag_2O) et P_2O_5 selon la composition $6 \text{ Y}_2\text{O}_3 - (38-y) \text{ Na}_2\text{O} (y\text{Ag}_2\text{O}) - 56 \text{ P}_2\text{O}_5$ du diagramme ternaire (figure III.B1).

Les paliers thermiques utilisés lors du cycle thermique sont différents de ceux suivis lors de la préparation des cristaux au lanthane. Dans un creuset de platine, le mélange réactionnel broyé est porté à 200 °C pendant 6 heures afin d'éliminer l'ammoniac et l'eau (voir schéma réactionnel : Chap. II Fig. II.1). La réaction s'achève après un traitement thermique de 12 h à 750°C pendant. Après deux refroidissements successifs, l'un jusqu'à 450°C à 2°C/h, l'autre jusqu'à la température ambiante à 50°C/h, les cristaux des polyphosphates $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ sont obtenus (figure III.B2). Les monocristaux sous forme de bâtonnet sont ensuite séparés par lavage avec l'acide nitrique dilué (1 mol.l⁻¹) (figure III.B3).

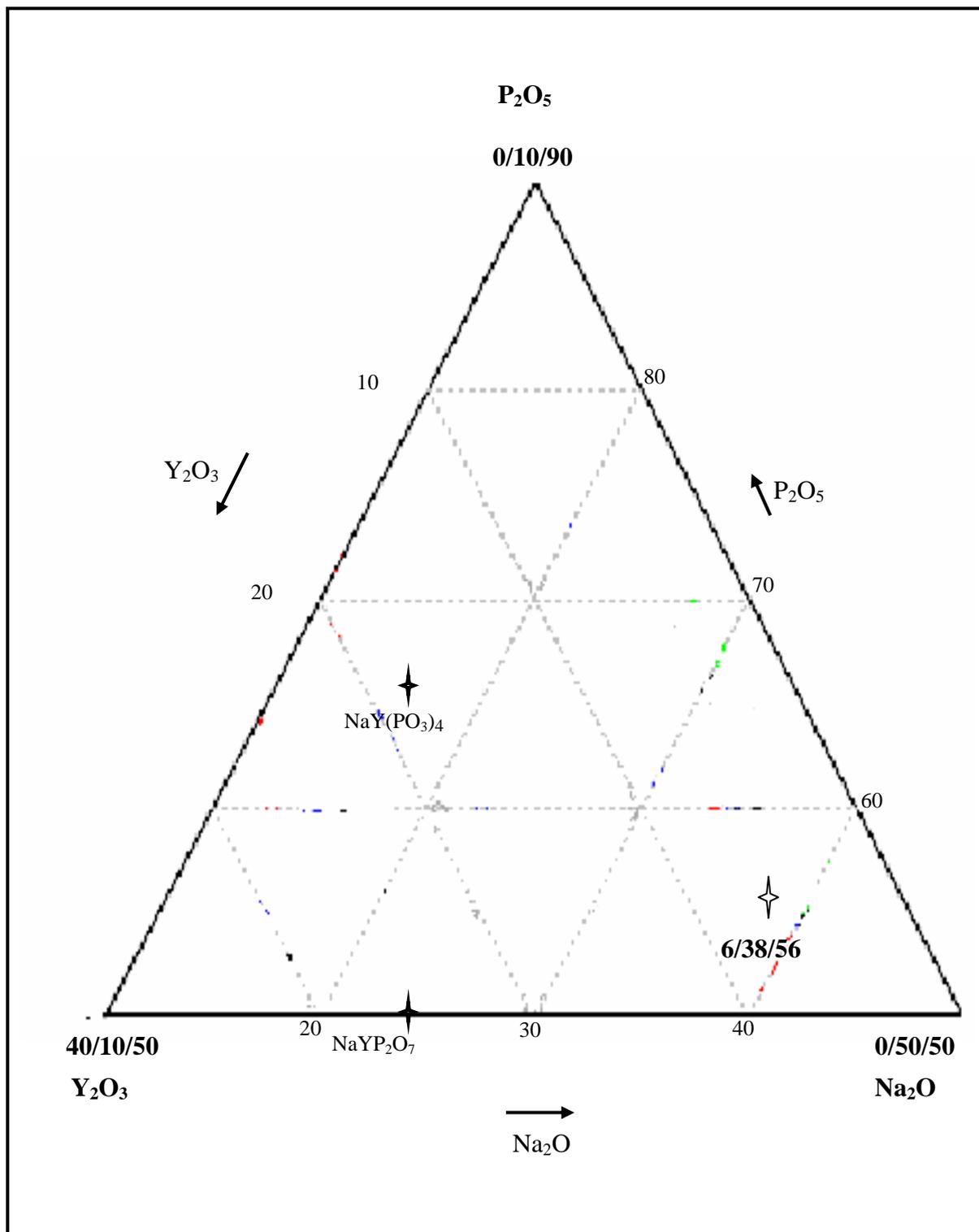


Figure III.B1: Diagramme ternaire Y_2O_3 - Na_2O - P_2O_5 et localisation de la composition du flux (étoile vide)



Figure III.B2 : Photographie des cristaux de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ à l'intérieur du creuset en platine.

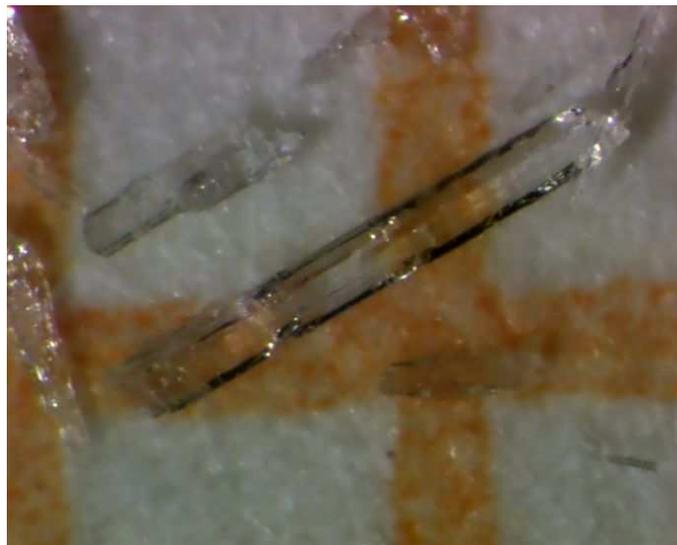


Figure III.B3 : Photographie des cristaux de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ sélectionnés sous forme de bâtonnets.

I- 2- Effet de la température

Il est important de noter que la température dans laquelle le flux est maintenu, pendant 12h, joue un rôle déterminant dans la nature des cristaux préparés, avant de passer à l'étape de refroidissement. Ainsi pour la même composition $6 \text{ Y}_2\text{O}_3$ - $(38-y) \text{ Na}_2\text{O}$ ($y\text{Ag}_2\text{O}$)- $56 \text{ P}_2\text{O}_5$ du diagramme ternaire, les cristaux de formule YP_3O_9 et YPO_4 sont obtenus respectivement à 1000 et à 1230 °C. Leur morphologie est présentée à la figure III.B4.

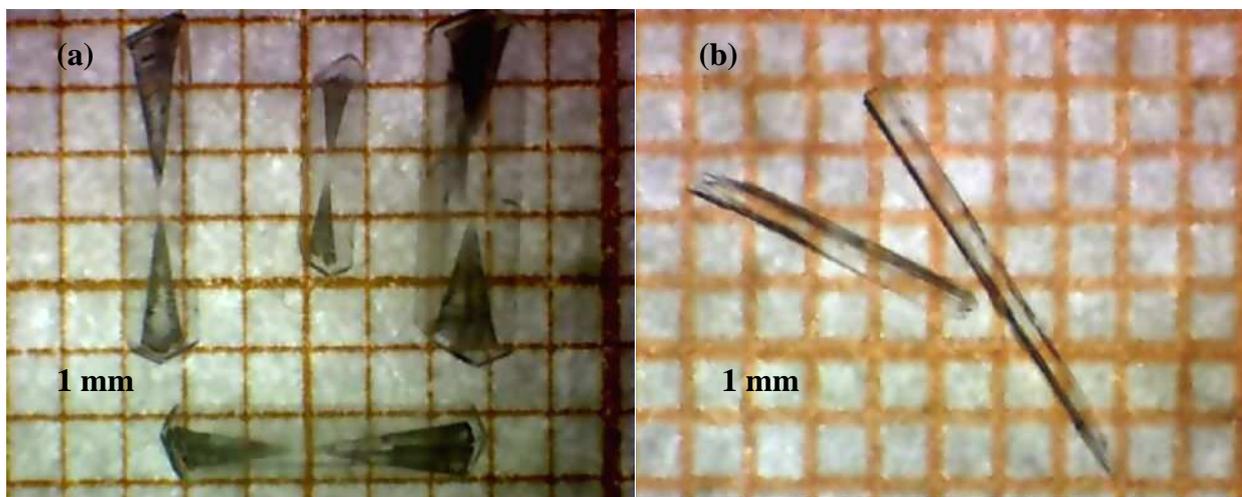


Figure III.B4 : Photographies des cristaux de YPO_4 (a) et YP_3O_9 (b).

I- 3- Détermination structurale

L'étude structurale des deux polyphosphates $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ a été réalisée sur des monocristaux. Les intensités mesurées ont été préalablement corrigées des effets d'absorption à l'aide du programme SCALEPACK (4). L'affinement des paramètres atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotropes a été réalisé au moyen du programme SHELXL (5).

Les conditions expérimentales utilisées pour la collecte des données et les résultats des affinements des deux phases $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ et de $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$, avec un taux de substitution de $x = 0,07(1)$, sont regroupés respectivement dans les deux tableaux III.B1 et III.B2. Les deux composés cristallisent dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$. Les coordonnées atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique équivalents de la phase $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ sont regroupés dans le tableau III.B3. Les positions atomiques affinées du cristal contenant de l'argent $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ sont ceux de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$, où l'argent remplace en partie le sodium, en accord avec la présence d'une densité électronique résiduelle existant dans l'emplacement du site de l'argent. Les facteurs d'agitation thermique anisotropes de la phase $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ sont présentés dans la partie annexe (tableau 3).

Tableau III.B1 : Données radiocristallographiques, conditions de collecte des données et d'affinement de la structure $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$.

Données cristallographiques	
Formules	$\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	427,35
Groupe d'espace	$\text{P2}_1/\text{n}$
Z	4
Température (K)	293(2)
Paramètres cristallins	
$a(\text{Å})$	7,1615(2)
$b(\text{Å})$	13,0077(1)
$c(\text{Å})$	9,7032 (3)
$\beta(^{\circ})$	90,55 (1)
Volume (Å^3)	903,86 (2)
D_x (g/cm^3)	3,144
$F(0\ 0\ 0)$	824
Dimension du cristal	0.01 x 0.02 x 0.1 mm^3
Collection des données	
Radiation	Mo $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ Å}$)
Monochromateur	Graphite
Diffractomètre	Bruker Kappa CCD
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	7,28
Domaine theta ($^{\circ}$)	3,47-32,01
Limite sur h, k et l	-10 < h < 10
	-18 < k < 18
	-13 < l < 13
Scan type	Φ / Ω
Nombre de réflexions [$I > 2\sigma(I)$]	6394
Nombre de réflexions indépendantes	1929
Affinement	
Méthode d'affinement	Moindre carrée sur F^2 – (matrice complète)
Data / contraintes / paramètres	1929 / 0 / 164
α	0,0698
β	0,57
Correction d'absorption	Multi scan
Extinction coefficient	0,0114 (17)
S (indice de qualité sur les ΔF^2)	1,319
R_1	0,0481
wR_2	0,1297
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	1.34 (O_4), -1.36 (O_5)

Tableau III.B2 : Données radiocristallographiques, conditions de collecte des données et d'affinement de la structure $\text{Na}_{0,93(1)}\text{Ag}_{0,07(1)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$.

Données cristallographiques	
Formules	$\text{Na}_{0,93(1)}\text{Ag}_{0,07(1)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$
Masse molaire (g,mol^{-1})	427,35
Groupe d'espace	$P2_1/n$
Z	4
Température (K)	293(2)
Paramètres cristallins	
$a(\text{Å})$	7,1638 (1)
$b(\text{Å})$	13,0105(2)
$c(\text{Å})$	9,6990(1)
$\beta(^{\circ})$	90,59(1)
Volume (Å^3)	903,94(2)
$D_x(\text{g}/\text{cm}^3)$	3,206
$F(0\ 0\ 0)$	838
Dimension du cristal	0,05 x 0,052 x 0,3 mm ³
Collection des données	
Radiation	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ Å}$)
Monochromateur	Graphite
Diffractomètre	Bruker Kappa CCD
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	7,48
Domaine theta ($^{\circ}$)	3,25 – 32,02
Limite sur h, k et l	-10 < h < 10
	-19 < k < 19
	-14 < l < 14
Scan type	Φ / Ω
Nombre de réflexions [$I > 2\sigma(I)$]	10459
Nombre de réflexions indépendantes	2873, $R_{\text{int}} = 0,0291$
Affinement	
Méthode d'affinement	Moindre carrée sur F^2 – (matrice complète)
Data / contraintes / paramètres	2873 / 0 / 165
α	0,027
β	0,81
Correction d'absorption	Multi scan
Extinction coefficient	0,0046(5)
S (indice de qualité sur les ΔF^2)	1,101
R_1	0,0235
wR_2	0,0549
$\Delta\rho_{\text{max}}$ et $\Delta\rho_{\text{min}}$ ($\text{e},\text{Å}^{-3}$)	0,569 and 0,717

Tableau III.B3 : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique isotropes et sites dans la structure $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$.

	Site	x	y	z	U_{eq}
Y	4e	0,51249 (8)	0,21886 (5)	0,97645 (5)	0,0077 (2)
Na	4e	0,99953 (39)	0,22206 (25)	0,06331 (33)	0,0211 (7)
P1	4e	0,26696 (21)	0,09131 (13)	0,70092 (18)	0,0078 (4)
P2	4e	0,64842 (22)	0,12825 (12)	0,30374 (17)	0,0073 (3)
P3	4e	0,24955 (21)	0,10228 (12)	0,24495 (18)	0,0076 (4)
P4	4e	0,87473 (22)	0,11503 (12)	0,76312 (18)	0,0075 (4)
O1	4e	0,23652 (62)	0,16238 (38)	0,58346 (51)	0,0125 (10)
O2	4e	0,42823 (61)	0,11164 (36)	0,79477 (51)	0,0125 (10)
O3	4e	0,08515 (61)	0,08021 (36)	0,79395 (49)	0,0111 (9)
O4	4e	0,71979 (66)	0,02100 (34)	0,36452 (49)	0,0106 (9)
O5	4e	0,72537 (61)	0,21109 (35)	0,39303 (49)	0,0112 (10)
O6	4e	0,67762 (63)	0,13214 (38)	0,15278 (50)	0,0128 (10)
O7	4e	0,43032 (60)	0,12637 (35)	0,33671 (48)	0,0097 (9)
O8	4e	0,28564 (62)	0,10925 (37)	0,09424 (49)	0,0114 (10)
O9	4e	0,09267 (61)	0,16655 (35)	0,29726 (49)	0,0107 (9)
O10	4e	0,78269 (66)	0,01297 (34)	0,70807 (51)	0,0116 (10)
O11	4e	0,86753 (63)	0,18881 (37)	0,64779 (51)	0,0124 (10)
O12	4e	0,79514 (62)	0,14770 (36)	0,89728 (49)	0,0110 (10)

I- 4- Description des structures des phases $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$.

I- 4- a- Charpente phosphatée

La charpente du phosphate $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ est constituée de tétraèdres $[\text{PO}_4]$ qui partagent des atomes d'oxygène et forment des chaînes infinies $(\text{PO}_3)_\infty$. La maille est traversée par deux chaînes orientées en zigzag selon la direction cristallographique a (figure III.B5).

Dans un tétraèdre $[\text{PO}_4]$, les distances P-O varient entre 1,475(5) et 1,599(5) Å, les courtes distances correspondent aux connections non pontantes, tandis que les plus longues sont des liaisons pontantes qui assurent la connexion des tétraèdres (figure III.B6). Les distances phosphore-oxygène sont présentées en détail dans le tableau III.B4. Les chaînes phosphates sont reliées entre elles par les polyèdres d'yttrium et de sodium formant ainsi un réseau tridimensionnel (figure III.B5).

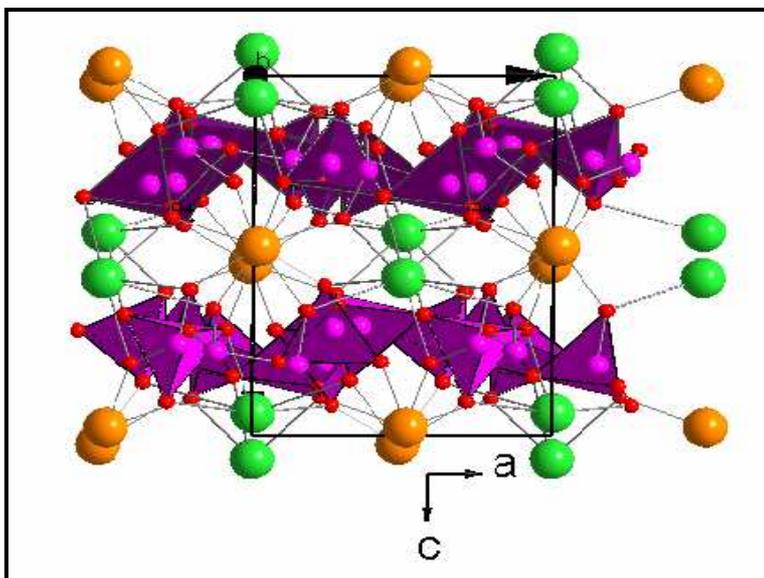


Figure III.B5 : Projection de la structure $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ sur le plan ac . (Vert : Na^+ , Marron : Y^{3+})

I- 4- b- Coordination des ions Ln^{3+}

L'atome d'yttrium est entouré par huit atomes d'oxygène, les liaisons Y-O ont des distances s'étendant entre 2,306(5) et 2,452(1) Å avec une valeur moyenne de 2,35 Å (tableau III.B5). Ces valeurs sont comparables à celles rapportées dans la littérature pour les composés $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$). Les composés $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ (**24**), $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$ (**1**), $\text{NaGd}(\text{PO}_3)_4$ (**25**) et $\text{NaEr}(\text{PO}_3)_4$ (**26**) sont isostructuraux. Ils cristallisent tous dans une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$.

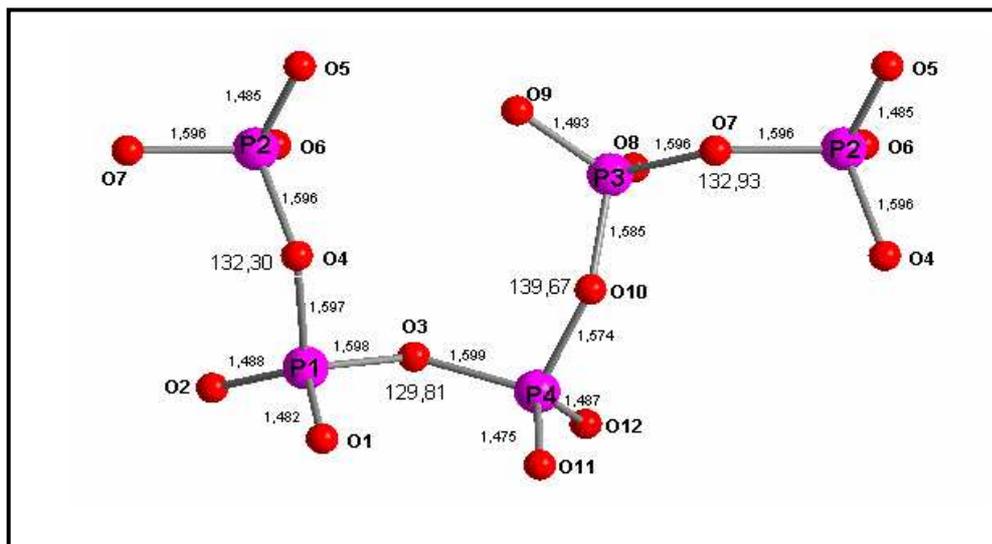


Figure III.B6: Connexions de l'unité phosphate dans la chaîne $(\text{PO}_3)_n^-$ du composé $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$.

Tableau III.B4 : Distances interatomiques P-O dans $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$.

P1	-O1 : 1,482(5)	P2	-O6 : 1,483(5)
	-O2 : 1,488(5)		-O5 : 1,485(5)
	-O4 : 1,596(5)		-O4 : 1,597(5)
	-O3 : 1,598(5)		-O7 : 1,597(5)
P3	-O8 : 1,490(5)	P4	-O11 : 1,475(5)
	-O9 : 1,493(5)		-O12 : 1,488(5)
	-O10 : 1,584(5)		-O10 : 1,573(5)
	-O4 : 1,595(5)		-O3 : 1,599(5)

Les polyèdres YO_8 sont des antiprismes légèrement distordus et parfaitement isolés les uns des autres (figure III.B7). La distance la plus courte entre deux atomes d'yttrium voisins est égale à 5,715(3) Å. La distance Ln-Ln reste pratiquement constante dans toute les structures de ces phases [$d_{\text{La-La}}$ (5,734 Å) (**24**) $\approx d_{\text{Nd-Nd}}$ (5,719 Å) (**1**) $\approx d_{\text{Gd-Gd}}$ (5,705) (**25**) $\approx d_{\text{Y-Y}}$ (5,715 Å) $\approx d_{\text{Er-Er}}$ (5,712Å) (**26**)].

La même coordinence LnO_8 a été observée dans les composés $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$. Cependant le volume du site occupé par la terre rare diminue en allant de l'atome de lanthane vers celui de l'erbium. A titre d'exemple, dans LaO_8 , les distances interatomiques La – O varient entre 2,445 et 2,558 Å avec une valeur moyenne de 2,51 Å supérieure à celle donnée ci-dessus dans le cas du composé à l'yttrium (2,35 Å). Nous constatons également que les paramètres cristallins et le volume de la maille augmentent avec le rayon des ions Ln^{3+} (figure III.B8).

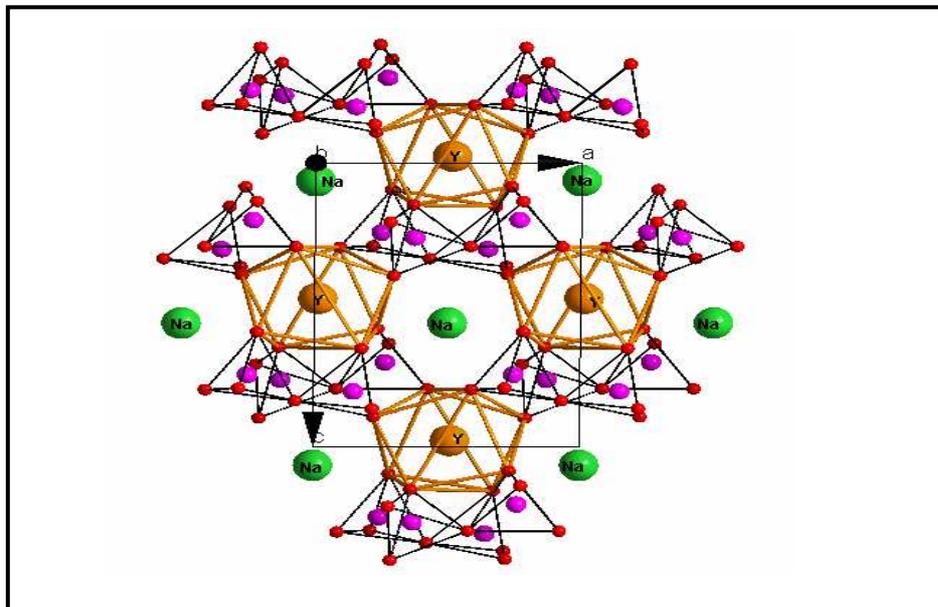


Figure III.B7 : Représentation des polyèdres d'yttrium entourés par les unités $[\text{PO}_4]$ et les atomes de sodium.

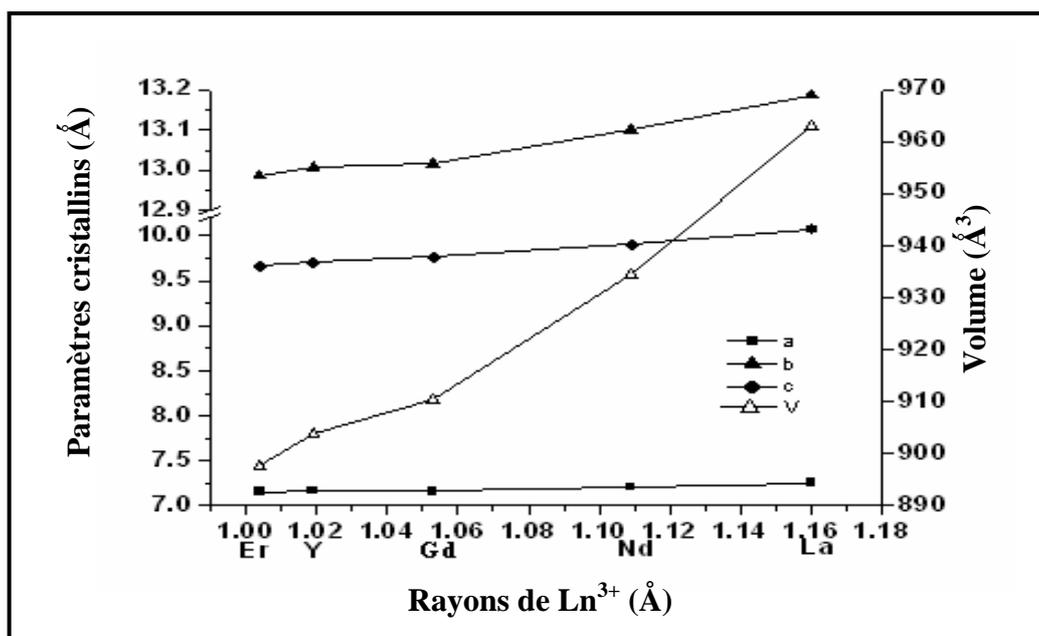


Figure III.B8 : Evolutions des paramètres cristallins dans les composés $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$.

I- 4- c- Coordination des ions Na^+

La variation de l'environnement du sodium dans les structures des phases $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$ est remarquable. La première sphère de coordination de l'ion Na^+ est composée de six oxygène non pontants. Dans cette sphère de coordination, la longueur de la liaison Na-O ne varie pratiquement pas dans toute la série des ions Ln^{3+} . A première vue, le sodium est en coordination six dans tous les composés $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$. Cependant, si nous considérons les

valences des liaisons dans la structure de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ (Tableau III.B5), nous constatons qu'il y a un septième atome d'oxygène nommé O11, avec une plus faible valeur de valence. Cet atome assure la coordination sept au sodium. De la même manière, l'atome de sodium adopte une coordination sept dans la structure de $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$.

Tableau III.B5 : Distances interatomiques Na-O et valence du sodium dans $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

Atomes d'oxygènes	$\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$		$\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ (23)	
	Na-O (Å)	Valence de liaison	Na-O(Å)	Valence de liaison
O12_{NB}	2,372(6)	0,215	2,398(4)	0,200
O1_{NB}	2,419(5)	0,189	2,464(4)	0,168
O9_{NB}	2,468(6)	0,166	2,482(4)	0,160
O5_{NB}	2,481(5)	0,160	2,479(4)	0,161
O8_{NB}	2,536(5)	0,138	2,583(4)	0,121
O6_{NB}	2,734(5)	0,081	2,749(4)	0,078
O11_{NB}	2,987(5)	0,041	3,050(4)	0,034
O7_B	(2,991)(6)	0,04	(3,215)	(0,022)

Dans la structure de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$, l'ion Na^+ a une coordination de huit atomes d'oxygène formant un polyèdre NaO_8 irrégulier. Il est intéressant de noter que ce huitième atome d'oxygène nommé O7, est le premier atome d'oxygène pontant la chaîne phosphate au polyèdre de coordination de l'atome de sodium (figure III.B8).

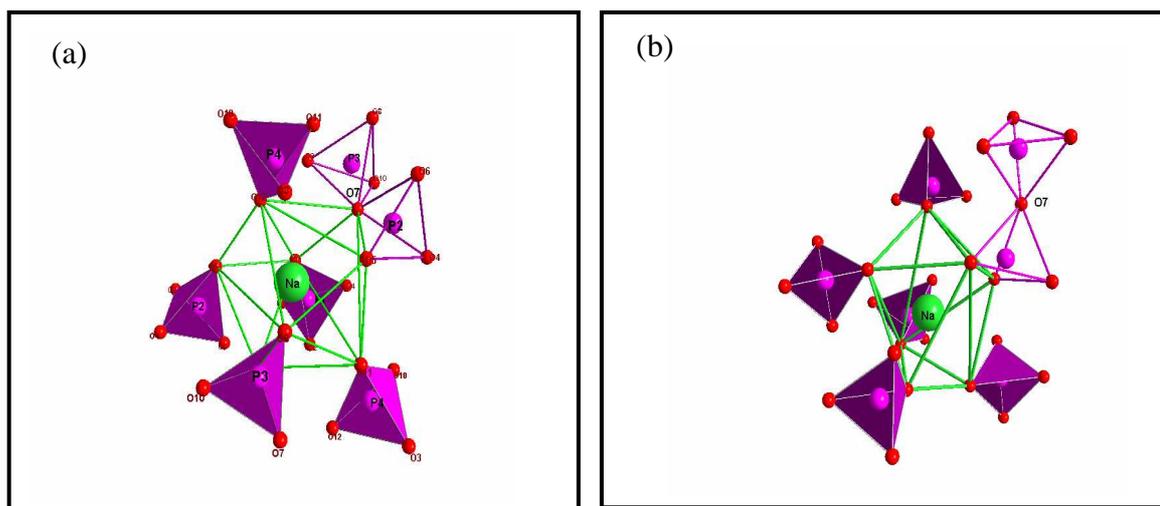


Figure III.B8 : Polyèdre de coordination de l'atome de sodium (argent) dans $\text{Na(Ag)Y}(\text{PO}_3)_4$ (a) et $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ (b).

Une observation soigneuse de la distance interatomique $\text{Na}(\text{Ag})\text{-O}_7$ dans les cinq composés $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$ montre qu'elle est clairement réduite par rapport aux autres distances $\text{Na}(\text{Ag})\text{-O}$ qui, elles, restent pratiquement constantes lorsque la taille des atomes de terres rares devient plus petite (Tableau III.B6). En effet, à partir du composé $\text{NaGd}(\text{PO}_3)_4$, la valeur de la valence de liaison correspondante (0,035) devient suffisamment significative pour considérer que l'atome de sodium possède une coordinence huit. En d'autres termes, la réduction du volume occupé par les ions Ln^{3+} semble conduire à une expansion du site de l'atome de sodium dans les composés $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$.

Tableau III.B6 : Longueur (Å) et valence de la liaison Na-O_7 dans $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd , Gd , Y et Er).

Ln	Na-O(7)	Valence de liaison	Coord.	Références
La	3,215	0,022	7	(24)
Nd	3,123	0,028	7	(1)
Gd	3,046	0,035	8	(25)
Y	2,991	0,040	8	Ce travail
Er	2,975	0,042	8	(26)

Dans $\text{Na}_{0,93}\text{Ag}_{0,07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$, les ions Ag^+ sont substitués aux ions Na^+ dans des sites de coordinence huit avec des distances Ag-O variant de 2,372 à 2,991 Å. Chaque polyèdre d'argent partage deux faces et un sommet avec les polyèdres contenant les ions Y^{3+} (figure III.B9). Le site de l'argent est isolé. La distance Ag-Ag entre premiers voisins, égale à 5,9Å, est trop importante pour envisager des interactions $d^{10}\text{-}d^{10}$ entre ces atomes.

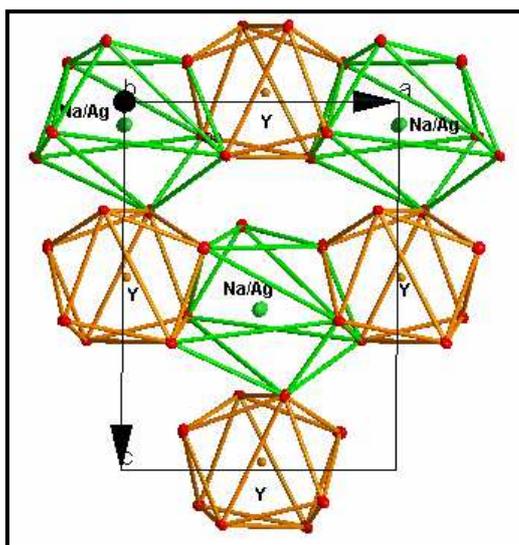


Figure III.B9 : Représentation de l'environnement des polyèdres oxygénés des atomes de sodium (argent) et d'yttrium dans $\text{Na}_{0,93}\text{Ag}_{0,07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ dans le plan ab (vue des ellipsoïdes)

I- 5- Etude vibrationnelle de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$

Le phosphate de sodium $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$, il est isostructural de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$. Ainsi les représentations irréductibles des différents modes internes et externes (translation, rotation, acoustique) du phosphate d'yttrium seront similaires à celles déterminées pour le phosphate de lanthane dans la partie précédente.

Les spectres d'absorption infrarouge du composé cristallisé $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ sont enregistrés dans l'intervalle $1500-400\text{ cm}^{-1}$, domaine d'absorption de l'ion phosphate. Quant au spectre de diffusion micro Raman, il est obtenu de $100\text{ à }1500\text{ cm}^{-1}$, englobant le domaine des modes internes et externes des cations et de l'anion $(\text{PO}_3)^-$. Les spectres d'absorption infrarouge (figure III.B10) et Raman (figure III.B11) sont représentés en comparaison avec ceux obtenus pour le composé cristallisé $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

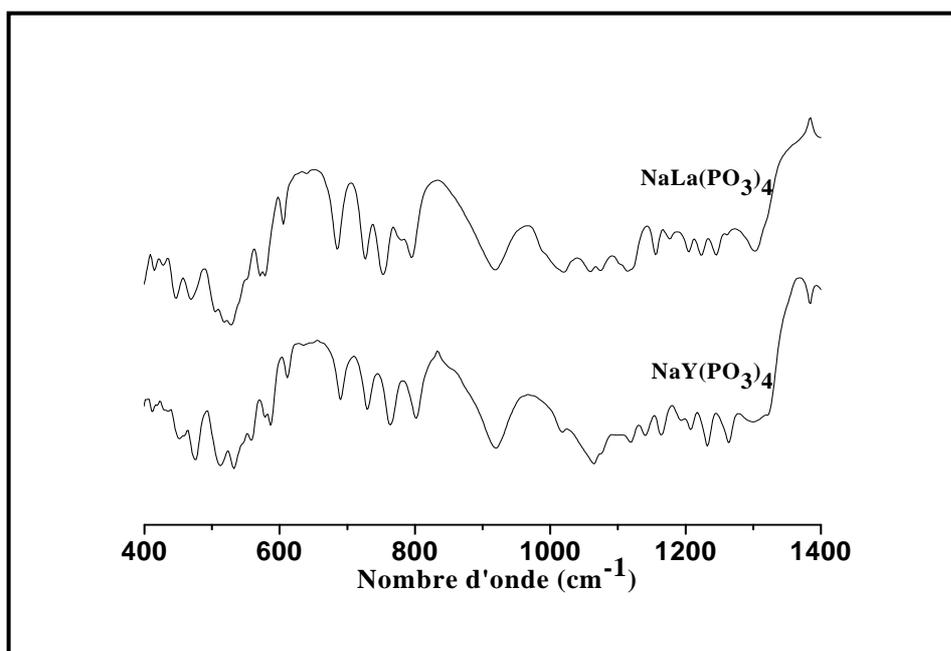
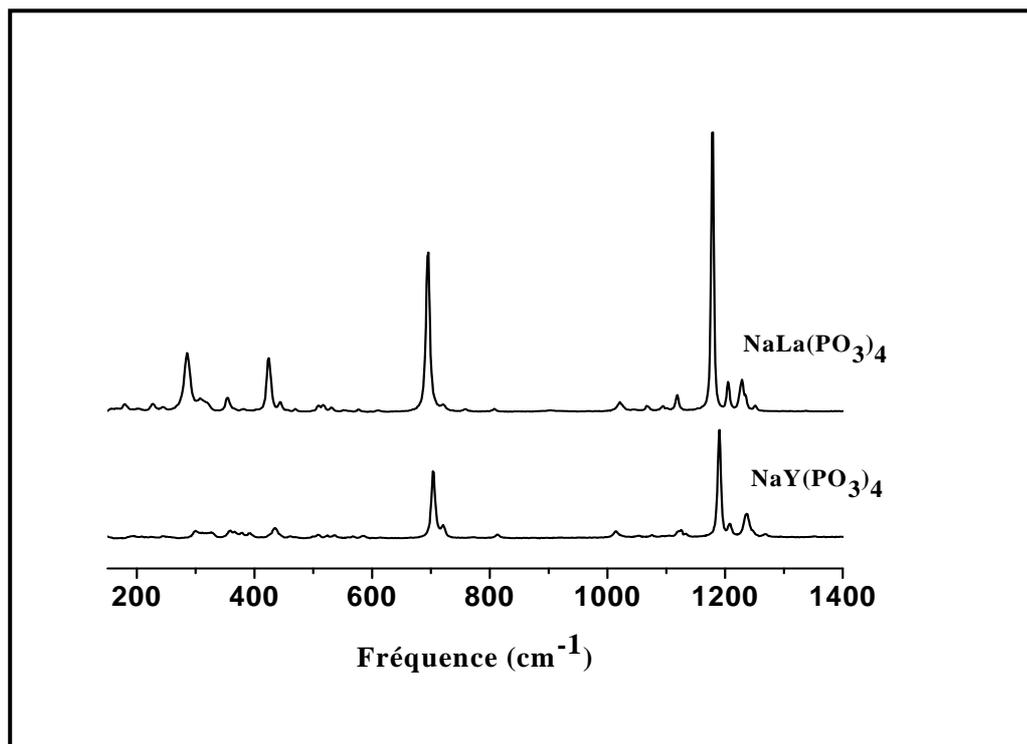


Figure III.B10 : Spectre d'absorption FT-IR de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

Figure III.B11 : Spectre Raman de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$.

Les fréquences de l'anion $(\text{PO}_3)^-$ sont attribuées à l'espèce $(\text{PO}_2)^-$ et au pont P-O-P qui relie les anions pour former les chaînes phosphates. Le nombre des bandes et des pics observés respectivement dans le spectre d'absorption infrarouge et Raman est en accord avec les prédictions théoriques (Tableau III.B7).

L'examen de ce tableau indique un léger déplacement des fréquences ν_{asPOP} , ν_{sPOP} de la structure $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ par rapport aux fréquences ν_{asPOP} , ν_{sPOP} de la structure $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$. Ceci est dû probablement à l'influence du cation Ln^{3+} sur la liaison P-O. En effet, Cruickshank (27) a conclu, lors de l'étude vibrationnelle des diphosphates doubles RbLnP_2O_7 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$), que cette évolution s'explique par l'ouverture de l'angle POP et la diminution des paramètres cristallins qui conduit à l'augmentation des forces de répulsions.

Tableau III.B7 : Fréquences d'absorption infrarouge (IR) et de diffusion Raman observées (cm^{-1}) pour le composé $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$.

IR	Raman	Assignements
1382w		vsPO ₂ + vasPO ₂
1319w		
1296s		
1263sm	1266vw	
1232sm	1235m	
1205m	1229w	
	1207w	
1192m	1190vs	
1162w	1175vw	
1140s	1131vw	
	1120w	vasPOP + vsPOP
1116s	1117vw	
1093w	1097vw	
1074s	1073vw	
1068s	1066vw	
1062vs	1051vw	
1045w	1040vw	
	1020vw	
1014m	1013m	
1003w	1005vw	
968vw		
916vs		
860w		
827w	817vw	
	811vw	
800s	799w	
792m		
761vs	768w	
729s	720m	
	703s	δPO ₂ + δPOP + modes externes
688m		
646vw		
630w		
611m	606vw	
586s	581w	
578w		
567m	566vw	
	553vw	
530vs	534vw	
511vs	522w	δPO ₂ + δPOP + modes externes
	506w	
474s	466vw	
455w	457vw	
449m	444vw	
	433m	
410m	406vw	
	390w	
	376w	
	361w	
	355w	δPO ₂ + δPOP + modes externes
	319vw	
	323w	
	297m	
	241vw	
	218w	
	205vw	
	190vw	
	184w	

II- Etude de la luminescence des ions Ag^+ dans le cristal $\text{Na}_{0,93}\text{Ag}_{0,07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$

A la différence des cristaux au lanthane, les composés à l'yttrium dopés à l'argent ne présentent aucune photosensibilité à la lumière. Ces cristaux restent transparents et ne manifestent aucun noircissement, quelque soit le temps d'exposition aux rayons U.V.- visible. Une tentative d'interprétation de ce changement de comportement vis-à-vis de la lumière sera exposée à la fin de cette partie.

Les mesures de luminescence ont été réalisées sur des cristaux finement broyés. Le composé $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ n'est pas optiquement actif. En conséquence, les centres fluorescents observés lors de l'étude spectroscopique de la phase $\text{Na}_{0,93}\text{Ag}_{0,07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ seront attribués à l'ion Ag^+ .

II- 1- Spectres d'excitation et d'émission des cristaux

Les spectres d'émission et d'excitation mettent en évidence un seul centre fluorescent. La figure III.B12 présente les spectres d'émission et d'excitation du cristal $\text{Na}_{0,93}\text{Ag}_{0,07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ enregistrés à température ambiante. Sous excitation à 225 nm, l'émission se situe dans le domaine de l'U.V., avec un maximum à 353 nm. Sa répartition spectrale s'étend sur une large gamme de longueurs d'onde : 280 à 450 nm. Cette bande est légèrement dissymétrique, sa présentation en énergie confirme cette tendance (figure III.B13).

Le spectre d'excitation correspondant à cette émission présente un maximum à 225 nm. Le décalage de Stokes est de 16115 cm^{-1} .

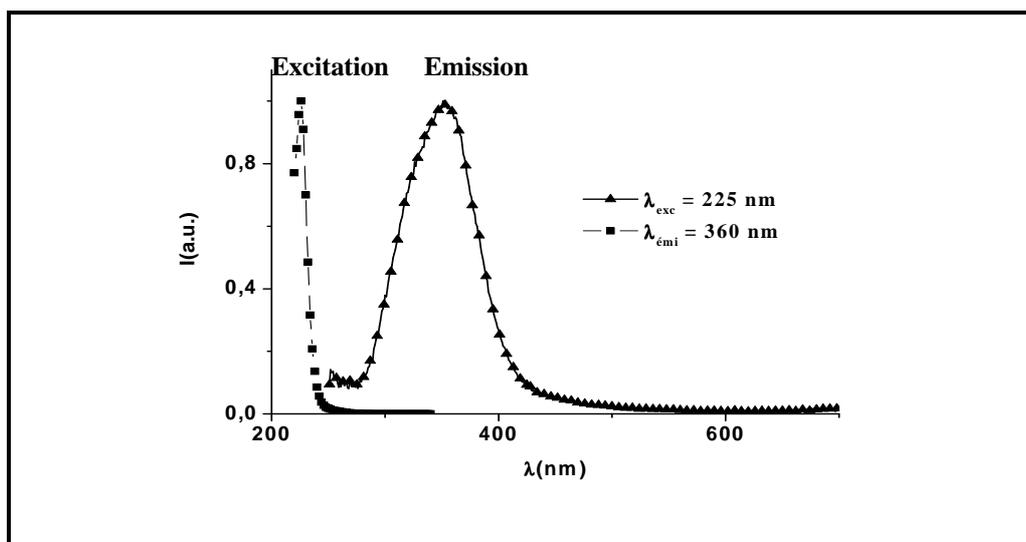


Figure III.B12 : Spectres d'excitation et d'émission des cristaux $\text{Na}_{0,93}\text{Ag}_{0,07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$, $T = 300\text{K}$.

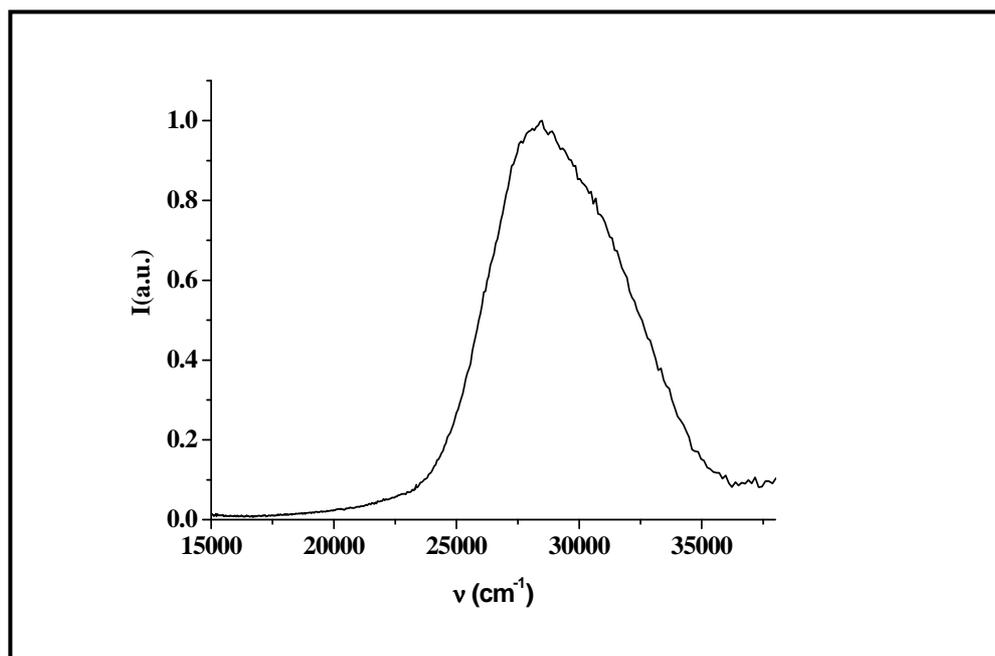


Figure III.B13 : Spectre d'émission des cristaux $\text{Na}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ en énergie.

II- 2- Effet de la longueur d'onde d'excitation

Afin de comprendre l'origine de la dissymétrie de la bande d'émission, nous avons fait varier la longueur d'onde d'excitation. La figure III.B14 présente les spectres d'émission sous excitation à 222, 225 et 230 nm. L'examen de ces spectres montre une évolution sensible de la bande. Deux phénomènes peuvent être distingués :

i) la largeur à mi-hauteur varie avec la longueur d'onde d'excitation. Un tel comportement sera observé ultérieurement dans la luminescence d'argent dans les verres.

ii) les maxima d'émission se déplacent légèrement vers le rouge quand la longueur d'onde d'excitation augmente. En effet, l'excitation à 222 et à 230 nm favorise respectivement une désexcitation radiative avec des maxima à 345 et 360 nm. Tandis que l'excitation à 225 nm permet d'observer l'émission à 353 nm avec un maximum d'intensité.

En conséquence le spectre d'émission peut être décomposé en plusieurs composantes. A titre d'exemple, la décomposition de l'émission enregistrée à partir des excitations 222, 225 et 230 nm en deux gaussiennes donne les résultats présentés sur la figure III.B15. L'intensité de la première composante diminue alors que celle de la deuxième augmente. Ainsi, l'évolution observée envisage la présence d'au moins deux sites pour l'ion Ag^+ au sein de $\text{Na}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$.

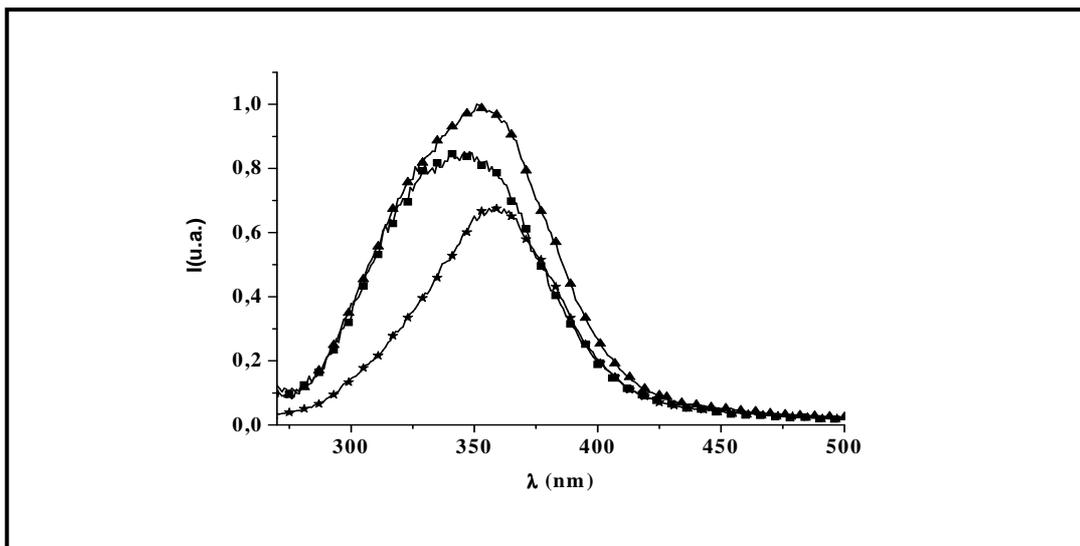


Figure III.B14 : Spectres d'émission des cristaux $\text{Na}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ des excitations de $\lambda_{\text{exc}} = 222 \text{ nm}$ (■ ■ ■), $\lambda_{\text{exc}} = 225 \text{ nm}$ (▲ ▲ ▲), $\lambda_{\text{exc}} = 230 \text{ nm}$ (★★★).

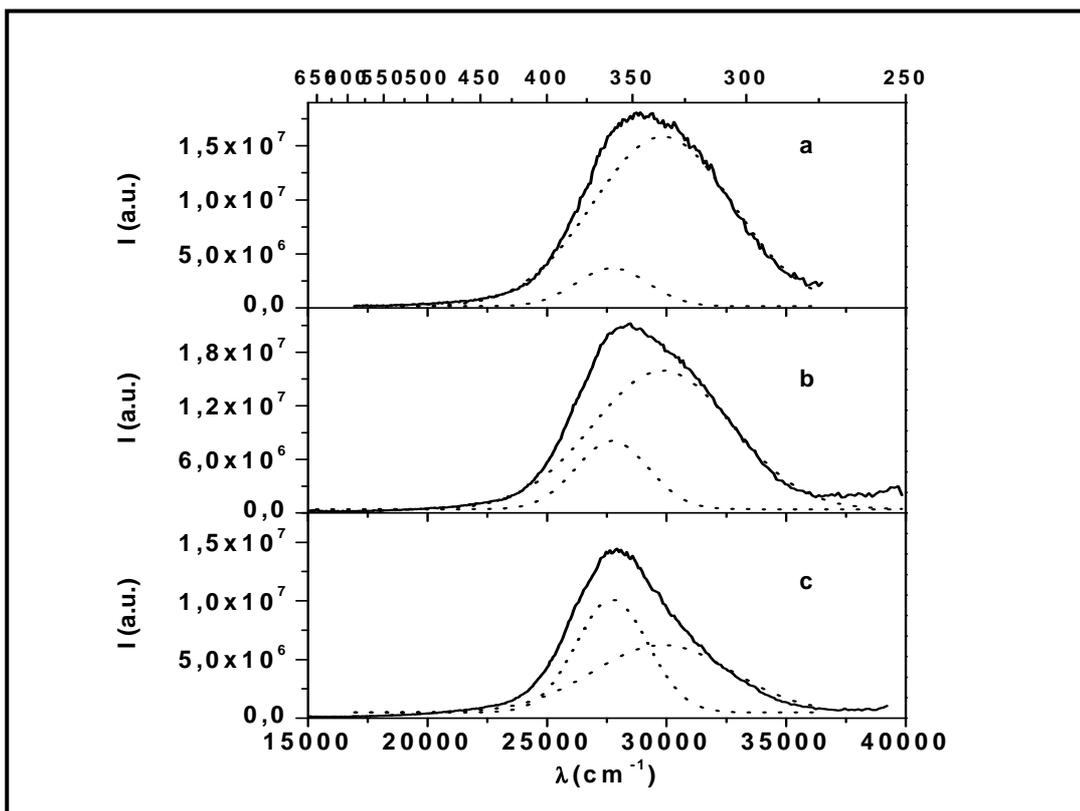


Figure III.B15 : Décomposition de l'émission en deux gaussiennes pour des excitations à $\lambda_{\text{exc}} = 222 \text{ nm}$ (a), $\lambda_{\text{exc}} = 225 \text{ nm}$ (b), $\lambda_{\text{exc}} = 230 \text{ nm}$ (c).

II- 3- Déclins de luminescence

Les déclins de luminescence à 310 et 360 nm ont été enregistrés à température ambiante pour des excitations à 222 et 230 nm. Ces excitations ont été sélectionnées pour obtenir des courbes de déclin reflétant le mieux possible la contribution maximale des centres d'émission.

Sur la figure III.B16, les déclins n'apparaissent pas monoexponentiels. Dans un premier temps, les constantes de temps ont été déterminées, en décomposant les courbes de déclin en deux exponentielles, par la formule :

$$I = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

Les durées de vie calculées sont respectivement de $\tau_1 = 0.7 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 7.4 \mu\text{s}$ et $\tau_1' = 0.9 \mu\text{s}$, $\tau_2' = 11.4 \mu\text{s}$ pour les émissions à 310 et à 360 nm. Sur la figure III.B16, il apparaît que les courbes bi exponentielles, de couleur verte pour une émission à 310 nm et de couleur rouge pour une émission à 360 nm, résultantes du calcul ne coïncident pas parfaitement avec celles des déclins expérimentaux.

En revanche, la figure III.B17 montre qu'une décomposition en trois exponentielles permet d'obtenir une meilleure coïncidence avec les courbes de déclins, en utilisant la formule :

$$I = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3 \exp(-t/\tau_3)$$

Les durées de vie ainsi calculées sont respectivement de $\tau_1 = 0,5 \mu\text{s}$, $\tau_2 = 3,8 \mu\text{s}$, $\tau_3 = 12,4 \mu\text{s}$ et $\tau_1' = 0,7 \mu\text{s}$, $\tau_2' = 4,3 \mu\text{s}$, $\tau_3' = 16,6 \mu\text{s}$ pour les émissions à 310 et à 360 nm.

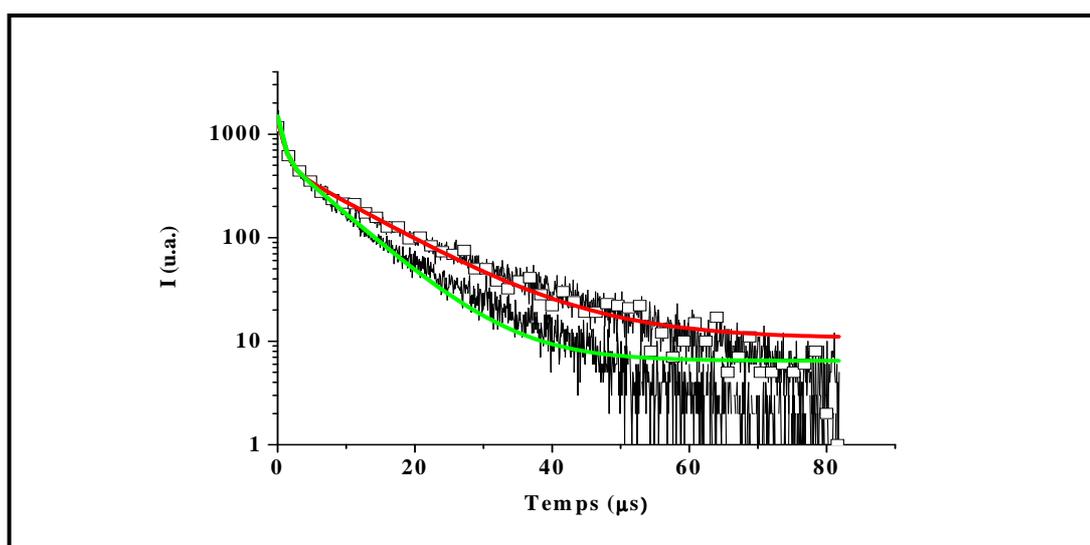


Figure III.B16 : Représentations des déclins de luminescences enregistrés à, $\lambda_{\text{exc}} = 222 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{émi}} = 310 \text{ nm}$ (—) ; $\lambda_{\text{exc}} = 230 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{émi}} = 360 \text{ nm}$ ($\square \square \square$). À $T = 300\text{K}$. Les courbes verte et rouge résultent de la décomposition en deux exponentielles.

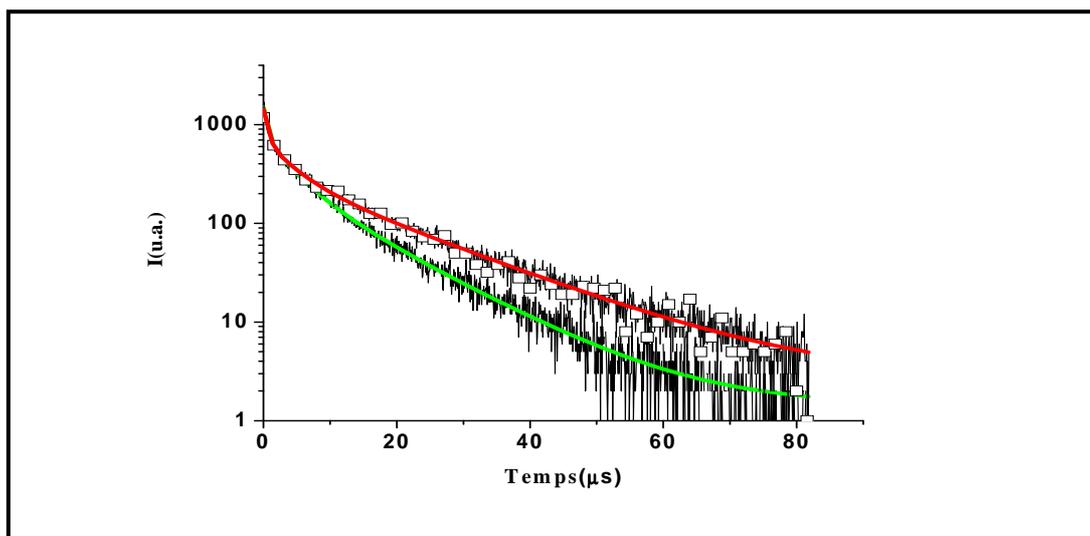


Figure III.B17 : Représentations des déclin de luminescence enregistrés à, $\lambda_{\text{exc}} = 222 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{emi}} = 310 \text{ nm}$ (—) ; $\lambda_{\text{exc}} = 230 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{emi}} = 360 \text{ nm}$ ($\square \square \square$). À $T = 300 \text{ K}$. Les courbes verte et rouge résultent de la décomposition en trois exponentielles.

III- Discussion et conclusions

III- 1- Cristallographie

La croissance cristalline des cristaux de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{Na}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ a été réalisée par refroidissement lent d'un mélange contenant un excès de Na_2O (Ag_2O) et P_2O_5 selon la composition $6 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 38 \text{ Na}_2\text{O} (x\text{Ag}_2\text{O}) - 56 \text{ P}_2\text{O}_5$ du diagramme ternaire.

L'étude cristallographique des composés $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{Na}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ permet de décrire les modèles structuraux adoptés par ces polyphosphates. La charpente de ces composés est constituée de chaînes infinies $(\text{PO}_3)_\infty$ de forme serpentine suivant la direction a . Nous distinguons des distances phosphore-oxygène courtes et longues. Les atomes d'oxygène qui assurent la connexion entre les tétraèdres $[\text{PO}_4]$ offrent des distances P-O de l'ordre de $1,60 \text{ \AA}$. Ceux qui participent à l'environnement immédiat des autres cations (Y^{3+} , Na^+ ou Ag^+) sont responsables des liaisons P-O courtes de l'ordre de $1,50 \text{ \AA}$.

L'étude structurale montre que dans le polyphosphate $\text{Na}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$, les ions Ag^+ remplacent statiquement les ions Na^+ , dans son site de coordinance huit. Et sont isolés les uns par rapport aux autres ($\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+ : 5,9 \text{ \AA}$), ce qui rend impossible toute interaction $d^{10} - d^{10}$. La grande coordinance de l'argent et des distances Ag-O supérieures à celles observées dans l'oxyde d'argent Ag_2O (**28**) permet de conclure que la liaison Ag-O a un caractère plutôt ionique.

III- 2- Propriétés photoluminescentes

Les spectres d'émissions du composé $\text{Na}_{0,93}\text{Ag}_{0,07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ mettent en évidence une seule bande asymétrique dans l'U.V. Son origine ne peut pas être associée à des interactions Ag^+-Ag^+ . En effet, les paires $(\text{Ag}_2)^{2+}$ ont été généralement observées pour des structures permettant des courtes distances entre atomes d'argent proches voisins de l'ordre de 3Å (29). La présence éventuelle d'impuretés telles que AgPO_3 est impossible, car les mesures optiques ont été réalisées sur des cristaux de grandes tailles broyés et préalablement lavés à l'acide nitrique diluée. En outre, le composé AgPO_3 présente, en plus d'une émission dans l'U.V., une deuxième dans le visible qui n'apparaît pas sur les spectres d'émission.

Le spectre d'excitation du composé $\text{Na}_{0,93}\text{Ag}_{0,07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$, enregistré pour une émission à 353 nm, indique que le maximum de la bande d'excitation est à environ 225 nm. Cette valeur est proche de celle observée dans l'ion Ag^+ libre égale à 228,6 nm, attribuée à la transition dipolaire électrique $d^{10} ({}^1\text{S}_0) \rightarrow d^9s ({}^3\text{D}_1)$ (30). De plus, la position du maximum d'émission est semblable à celle de l'ion Ag^+ dans les phosphates cristallisés $\text{AgMg}(\text{PO}_3)_3$ et $\text{AgBa}(\text{PO}_3)_3$ (31) ne possédant qu'un seul site cristallographique isolé. On en conclut donc que l'émission observée résulte bien d'un ion Ag^+ dans un site isolé dont le niveau émetteur serait fortement soumis à l'action du champ cristallin, expliquant ainsi le décalage de Stokes important comparé à ceux donnés dans la littérature (31).

En outre, ce décalage de Stokes, égal à 16115 cm^{-1} , est largement supérieur à celui trouvé dans le cas du composé cristallisé $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$. Cette augmentation peut être corrélée au raccourcissement sensible de la liaison Ag-O dans le cristal d'yttrium. En effet, les valeurs de cette liaison sont comprises entre 2,372 Å et 2,991 Å pour les cristaux à l'yttrium et 2,398 Å et 3,215 Å dans le cas de ceux au lanthane. De plus, les cations Y^{3+} dans la deuxième sphère de coordination de l'ion Ag^+ optiquement actif assurent une meilleure cohésion du réseau hôte, en raison de leur petite taille par rapport aux cations La^{3+} . Cet approche peut permettre d'expliquer que $\text{Na}_{0,93}\text{Ag}_{0,07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ n'est pas photosensible au U.V. contrairement à $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ qui noircit.

La dissymétrie de l'émission observée n'est, à priori, pas facile à interpréter dans la mesure où la structure ne permet qu'un seul type de site pour l'ion Ag^+ et que la possibilité d'occuper le site de l'ion Y^{3+} est à rejeter. Par contre, une inhomogénéité de répartition de ces ions dans le site des ions Na^+ n'est pas à exclure, en raison du faible taux de substitution (7% d'ions Ag^+). Cette répartition non uniforme pourrait entraîner des légères modifications des sites occupés par l'argent, par diminution de symétrie, par exemple. Difficilement

délectable par la diffraction des rayons X mais sensible en luminescence, cette distribution de sites relativement étroite serait responsable de la multi-émission très proche en longueur d'onde dont l'enveloppe serait la bande d'émission obtenue.

Ces émissions qui sont attribuées aux ions Ag^+ isolés, possèdent donc des caractéristiques temporelles très voisines. Les durées de vie les plus lentes calculées pour les émissions à 310 et 360 nm sont du même ordre de grandeur que celles des ions Ag^+ dans la structure borate (14 μs) dans laquelle la symétrie du site de l'argent est considérée comme basse (32). En outre, les composantes rapides et lentes peuvent être comparées avec celles signalées par Jimenez et al pour des verres aluminophosphate dopés à l'argent (33). Dans ces verres, les ions Ag^+ isolés sont la seule source de luminescence dont les déclin ont été interprétés en utilisant un modèle dit à « quatre niveaux » précédemment appliqué dans l'étude de l'ion Ag^+ dans des verres silicates (34). Ce modèle (figure III.B18) comprend un état fondamental (niveau 1), un état singulet (niveau 4) directement excité par un rayonnement laser et deux états proches thermalisés (niveaux 2 et 3). Initialement, le niveau 4 excité peut se désexciter radiativement vers le niveau 1 et peut, non radiativement, se relaxer vers les niveaux 2 et 3. Les durées de vie les plus rapides $\tau_1 = 0,5 \mu\text{s}$ et $\tau_1' = 0,7 \mu\text{s}$ calculées après la décomposition des déclin en trois exponentielles pourraient être attribuées à l'émission de l'état singulet (niveau 4) vers l'état fondamental (niveau 1). Après un temps bref, le niveau supérieur est vidé, et les niveaux les plus bas (2 et 3) sont peuplés, le système se comporte comme un modèle à trois niveaux.

Dans ce contexte, nous proposons que les durées de vie les plus rapides ($\tau_2 = 3,8 \mu\text{s}$ et $\tau_2' = 4,3 \mu\text{s}$) et celles les plus lentes ($\tau_3 = 12,4 \mu\text{s}$ et $\tau_3' = 16,6 \mu\text{s}$) de l'émission des ions Ag^+ soient liées à la relaxation radiative à partir des deux niveaux métastables supérieur (3) et inférieur (2), respectivement vers l'état fondamental.

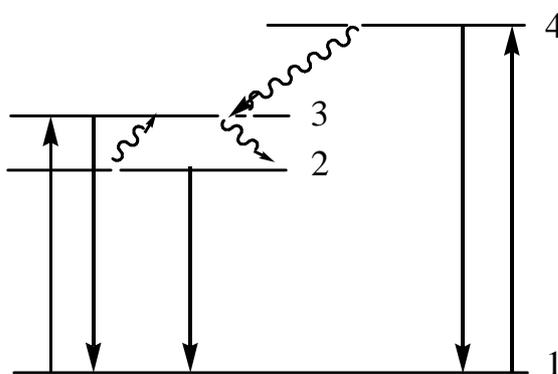


Figure III.B18 : Illustration schématique du modèle à quatre niveaux (34).

Références bibliographiques du chapitre III

1. H. Koizumi, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 2254.
2. D. Ben Hassen, N. K. Ariguib, M. Dbbabi et M. Trabelsi, *C. R. Acad. Sc. Paris.* 294 (1982) 375.
3. D. Ben Hassen, N. K. Ariguib et M. Trabelsi, *Thermochimica Acta.* 65 (1983) 35.
4. Z. Otwinowski, W. Minor, in: C.W. Carter, R.M. Sweet (Eds.), *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography*, vol. 276, Academic Press, London, (1997) 307.
5. G.M. Sheldrick, *SHELXL97*, A program for Crystal Structure refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
6. J. Matuszewski, J. Kropiwnicka, T. Znamierowska, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 285
7. J. Amami, M. Ferid, M. Trabelsi-Ayedi, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 2144.
8. I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B* 41 (1985) 244.
9. w. Rekik, H. Naili et T. Mhiri, *Acta Cryst. C*60 (2004) i50.
10. A. Bertoluzza, in: C. Sandorfy, T. Theophanides (Eds.), *Spectroscopy of Biological Molecules*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, (1984) 191.
11. H. Meyer, A. Hobert, D. Barz. Stachel, *Vib. Spectrosc.* 6 (1994) 323.
12. P. Boutinaud et H. Bill, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 55
13. M. Mesnaoui, C. Parent, B. Tanguy, M. Maazaz, G. Le Flem, *Eur. J. Solid State Chem.* 29, (1992) 1001.
14. I. Belharouak. C. Parent, P. Gravreau, J. P. Chaminade, G. Le Flem et B. Moine, *J. Solid State Chem*, 149 (2000) 284.
15. P. Boutinaud, A. Monnier, D. Lovy, H. Bill, *J. Phys. Chem., Solids* 61 (2000) 1663
16. H. W. Etzel et J. H. Schulman, *J. Chem. Phys*, 22 (1954) 1549.
17. D. Mönke et D. Ehrt, *Glass Sci. Technol.* 77 (2004) 239.
18. A. Dmitryuk, S. Paramzina, A. Perminov, N. Solov'eva et N. Timofeev, *J. Non Cryst. Solids*, 202 (1996) 173.
19. Y. Kondo, H. Inouye, S. Fujiwara, T. Suzuki, T. Mitsuyu, T. Yoko et K. Hirao, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 1244.
20. R. Yokota, et H. Imagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 23 (1966) 1038.

21. T. Feldman et A. Treinin, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2754.
22. D. Ehrt, P. Ebeling, U. Natura, *J Non-Cryst. Solids*, 263-264 (2000) 240.
23. H. Bill, D. Lovy et H. Hagemann, *Sol. State. Comm.* 70 (1989) 511.
24. M. El Masloumi, I. Imaz, J. P. Chaminade, J. J. Videau, M. Couzi, M. Mesnaoui, M. Maazaz, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3581.
25. Amami, M. Ferid, M. Trabelsi-Ayedi, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 2144.
26. S. I. Maksimova, V. A. Masloboev, K. K. Palkina, A. A. Sazhenkov, and N. T. Chibiskova, *Russian. J. Inorg. Chem.* 33 (1988) 1434.
27. D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* (1961) 5486.
28. L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* (1958) 4186.
29. K.H. Jost, *Acta Cryst.* 14 (1961) 779.
30. D. S. McClure: *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals* (Academic Press, New York, 1968).
31. I. Belharouak, H. Aouad, M. Mesnaoui, M. Maazaz, C. Parent, B. Tanguy, P. Gravreau et G. Le Flem, *J. Solid State Chem.* 145 (1999) 97.
32. A. Meijerink, M. M. E. van Heek, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, 54(8) (1993) 901-906.
33. J. A. Jimenez, S. Lysenko, G. Zhang, H. Liu, *J. Mater Sci.*, 42 (2007) 1856-1863.
34. E. Borsella, G. Battaglin, M. A. Garcia, F. Gonella, P. Mazzoldi, R. Polloni, A. Quaranta, *Appl. Phys.* A71 (2000) 125.

Chapitre IV: Luminescence de l'argent dans les verres phosphates

Introduction

Les travaux antérieurs **(1-4)** réalisés sur des verres borates ou silicates mettent en évidence que l'effet de substitution du sodium par l'argent modifie les propriétés physico-chimiques. En effet, l'échange ionique des ions de sodium par ceux de l'argent provoque un réarrangement structural et ne peut donc pas être considéré comme une simple substitution.

Les principaux travaux, sur les verres phosphates dopés par l'argent, ont permis d'identifier plusieurs centres émetteurs à savoir, des ions Ag^+ isolés, des paires Ag_2^{2+} et Ag_2^+ **(5, 7)** et des espèces Ag_2^{3+} **(8)**. Cependant, peu d'informations existent sur son environnement et sur les évolutions structurales qui en découlent sous l'effet de l'accroissement de concentration en argent. La tendance serait que l'ion Ag^+ change son environnement, mais les attributions avancées sur les bandes d'émissions sont confuses et parfois contradictoires. La question est de savoir, quel site est responsable de quelle émission ? des ions Ag^+ isolés, des interactions Ag^+-Ag^+ ?, ...

Dans les verres silicates, beaucoup d'auteurs se sont intéressés à cette question afin de comprendre l'interaction argent-verre **(9, 10)**. Cependant, les difficultés et la complexité d'analyse pour identifier l'état d'oxydation de l'argent n'ont pas permis d'élucider parfaitement l'attribution des émissions. Des études supplémentaires sont donc nécessaires.

Ce chapitre comporte trois parties.

La partie A concerne, tout d'abord, l'étude des caractéristiques et de la photoluminescence de l'argent monovalent dans des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$. Etant donnée les conséquences de la photosensibilité sur la luminescence de l'argent dans les compositions homologues cristallisées (Chapitre III, partie A), celles-ci ne seront pas prises comme références. En conséquence, les hypothèses pour expliquer les mécanismes de fluorescence des différents émetteurs observés seront émises en accord avec les travaux précédents réalisés sur les verres silicates et borates.

La partie B sera consacrée à l'étude des propriétés optiques des composés vitreux $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pour amener des informations supplémentaires afin de parfaire les hypothèses précédemment avancées.

La partie C donne les résultats de l'étude liée au phénomène de réduction et d'agrégation de l'argent après irradiation laser des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0,1$ et $x = 0,75$).

A la différence du chapitre III où les deux systèmes $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ à l'état cristallisé ont été traités en parallèle, le Chapitre IV ne rapporte que les résultats des verres au lanthane de composition homologue. La raison en est que les compositions à l'yttrium vitrifient difficilement.

Partie A : Luminescence de l'argent dans les verres de composition $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$

I- Caractérisation des verres

I- 1- Caractérisations physico-chimiques

I-1-a-Analyse par diffraction X

L'analyse par diffraction X des différents verres élaborés a permis d'observer systématiquement un diffractogramme non résolu et large, ce qui confirme la nature vitreuse des composés préparés.

I- 1-b- Les mesures thermiques

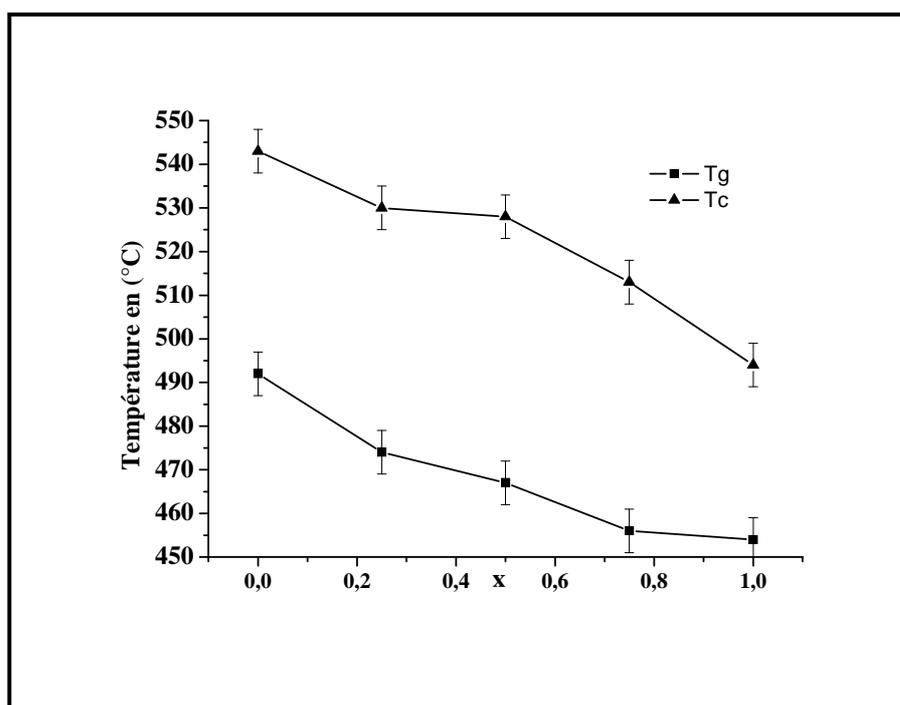


Figure IV-A1 : Evolution des températures de transition vitreuse Tg et de cristallisation Tc en fonction du taux de substitution en argent x dans les verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$.

Les températures de transition vitreuse (Tg) et de recristallisation (Tc) ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle. La figure IV-A1 montre que pour les verres du système $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$, l'enrichissement des verres en argent ($x = 0$ à $x = 1$) conduit à une diminution des deux températures Tg et Tc, respectivement de 492 à 454°C et

de 543°C à 494°C. Ce comportement semble montrer une diminution de la rigidité du réseau phosphate proprement dit, au profit d'un renforcement des interconnexions entre chaînes, assurées par l'intermédiaire des ions Ag^+ de plus en plus nombreux formant des liaisons -O-Ag-O- fortes à la place des liaisons -O-Na-O- plus faibles. La différence entre les deux températures caractéristiques des verres (T_c - T_g) reste grande et quasiment constante, ce qui permet de garder une bonne stabilité du verre dans tout le système.

I- 1-c- Les mesures de masse volumique

La masse volumique des verres de compositions $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ a été mesurée en fonction du taux de substitution d'argent x . Les résultats représentés sur la figure IV-A2 montrent une augmentation de la masse volumique quasiment linéaire lorsque la concentration en argent croît, sauf entre $x=0,8$ et 1. Le volume molaire (V_m) déduit montre une diminution jusqu'à $x=0,8$ puis une remontée à la valeur pour $x=1$ soit $152 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$. Ce comportement est cohérent avec l'évolution de T_g , traduisant de façon globale une légère extension du réseau vitreux qui tend à s'amenuiser pour les fortes concentrations en argent. Ce comportement a déjà été observé par Dubiel et al (3) lors de l'étude des verres silicates après échange ionique entre l'argent et le sodium

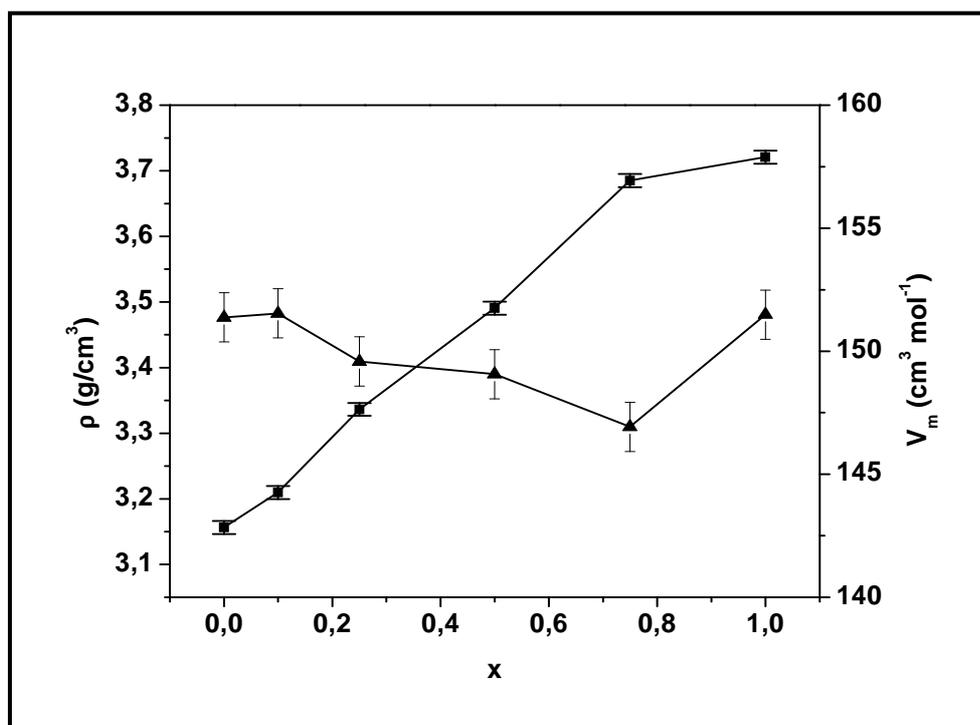


Figure IV-A2 : Evolution de la masse volumique ρ (■) et du volume molaire V_m (▲) en fonction du taux de substitution en argent x dans les verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$

I- 2- Caractérisations structurales

I-2-a- Spectroscopie de vibration Raman

Cette caractérisation structurale porte uniquement sur le verre de composition $x = 0$. Les modes de vibration des groupements phosphates qui constituent la charpente du verre $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ ont été identifiés par comparaison avec ceux déterminés pour les cristaux de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ (figure III A15 et tableau III-A13). Les deux spectres sont reportés sur la figure IV-A3.

Le verre $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ est caractérisé par un spectre dont le profil est l'enveloppe de son homologue cristallisé. Il montre la présence de quatre bandes larges, une première bande intense pointant successivement vers 1250 , 1180 , 1050 et 700 cm^{-1} et attribuées aux modes de vibrations respectivement de valence antisymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$, symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$, de déformation antisymétriques $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ et symétriques $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$. Le squelette phosphate du verre apparaît comme une réplique parfaite du cristal mais avec une structure désordonnée de tétraèdres PO_4 en constituant de longues chaînes.

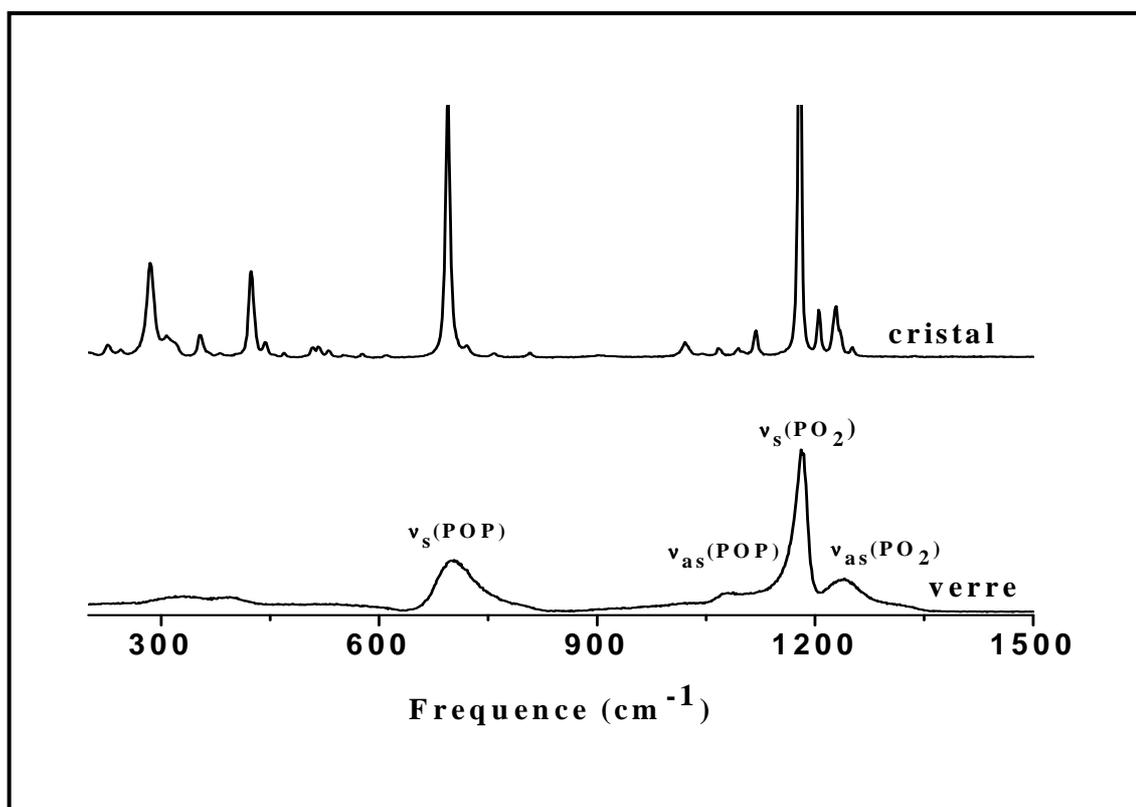


Figure IV-A3 : Spectres de diffusion Raman du composé $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ à l'état cristallisé et vitreux.

I- 2- b- RMN-MAS du ^{31}P

Les spectres MAS ^{31}P des deux verres étudiés $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ sont représentés sur la figure IV-A4. Ils ont un profil similaire, comportant un massif principal pointant à -28 ppm et un épaulement situé vers -12 ppm. Par contre, l'intensité du massif intense diminue pour le verre $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ au profit de celle de l'épaulement.

Les déplacements chimiques de ces résonances, référencés par rapport à l'acide phosphorique, correspondent, pour la première à des groupements phosphates terminaux, pour la seconde à des groupements intermédiaires, tous deux schématisés sur la figure IV-A5 (11). Il semble donc que le nombre de groupements terminaux, négligeable dans le verre au sodium, soit plus important dans le verre à l'argent. En d'autres termes, il y a une rupture modérée des chaînes phosphates entraînant une légère modification de structure en accord avec les modifications des propriétés physico- chimiques dans le verre à l'argent.

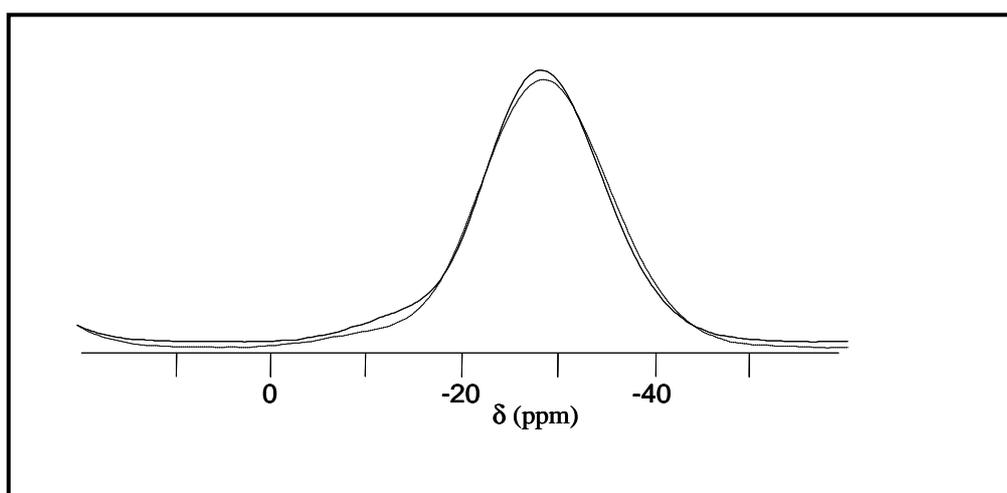


Figure IV-A4 : Spectres RMN-MAS du ^{31}P des verres $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ (----) et $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$ (—)

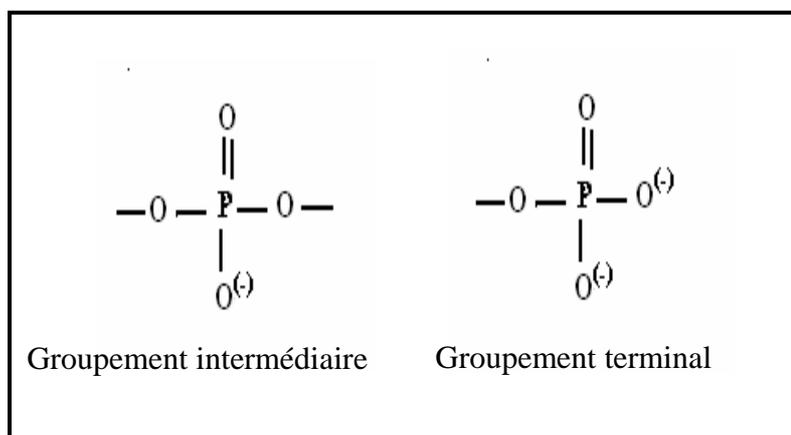


Figure IV-A5 : Groupements principaux dans les polyphosphates

II- Propriétés optiques des verres du système $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$

II- 1- Spectres d'absorption

Les spectres ont été enregistrés à température ambiante, par transmission à travers des lames à faces polies et parallèles, d'environ 100 microns d'épaisseur. L'absorption optique du verre de composition $x = 0$ représentée sur la figure IV-A6(a) constitue la référence pour le reste du système vitreux étudié. Le verre $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ manifeste une forte absorption pour des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm, avec un léger épaulement centré à 240 nm. Cette absorption a pour origine la bande de transfert de charge phosphore-oxygène avec des défauts additionnels dont on ignore la provenance.

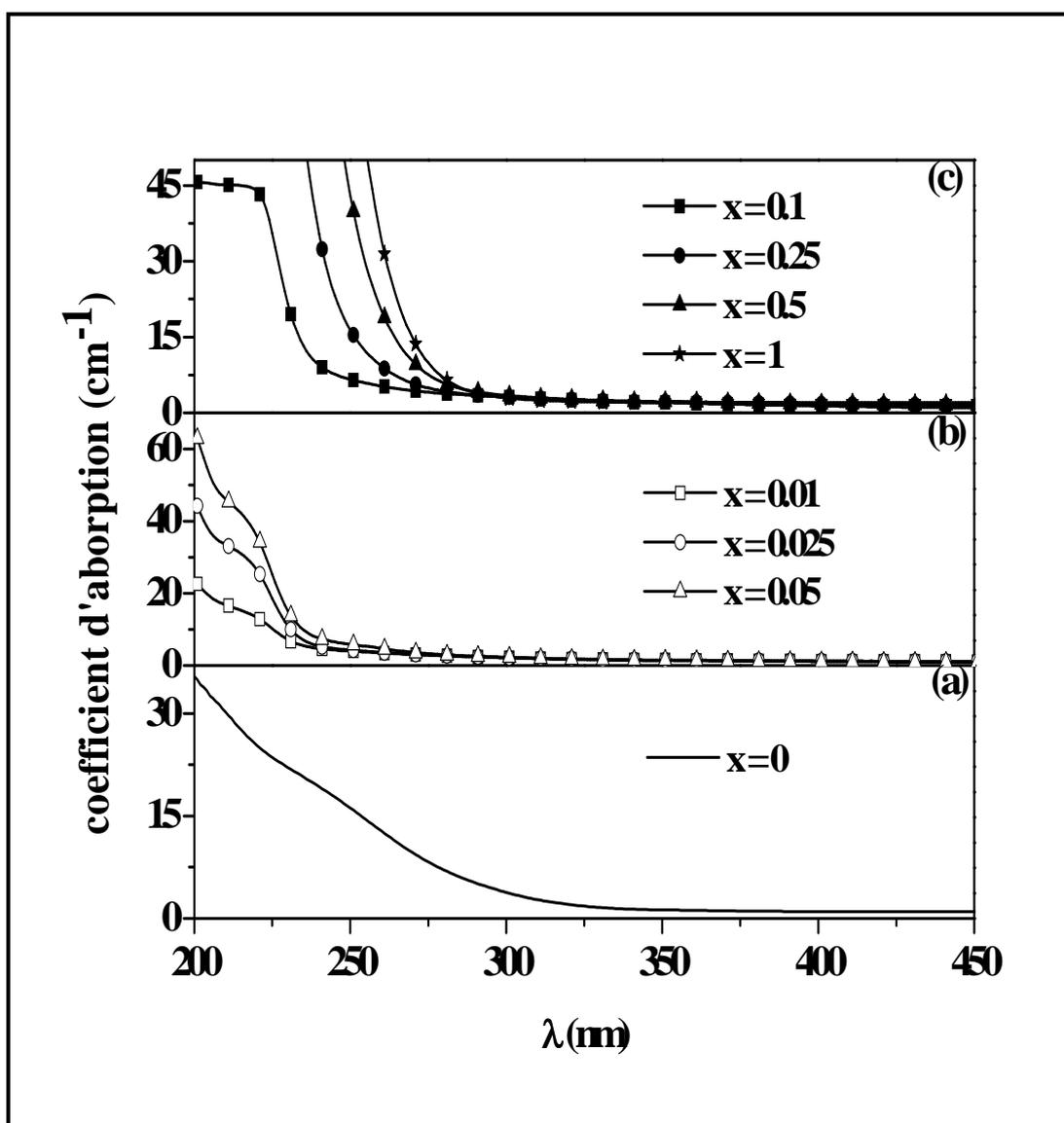


Figure IV-A6 : Spectres d'absorption des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ à $T = 300 \text{ K}$

L'addition de l'argent modifie considérablement l'allure des spectres d'absorption du verre. En désaccord avec les nombreuses études antérieures qui ont montré que l'introduction de l'argent monovalent se traduit par un épaulement progressif du pied de la bande vers les faibles énergies, nos spectres d'absorption réalisés sur les verres de composition $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ (figure IV-A6) montrent que :

i) l'ajout d'une faible quantité d'argent donne deux bandes d'absorptions du côté des faibles longueurs d'ondes centrées à 222 et 245 nm dont l'intensité augmente pour $0 < x \leq 0,05$ (figure IV-A6b).

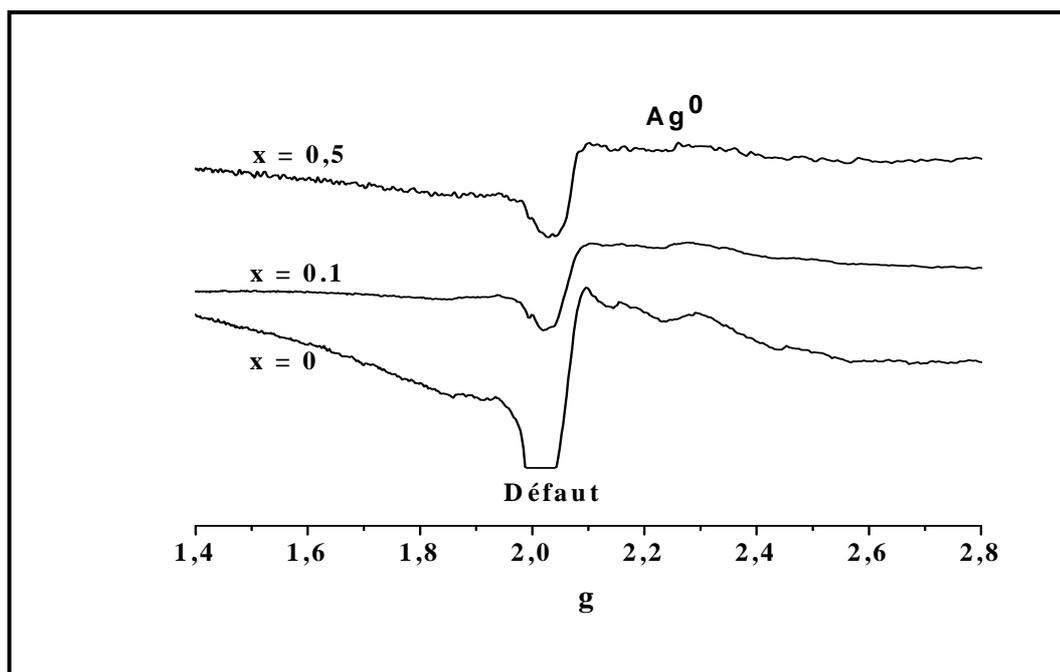
ii) pour $x = 0,1$, les deux bandes d'absorption sont confondues.

iii) pour $x > 0,1$, un front d'absorption se crée et se déplace progressivement jusqu'à 280 nm pour le verre de composition $x = 1$ (figure IV-A6c).

Cette évolution pourrait être attribuée au raccourcissement des distances Ag-O, d'après Hong et al (12).

La transparence dans le visible de l'ensemble de ces verres témoigne de l'absence d'agrégats d'argent de taille supérieure à 1 nm (13). Ceci n'écarte pas une réduction partielle des ions Ag^+ en Ag^0 grâce à des électrons extraits de liaisons P-O non pontantes (voir chapitre I) et dont la formation peut s'effectuer durant la vitrification et/ou les mesures d'absorption.

Leurs existences peut être vérifié par résonance paramagnétique électronique (RPE). La figure IV-A7 présente les spectres RPE mesurés à 4 K pour trois compositions. Le défaut correspondant au signal observé aux alentours de $g \approx 2$ appartiendrait au groupement phosphate d'où l'électron a été extrait et le signal très faible, à $g = 2.2$, pour le verre fortement concentré ($x = 0,5$), serait attribué à l'atome d'argent (14).

Figure IV-A7 : Spectres RPE des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ à $T = 4 \text{ K}$

II- 2- Identification des émetteurs

Le verre $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ ne manifeste aucune luminescence, quelles que soient les conditions de température et d'excitation. Par conséquent, les centres fluorescents qui seront observés par la suite dans les composés vitreux du système $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ seront attribués à la présence de l'argent, le seul élément optiquement actif dans la matrice.

La figure IV-A8 illustre le spectre d'émission d'un verre à très faible concentration en argent. Sous excitation à 230 nm, la composition vitreuse $x = 0,01$ présente une seule émission nommée (A_1) s'étendant dans l'U.V. de 250 à 350 nm, avec un maximum à 290 nm.

La figure IV-A9 présente le spectre d'émission d'un verre de concentration intermédiaire. L'excitation à 245 nm de $x = 0,1$ met en évidence un deuxième centre émetteur nommé (A_2), avec un maximum à 366 nm. Le chevauchement entre les deux émissions (A_1) et (A_2) ne nous permet pas de préciser le propre domaine d'émission de (A_2).

Sous excitation à 285 nm, les verres riches en argent présentent une large bande dissymétrique. Un exemple est donné à la figure IV-A10 pour $x=0,5$. Elle est formée par deux composantes, l'émetteur (A_2) et un nouveau centre nommé (A_3) détecté à plus basse énergie et culminant à environ 460 nm.

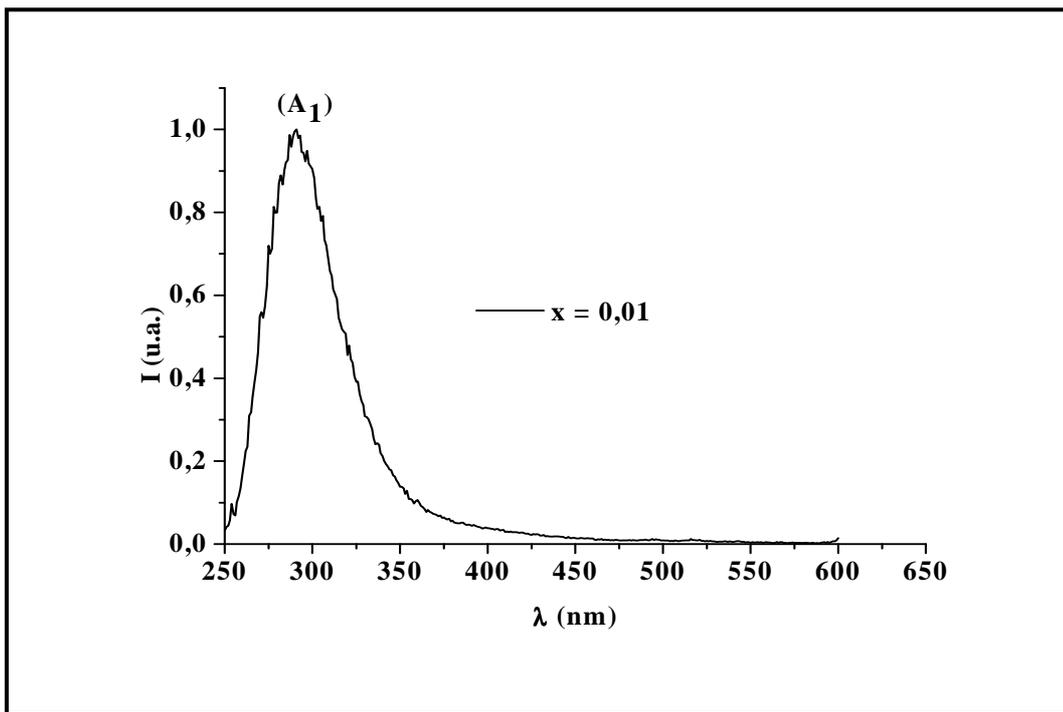


Figure IV-A8 : Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc.}} = 230 \text{ nm}$) du verre $\text{Na}_{0,99}\text{Ag}_{0,01}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ à $T = 300 \text{ K}$

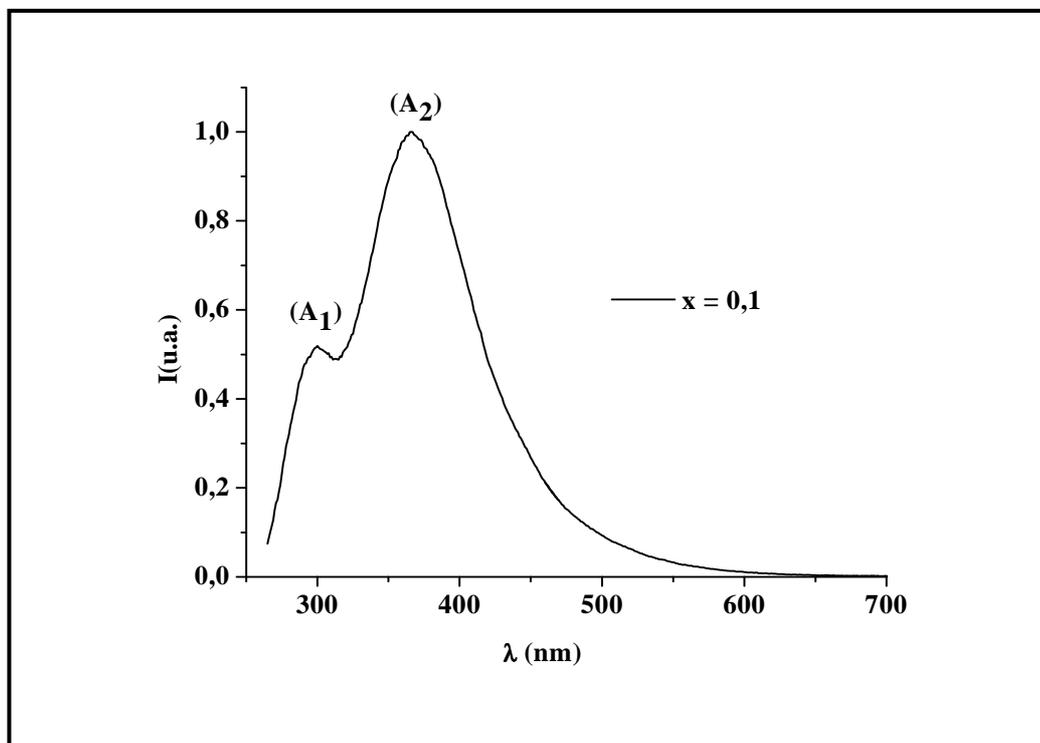


Figure IV-A9 : Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc.}} = 245 \text{ nm}$) du verre $\text{Na}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ à $T = 300 \text{ K}$.

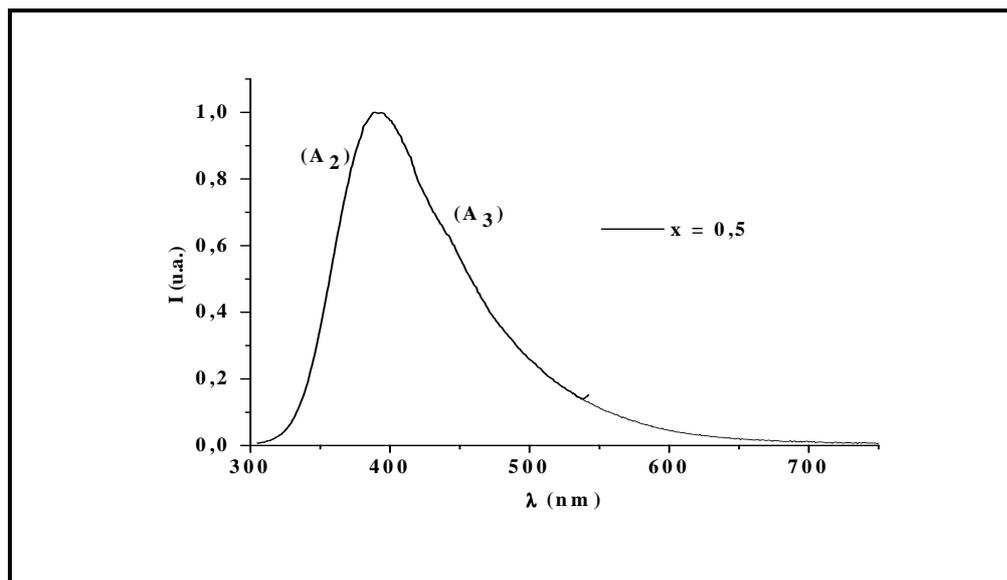


Figure IV-A10 : Spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc.}} = 285 \text{ nm}$) du verre $\text{Na}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ à $T = 300 \text{ K}$

Les spectres d'excitation correspondant aux trois émissions (A_1), (A_2) et (A_3) sont représentés sur la figure IV-A11. Trois bandes distinctes sont observées. Les maxima des bandes d'excitation correspondant aux luminescences (A_1), (A_2) et (A_3) se situent respectivement vers 230, 245 et 285 nm. L'intensité de ces émissions dépend de deux facteurs : la concentration en argent et la longueur d'onde d'excitation. Dans le tableau IV-A1, sont reportées les caractéristiques des bandes optiques ainsi que le décalage de Stokes pour les trois compositions $x = 0,01, 0,1$ et $0,5$.

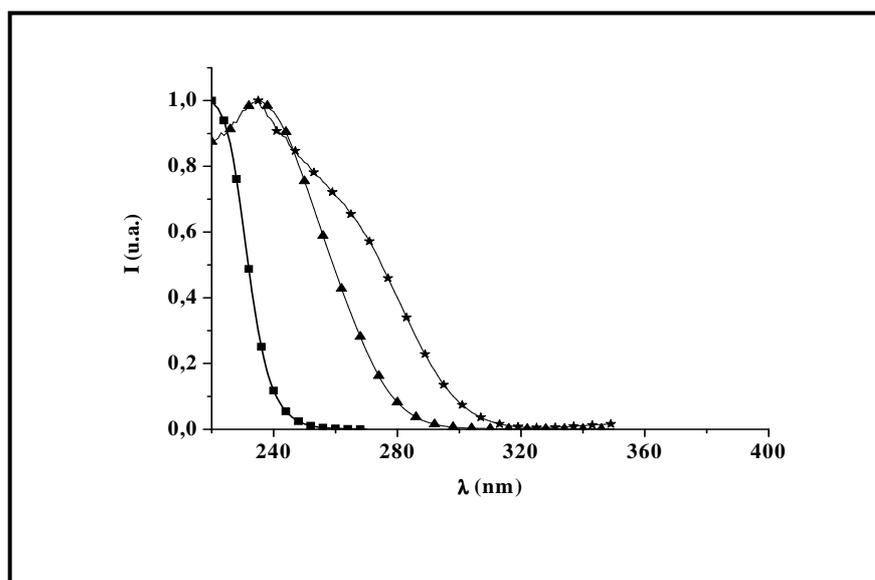


Figure IV-A11 : Spectres d'excitation $\lambda_{\text{émi.}} = 290 \text{ nm}$ (■), $\lambda_{\text{émi.}} = 370 \text{ nm}$ (▲) et $\lambda_{\text{émi.}} = 450 \text{ nm}$ (★) respectivement pour les compositions $x = 0,01, x = 0,1$ et $x = 0,5$ à $T = 300 \text{ K}$

Tableau IV-A1 : Caractéristiques optiques des fluorescences (A_1), (A_2) et (A_3) dans $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$

Emissions	Maximum d'excitation (nm)	Maximum d'émission (nm)	Décalage de Stokes (cm^{-1})
(A_1) dans le verre de composition $x = 0,01$	220	290	11 062
(A_2) dans le verre de composition $x = 0,1$	245	366	13 493
(A_3) dans le verre de composition $x = 0,5$	285	460	13 348

II- 3- Effet de la concentration d'argent

II- 3- a- Spectres d'émissions

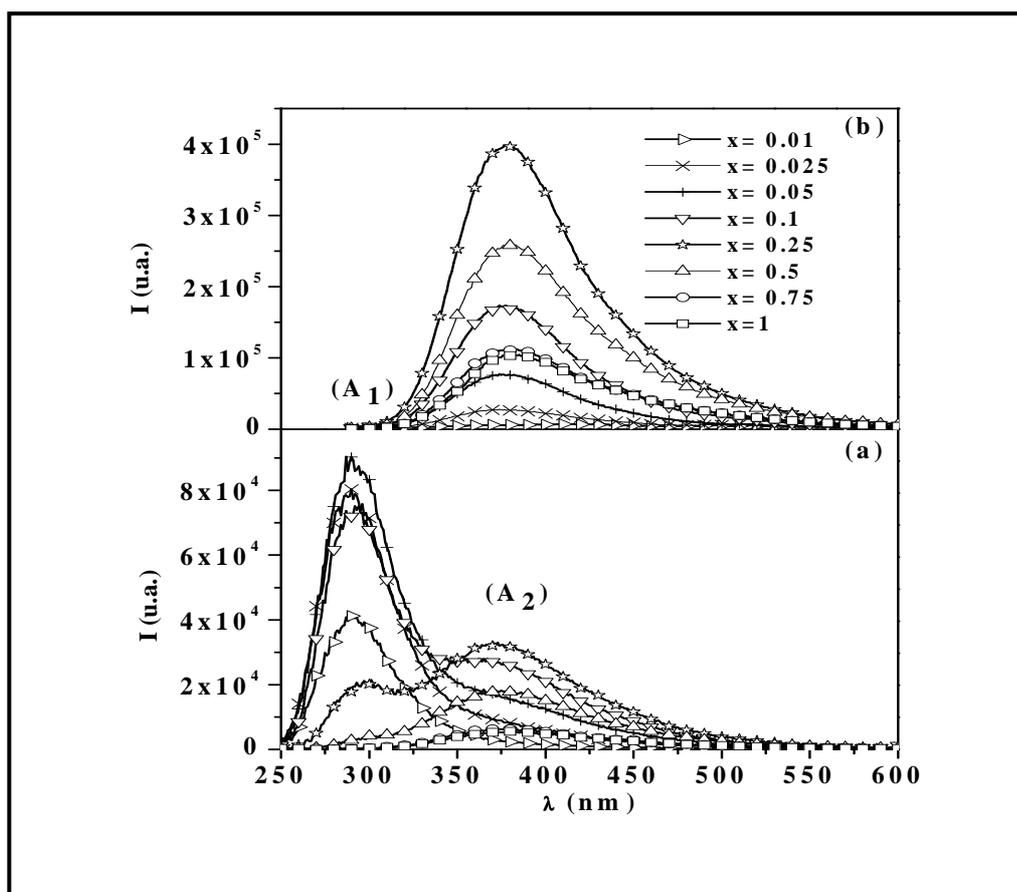


Figure IV-A12 : Evolutions des deux émissions (A_1) et (A_2) dans $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ en fonction du taux en argent, $\lambda_{\text{exc.}} = 230 \text{ nm}$ (a), $\lambda_{\text{exc.}} = 270 \text{ nm}$ (b)

Sous excitation 230 nm, l'intensité de l'émission (A_1) croît jusqu'à atteindre son maximum pour la composition $x = 0,05$, puis diminue fortement avant de disparaître complètement pour $x \geq 0,75$ au profit de la fluorescence (A_2) (figure IV-A12a).

Sous excitation à 270 nm, l'émetteur (A_1) n'est plus présent, quelle que soit la concentration en argent. Ainsi, l'émission (A_2) peut être observée sélectivement ; son intensité croît d'une façon monotone lorsque le taux de substitution x croît et atteint son maximum à une concentration $x = 0,25$. Au delà, son intensité chute jusqu'à devenir très faible pour $x \geq 0,75$ (figure IV-A12b). Nous remarquons que pour des concentrations qui dépassent la valeur $x = 0,25$, l'émission présente une dissymétrie de plus en plus grande du côté des grandes longueurs d'onde, preuve de la présence du troisième émetteur (A_3).

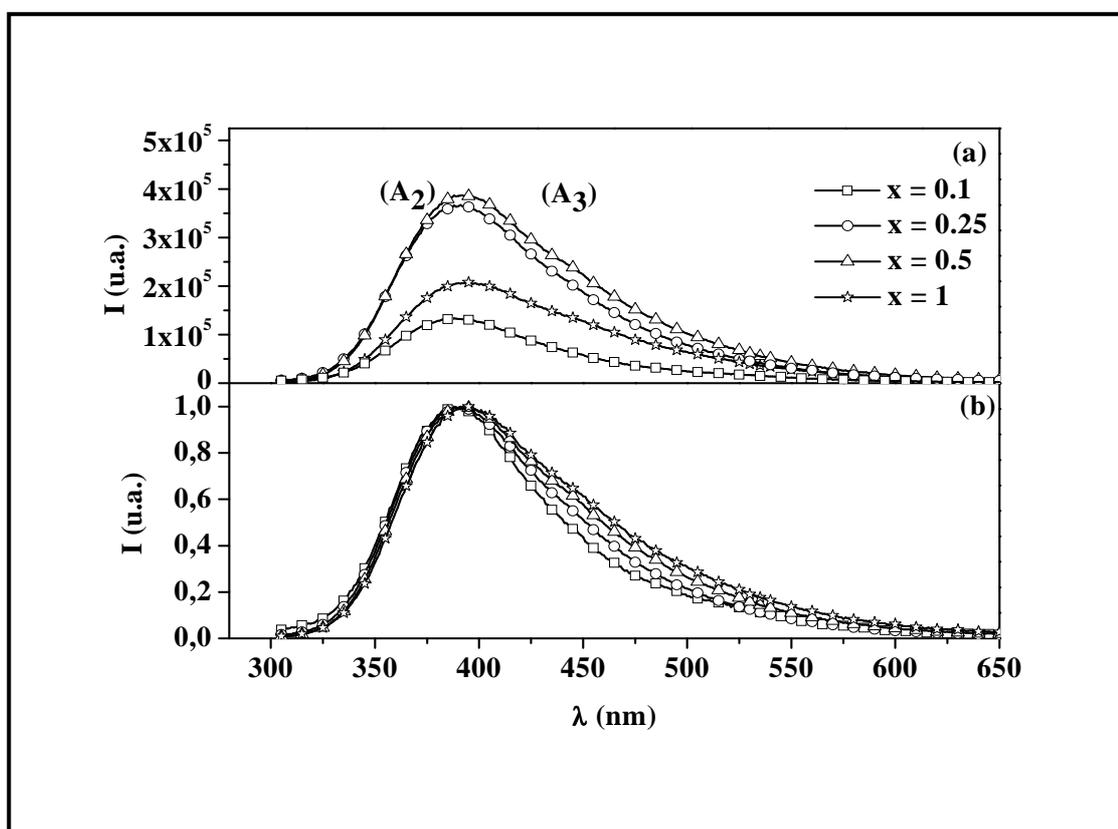


Figure IV-A13 : Evolutions des deux émissions (A_2) et (A_3) dans $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ en fonction du taux en argent (a), les spectres normalisés (b), $\lambda_{\text{exc.}} = 285$ nm.

La figure IV-A13a présente l'évolution de l'intensité d'une large luminescence composée par les deux émetteurs (A_2) et (A_3) en fonction du taux de substitution en argent sous une excitation de 285 nm. L'intensité de la luminescence augmente régulièrement lorsque x croît, et atteint un maximum pour la valeur $x = 0,5$. Signalons qu'à des

concentrations élevées, les spectres normalisés indiquent que l'intensité de l'émetteur (A_2) diminue au profit de (A_3) lorsque la concentration en argent augmente (figure IV-A13b).

II- 3- b- Spectres d'excitations

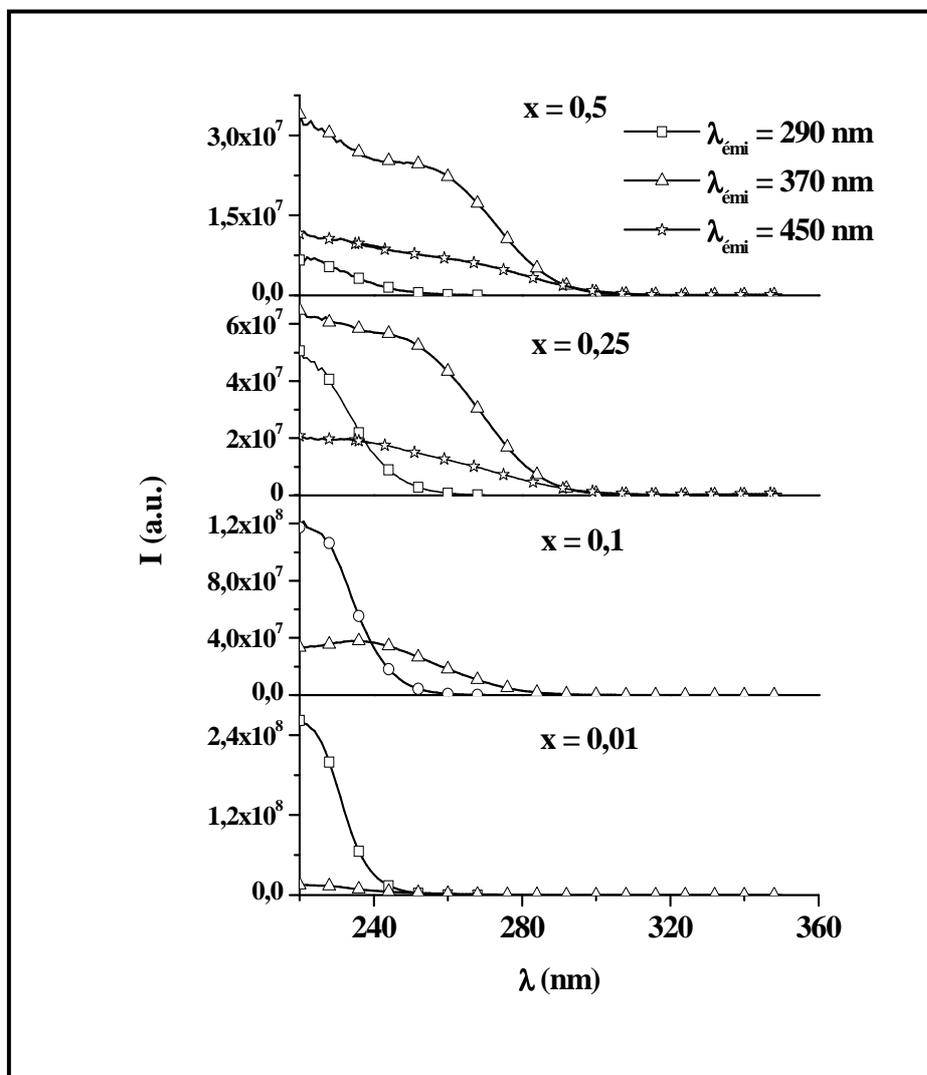


Figure IV-A14 : Evolutions des spectres d'excitation des composés $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ à $T = 300 \text{ K}$ en fonction de la longueur d'onde d'émission et de la concentration en argent

Les spectres d'excitation qui correspondent aux quatre compositions de concentrations différentes, faible ($x = 0,01$), intermédiaires ($x = 0,1$ et $0,25$) et forte ($x = 0,5$), sont représentés sur la figure IV-A14. Le spectre d'excitation de l'émission (A_1), pour le verre de composition $x = 0,01$, présente une seule bande pointant à 220 nm . Son intensité diminue sans jamais disparaître au bénéfice des autres bandes d'absorption quand la concentration en ions Ag^+ augmente.

La bande d'excitation relative à l'émetteur (A_2) couvre un large domaine spectral, y compris celui de la bande d'excitation de l'émission (A_1). Son intensité, nulle pour $x = 0,01$, croît pour atteindre son maximum à $x = 0,25$ vers 245 nm. L'intensité de (A_2) augmente au détriment de celle de (A_1) lorsque la concentration en argent augmente.

En conclusion, l'étude de l'effet de la concentration en argent sur l'évolution des trois centres luminescents (A_1), (A_2) et (A_3) a permis de déterminer les compositions pour lesquelles les caractéristiques spectroscopiques de chaque centre émetteur seront les moins perturbées par les deux autres centres. *Ainsi nous pouvons conclure que les composés vitreux $\text{Na}_{0,99}\text{Ag}_{0,01}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, $\text{Na}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{Na}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ constituent respectivement les compositions idéales pour étudier indépendamment les émetteurs (A_1), (A_2) et (A_3).*

II- 4- Effet de la longueur d'onde d'excitation

La figure IV-A15 présente l'évolution des intensités des trois émissions en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ainsi pour la composition $x = 0,01$, l'intensité de l'émission (A_1) atteint son maximum sous une excitation de 220 nm, puis diminue lorsque la longueur d'onde d'excitation augmente jusqu'à devenir faible à 245 nm.

Pour la composition $x = 0,1$, l'excitation à 220 ou 230 nm montre que l'émetteur (A_1) reste dominant par rapport à (A_2). En revanche, le rapport d'intensité des deux émetteurs est inversé lorsque l'excitation se fait à 245 nm.

Pour la composition $x = 0,5$, sous excitation à 220 ou à 230 nm l'émetteur (A_1) est toujours observé bien que son intensité soit affaiblie ; au-delà, il n'est plus perceptible. L'émetteur (A_2) atteint son maximum lorsque l'excitation se fait à 245 nm. Son intensité diminue d'une façon monotone au profit de la troisième émission (A_3) lorsque la longueur d'excitation augmente et, plus particulièrement, lorsque l'excitation se fait à 285 nm.

En conséquence, nous pouvons conclure que l'émission (A_1) est sensible sous une excitation à 220 ou 230 nm. Tandis que les émissions (A_2) et (A_3) sont plus sensibles, respectivement, sous excitation à 245 et 285 nm.

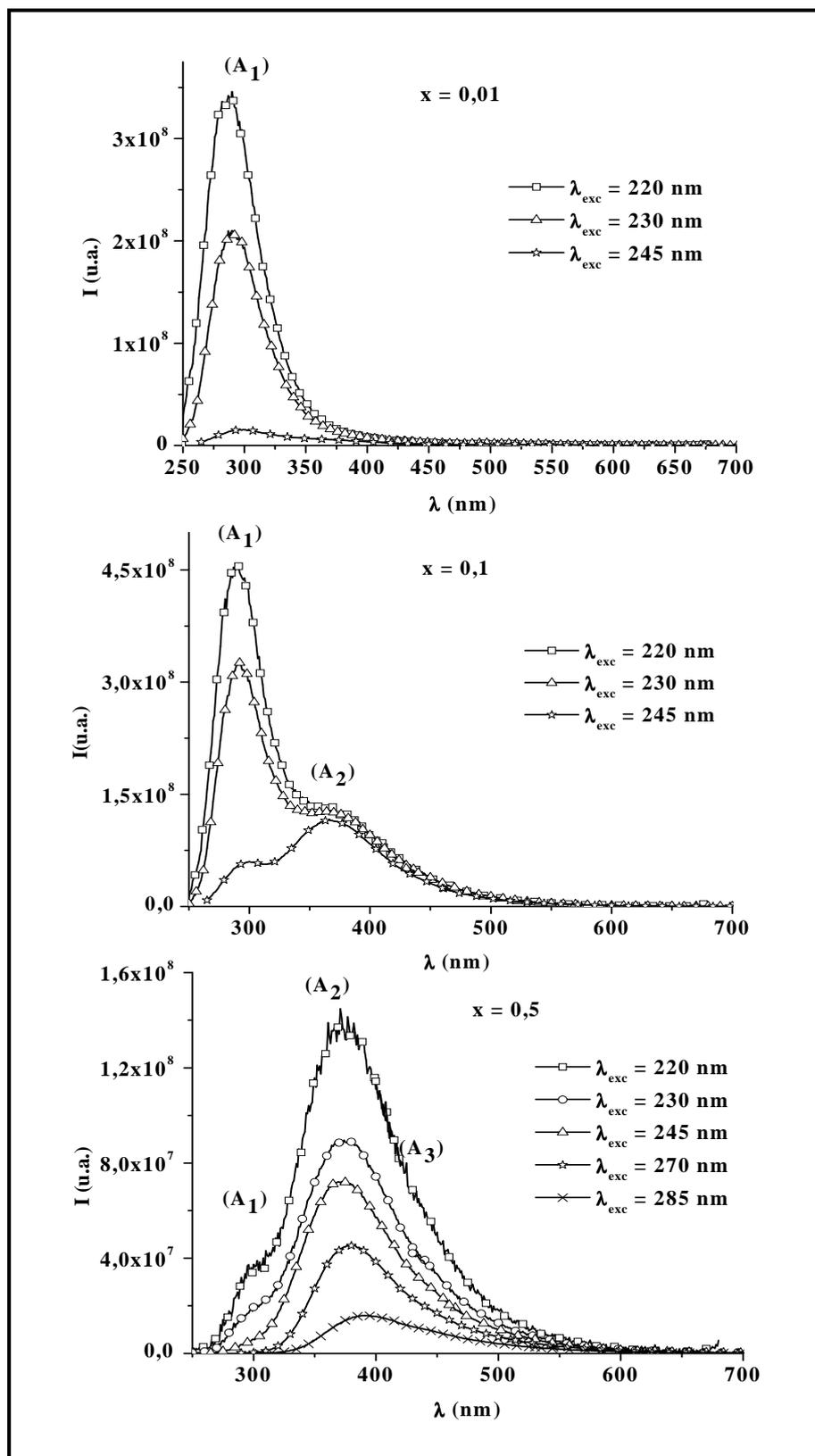


Figure IV-A15 : Evolutions en fonction de la longueur d'onde d'excitation des spectres d'émissions des trois compositions $x = 0,01$, $x = 0,01$ et $x = 0,5$ à $T = 300$ K

II- 5- Transfert d'énergie entre les trois émetteurs

Dans les composés vitreux du système $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$, les trois émissions (A_1), (A_2) et (A_3) situées respectivement à 290, 366 et 460 nm peuvent se manifester de deux manières différentes selon que l'excitation se fasse directement dans la bande d'excitation propre à chaque émetteur, c'est à dire respectivement à 230, 245 et 285 nm, ou indirectement à travers une longueur d'onde d'excitation qui n'est pas située dans le domaine d'excitation de l'émission. Par exemple, l'excitation à 220 nm du composé vitreux riche en argent $\text{Na}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ permet d'obtenir les trois émetteurs (figure IV-A15).

De la même manière, les bandes d'excitation des trois émetteurs sont mises en évidence à travers une longueur d'onde d'émission située dans le domaine spectral propre de chaque émetteur ou, par un processus indirect, mettant en jeu une longueur d'onde d'émission qui n'appartient pas au domaine d'émission. Par exemple, le spectre d'excitation du composé $\text{Na}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, pour une émission à 450 nm, présente, non seulement la bande d'excitation du centre (A_3) mais également, les bandes d'excitations des émissions (A_1) et (A_2) (figure IV-A14). Nous pouvons déduire qu'entre ces centres, existe un transfert énergétique, d'une part, entre (A_1) vers (A_2) et (A_3) et d'autre part, de (A_2) vers (A_3). Ce transfert est rendu possible en raison du recouvrement entre les spectres d'émission et d'absorption. Sur la figure IV-A16, nous présentons à titre d'exemple, ce chevauchement qui existe entre l'émission (A_1) et les bandes d'excitation de (A_2) et (A_3).

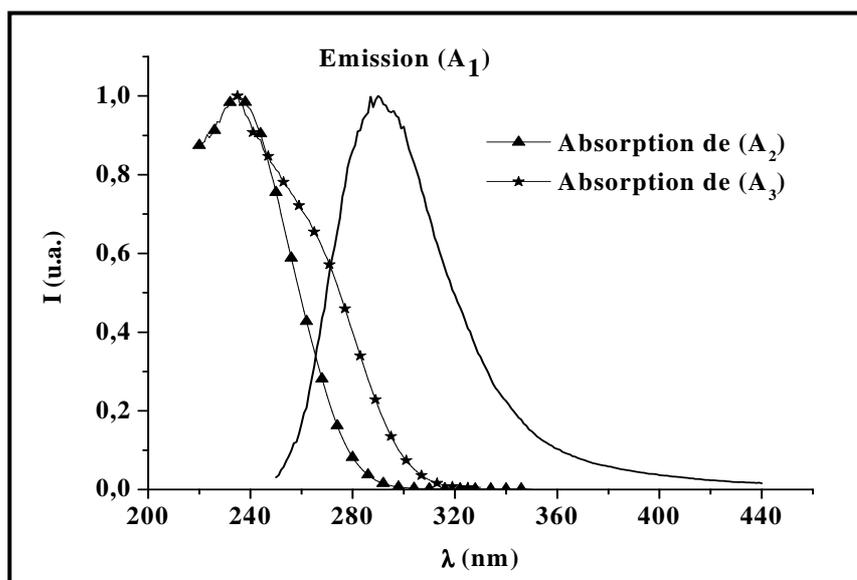


Figure IV-A16 : Recouvrement entre les spectres d'excitation de (A_2) et (A_3) et le spectre d'émission de (A_1)

II- 6- Effet de la température

L'étude de l'évolution des intensités des trois bandes d'émission en fonction de la température a révélé l'importance du paramètre concentration en ion Ag^+ . Ainsi, trois catégories de concentrations représentant la faible, l'intermédiaire et la forte concentration en argent, ont été choisies pour comprendre le mécanisme d'extinction thermique de chacune des trois émissions.

Par ailleurs, après l'excitation dans la bande (A_1) du verre de composition $x = 0,01$, c'est-à-dire à 230 nm, l'intensité de cette émission ne présente aucune variation en fonction de la température comme l'illustre la figure IV-A17.

En revanche, lorsque la concentration en argent augmente, nous assistons à un effet thermique important. Ainsi, après excitation dans la bande (A_1) du verre de composition $x = 0,1$, l'émission (A_1) présente, au début, une intensité quasi constante lorsque la température augmente dans la gamme 9 - 108 K, mais au delà, son intensité est affaiblie considérablement jusqu'à 300 K. L'émetteur (A_2) sous excitation à 230 nm présente un comportement thermique similaire à (A_1) bien que son extinction thermique soit moins importante (figure IV-A18). Ceci est vraisemblablement dû à un transfert d'énergie (A_1) \rightarrow (A_2) de moins en moins efficace quand la température baisse.

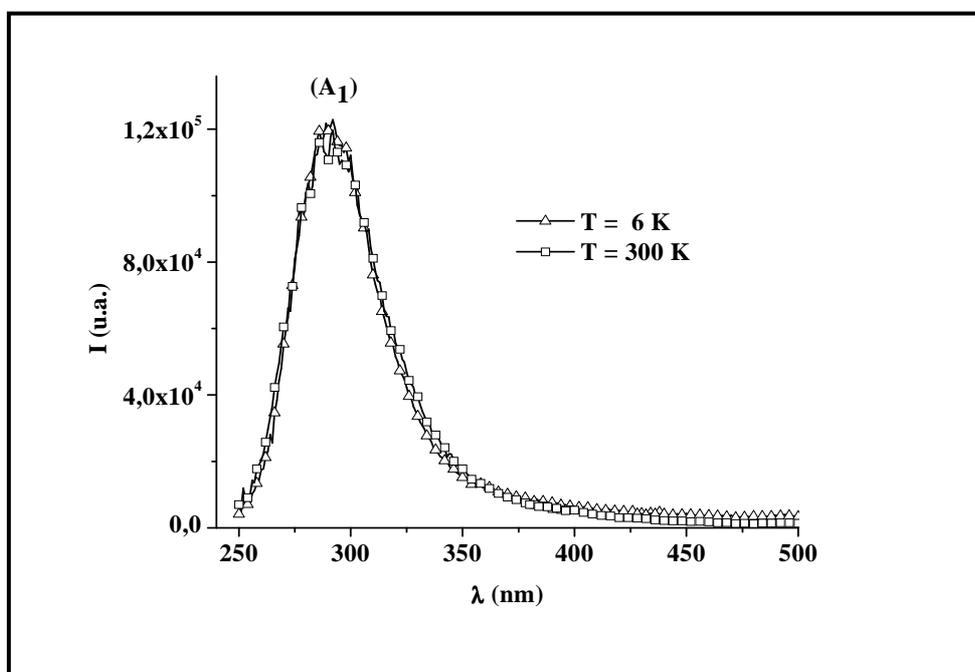


Figure IV-A17 : Evolution de l'intensité de l'émission (A_1) en fonction de la température pour le verre de composition $x = 0,01$, $\lambda_{exc.} = 230$ nm

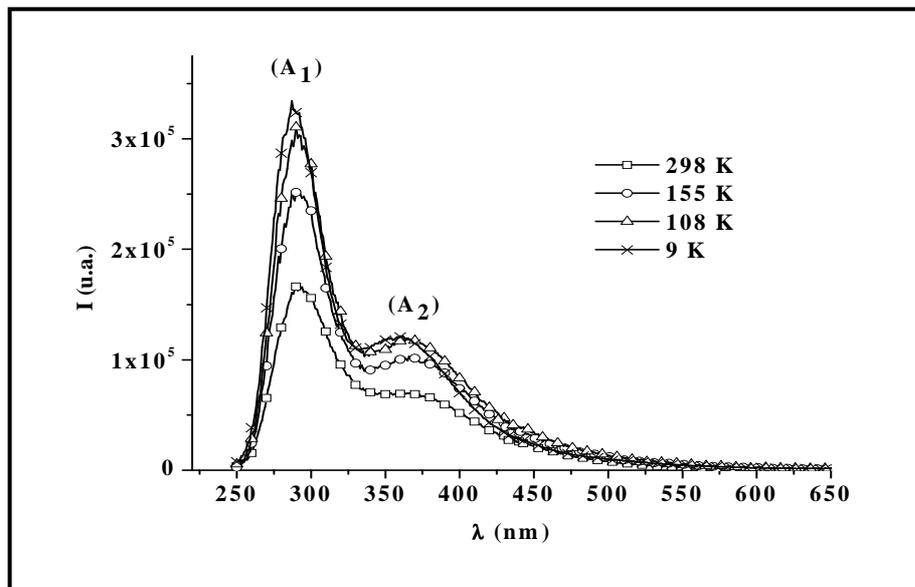


Figure IV-A18 : Evolution de l'intensité des émissions (A_1) et (A_2) en fonction de la température pour le verre de composition $x = 0,1$, $\lambda_{exc.} = 230 \text{ nm}$

Lorsque l'excitation se fait directement sur la bande (A_2), les intensités de (A_1) et (A_2) restent constantes de 9 K jusqu'à environ 108 K. Au delà de ces températures, l'intensité de ces deux émetteurs est fortement réduite (figure IV-A19). Dans ce cas, c'est le centre (A_2) qui subit une extinction thermique plus importante que celle du (A_1). Ceci est le résultat d'un transfert d'énergie de (A_2) \rightarrow (A_1) moins efficace à basse température.

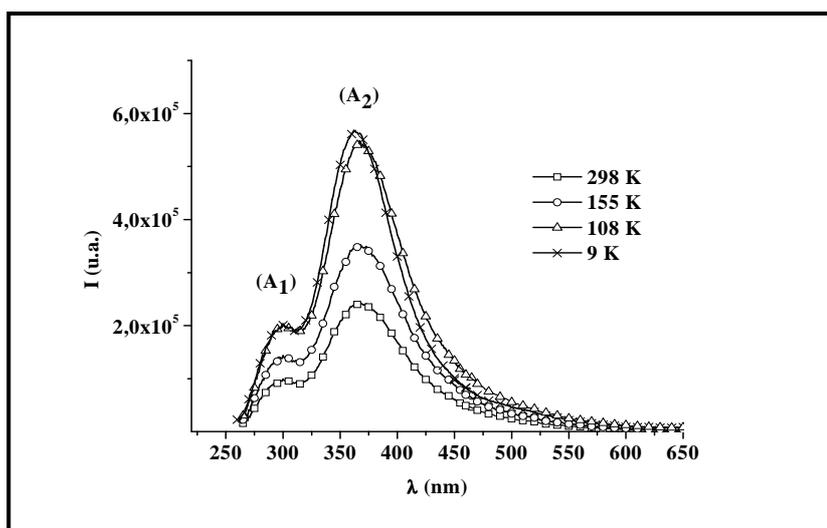


Figure IV-A19 : Evolution de l'intensité des émissions (A_1) et (A_2) en fonction de la température pour le verre de composition $x = 0,1$, $\lambda_{exc.} = 245 \text{ nm}$.

A forte concentration en argent, la figure IV-A20 présente les spectres d'émission du verre de composition $x = 0,5$ à différentes températures, après une excitation dans la bande (A_2), c'est-à-dire à 245 nm. Lorsque la température augmente, l'intensité des émissions (A_2) et (A_3) diminue. Cette diminution est particulièrement marquée entre 100 et 300K. Tandis que si l'excitation se fait directement dans la troisième bande, c'est-à-dire à 285 nm, les émissions (A_2) et (A_3) croissent et leurs intensités deviennent de plus en plus importantes. Le transfert ($A_3 \rightarrow A_2$) voit son efficacité diminuée à faible température. On peut constater une prédominance de l'émetteur (A_3) accompagnée par un déplacement du sommet de la bande d'émission vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température diminue (figure IV-A21).

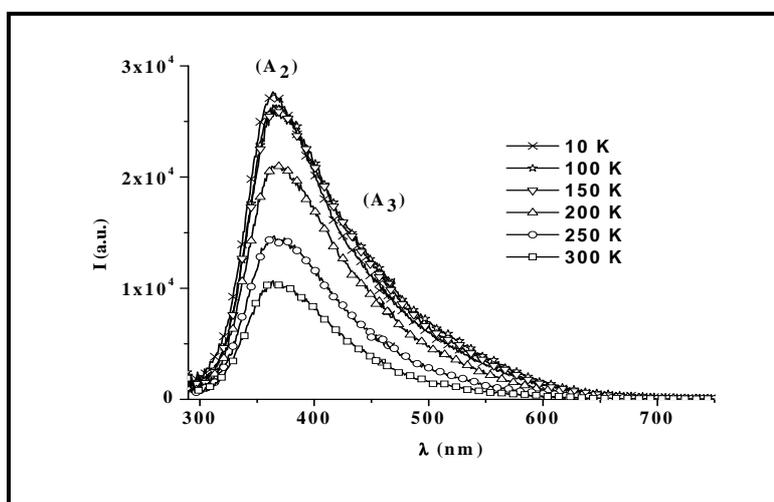


Figure IV-A20 : Evolution de l'intensité des émissions (A_2) et (A_3) en fonction de la température pour le verre de composition $x = 0,5$, $\lambda_{exc.} = 245$ nm

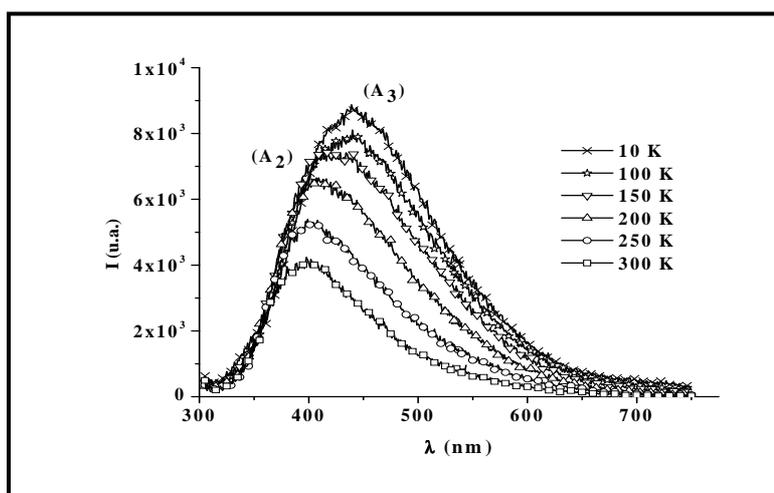


Figure IV-A21 : Evolution de l'intensité des émissions (A_2) et (A_3) en fonction de la température pour le verre de composition $x = 0,5$, $\lambda_{exc.} = 285$ nm

La figure IV-A22 présente l'évolution thermique des intensités des émissions (A_1), (A_2) et (A_3). Le processus d'extinction de ces trois centres manifeste un comportement semblable, aussi pouvons-nous supposer que leurs origines sont identiques.

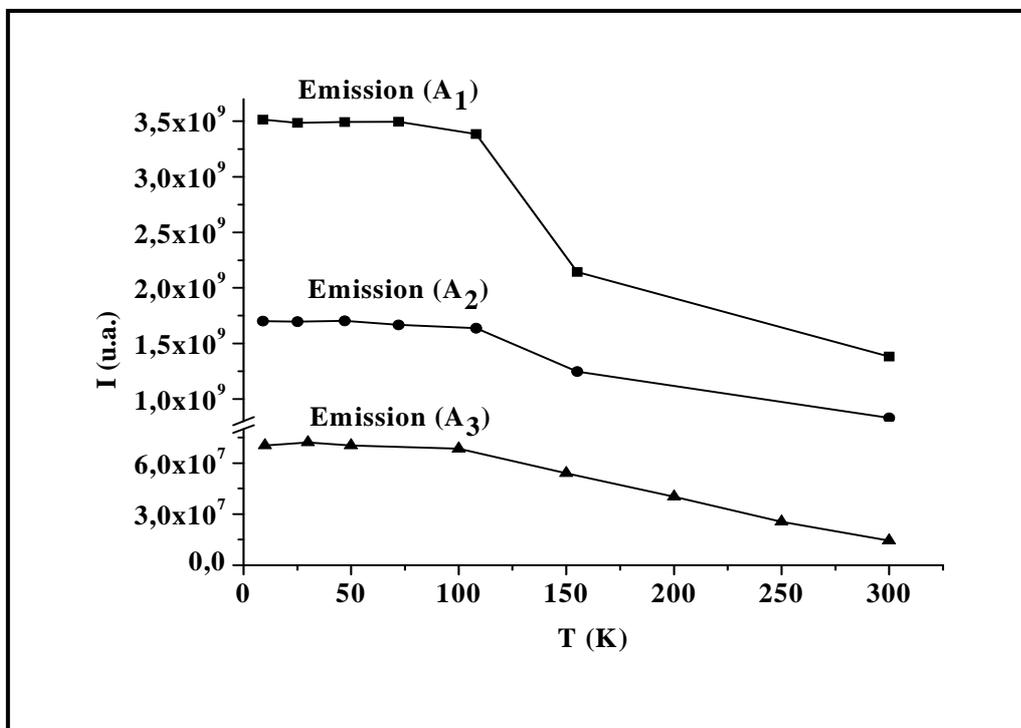


Figure IV-A22 : Evolution thermique des intensités des émissions (A_1), (A_2) et (A_3)

II- 7- Déclins de luminescence

Afin d'obtenir plus d'informations sur la nature de ces émissions, nous avons enregistré les déclins de luminescence des trois compositions $x = 0,01$, $x = 0,1$ et $x = 0,5$ à 300 K. Toutes les courbes peuvent être décomposées en deux exponentielles. La figure IV-A23 montre la représentation logarithmique du déclin de fluorescence des trois émetteurs. Les constantes de temps répertoriées sur le tableau IV-A2 mettent en évidence une composante courte et une autre lente, nommées respectivement τ_c et τ_l .

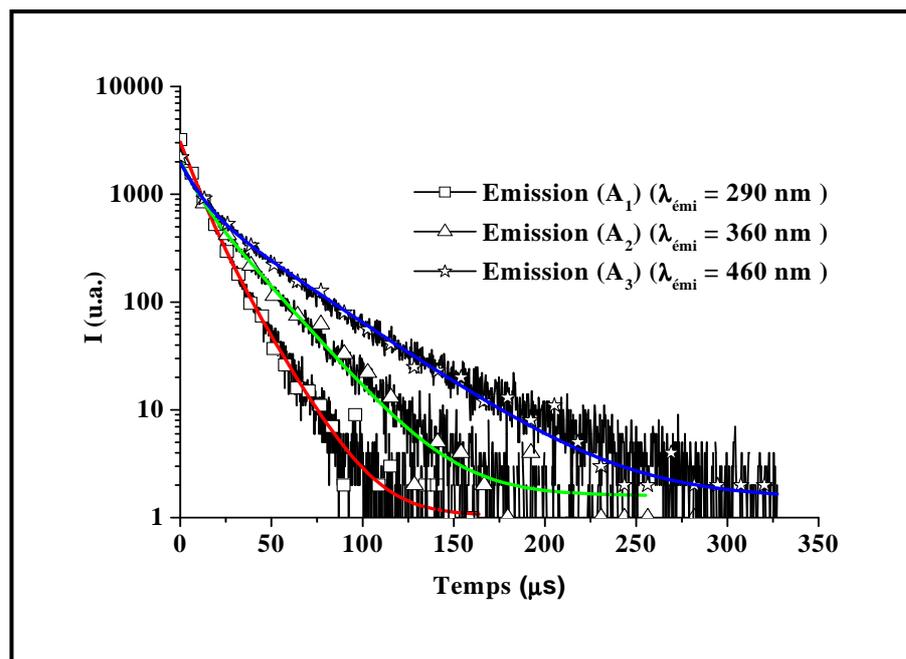


Figure IV-A23 : Représentations logarithmiques des déclin de fluorescences à $T = 300 \text{ K}$ des trois émissions.

Tableau IV-A2 : Déclin de luminescence des trois fluorescences (A_1), (A_2) et (A_3) à $T = 300 \text{ K}$

Compositions	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_c (μs)	τ_1 (μs)
$x = 0,01$ (faible concentration)	230	290	8,20	15,88
$x = 0,1$ (concentration intermédiaire)	245	360	7,08	22,76
$x = 0,5$ (forte concentration)	285	460	2,47	26,27

III- Discussion des résultats de luminescence des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$

L'interprétation des résultats optiques des composés vitreux $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ est compliquée, d'une part parce que la configuration électronique de l'argent dans les matrices vitreuses n'est pas connue et d'autre part, parce que l'étude spectroscopique menée sur ce système à l'état cristallisé présente un comportement optique différent.

Il est bien connu que l'excitation et l'émission de l'ion Ag^+ isolé sont reliées aux transitions dipolaires électriques $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$. L'état fondamental de l'ion argent libre est 1S_0

tandis que les états électroniques excités par ordre d'énergie croissante sont respectivement $^3\text{D}_3$ (255.34), $^3\text{D}_2$ (245.45), $^3\text{D}_1$ (228.63) and $^1\text{D}_2$ (217.17 nm) **(15)**.

Dans le présent travail, trois centres ont été identifiés. La première suggestion suppose que l'argent soit placé dans le verre dans trois sites différents ; chaque type d'emplacement produisant des caractéristiques spectroscopiques propres à son environnement. Cette hypothèse est vite rejetée puisque les différentes émissions sont dépendantes. Par conséquence, une grande prudence doit être observée lors de la détermination de l'origine des trois émetteurs.

III- 1- Origine de l'émission (A_1)

Dans les matériaux vitreux à faible concentration en argent, les caractéristiques spectroscopiques du centre (A_1) indiquent que ses spectres d'excitation et de transmission culminent à des énergies élevées (220 nm), en bon accord avec l'une des transitions de l'argent libre. On note que l'émission (A_1) apparaît à une longueur d'onde courte par rapport aux verres SrB_4O_7 **(16)** et silicate **(9, 10)** qui présentent tous les deux une émission à 330 nm, attribuées aux ions Ag^+ isolés. Cette différence résulte probablement du caractère ionique de l'argent dans nos composés. L'étude spectroscopique menée à basse température sur le verre à faible concentration en argent ($x = 0,01$) indique l'absence d'une extinction thermique du centre (A_1), caractéristique typique de l'argent isolé. *En conséquence, il est raisonnable d'attribuer cette émission à la transition $d^{10}(^1S_0) \rightarrow d^9(^1D_2)$ de l'ion Ag^+ isolé.*

III- 2- Origine de l'émission (A_2)

A mesure que la concentration en argent augmente, l'intensité de la bande (A_1) diminue au profit de (A_2) faisant une pointe à 366 nm. Les spectres d'excitation et de transmission manifestent un déplacement vers les grandes longueurs d'onde et atteignent un maximum à 245 nm. Cette valeur est comparable aux transitions ^3D vers le niveau fondamental de l'ion Ag^+ libre. Par ailleurs, cette émission possède les mêmes caractéristiques spectroscopiques que celles signalées par Belharouak et al dans les verres phosphates du système $\text{d'Ag}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ **(7)** et dans les phosphates cristallisés de la solution solide $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ **(17)**. Dans ces verres, les bandes d'excitation et d'émission sont centrées respectivement à 250 et 380 nm. Belharouak et al les ont associées à la présence de l'argent isolé. Par contre dans le diphosphate cristallisé, ils ont assignées l'excitation et l'émission centrées, respectivement à 260 et 390 nm, à la présence de paires Ag_2^{2+} . En conséquence, l'absence

d'interprétation cohérente de l'émission (A_2) nous pousse à étendre cette étude comparative vers d'autres matrices, notamment les verres silicates et borates.

Dans ce contexte, Borsella et al (**9, 10**) se sont intéressés à l'effet de la concentration en argent sur les propriétés optiques dans des verres silicates. Il propose que pour des faibles taux d'argent, l'ion Ag^+ , qui présente une émission à 330 nm, soit considéré comme isolé et remplace parfaitement l'ion Na^+ dans son site. A mesure que la concentration en argent augmente dans ce silicate, de nouvelles bandes d'excitation et d'émission apparaissent respectivement à 268 et 440 nm et deviennent dominantes. Deux mécanismes ont été avancés par ces auteurs pour déterminer la nature de ce deuxième émetteur et justifier l'augmentation de son intensité aux dépens de celle de la bande 330 nm. La première hypothèse suggère que cette émission soit due à un fort couplage spin-orbite, causé par la diminution de la distance Ag-O lorsque la concentration en argent augmente, provoquant une relaxation interne à partir de l'état photo excité vers des niveaux excités possédant des énergies inférieures du même ion Ag^+ . Ainsi, l'émission se ferait à partir de ces niveaux inférieurs vers l'état fondamental. La deuxième hypothèse attribue cette émission au transfert d'énergie entre les ions Ag^+ , proches voisins (paires). Cette interaction Ag^+-Ag^+ augmenterait donc avec la concentration en argent.

Par ailleurs, Dubiel et al (**2**) ont étudié l'évolution de l'environnement local de l'argent après échange dans un verre silicate en effectuant des mesures EXAFS. Ils ont interprété qu'à faible taux d'échange, l'ion Ag^+ occuperait la place de l'ion Na^+ sans avoir recours à un réarrangement du site de l'argent, mais par contre, pour des taux élevés d'échange, l'environnement local de l'argent subirait des changements structuraux importants.

L'étude spectroscopique menée à basse température sur le verre de concentration intermédiaire ($x=0,1$) a montré une diminution de l'intensité de luminescence des centres (A_1) et (A_2) avec l'augmentation de la température. Un comportement inverse a été signalé par Meijerink et al dans les verres $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{Ag}^+$ (**16**). Ces auteurs ont pu observer une émission centrée à environ à 420 nm dont l'intensité augmente avec la température (voir figure I.20 du chapitre I). Ils en ont conclu que ce comportement était dû à un transfert d'énergie d'un ion Ag^+ isolé vers des paires Ag^+-Ag^+ . Celui-ci est plus efficace à température élevée en raison de l'élargissement thermique de la bande d'émission de l'argent isolé et de la bande d'excitation des paires produisant ainsi un chevauchement spectral plus important. Ces auteurs en ont donc conclu à une émission des paires Ag^+-Ag^+ à 420 nm.

En revanche, Borsella et al (9, 10) ont mis en évidence un comportement thermique similaire aux émissions (A_1) et (A_2) (voir figure 21 du chapitre I). En se basant sur le travail de Meijerink et al (16), ces auteurs n'ont pas assigné la deuxième émission observée dans les silicates à 440 nm à des mécanismes de transfert d'énergie entre ions argent proches, mais plutôt, à un effet d'extinction lié à un processus de transfert d'excitation entre les états électroniques du même ion. *En conséquence, nous serions tentés d'attribuer l'émission (A_2) aux ions Ag^+ isolés.*

III- 3- Origine de l'émission (A_3)

Ce troisième émetteur, qui n'est observé que pour les verres fortement concentrés a posé également un problème d'interprétation. Plusieurs suppositions seront évoquées par la suite pour élucider la nature exacte de cette émission.

La première peut s'orienter sur une interaction entre ions argent proches. Cette hypothèse est immédiatement rejetée car l'évolution thermique du centre (A_3) ne correspond pas au comportement connu des paires $(\text{Ag}_2)^{2+}$.

La deuxième supposition pourrait être l'attribuée aux entités $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^0$. Notons ici que la formation d'argent métallique Ag^0 a été décelée dans les verres par RPE. Par ailleurs, ce type de centre émetteur a déjà été identifié auparavant par Mesnaoui et al dans des verres phosphates $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{PO}_3$ (18). Dans ces verres, la rupture de chaînes au niveau des ponts P-O-P est capable de fournir des électrons pour réduire l'ion Ag^+ . Cette réduction peut aussi être provoquée par l'ajout d'un composé réducteur dopant, tel que SiO_2 (1%), au système $\text{Ag}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$, par exemple, pour donner naissance à une émission située à environ 450 nm, associée à des entités $(\text{Ag}_2)^+$, dont l'intensité augmente lorsque la température diminue. Toutes ces caractéristiques spectroscopiques laissent donc penser que l'émission (A_3) dans les verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ peut être due à des paires $(\text{Ag}_2)^+$. Néanmoins, ces paires présentent une luminescence dont le déclin est inférieur à 10 ns à température ambiante. Par conséquent, cette deuxième hypothèse doit être également rejetée.

Borsella et al (9, 10) a aussi mis en évidence la présence d'une troisième bande sur les spectres d'excitation et de transmission aux grandes longueurs d'onde qu'ils attribuent à un très fort mélange des niveaux singulet-triplet se transformant en un niveau plutôt singulet lorsque la concentration de l'ion Ag^+ augmente.

Les déclins de luminescences des trois émetteurs (A_1), (A_2) et (A_3) de ce travail sont analogues à ceux obtenus par Borsella et al (9, 10) dans les verres silicates dopés à l'argent. Il les a interprétés en utilisant un modèle impliquant deux niveaux métastables thermalisés.

Ce modèle, déjà schématisé à la figure III.B18, prend en considération un système à quatre niveaux pour expliquer ce type de déclin.

IV- Conclusion

L'étude par spectroscopie optique des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ a révélé que les trois émissions (A_1), (A_2) et (A_3) pourraient être dues aux ions Ag^+ isolés changeant constamment leur environnement local lorsque la concentration en argent augmente. Des essais de créations de paires, non présentés dans ce manuscrit, ont été tentées dans le verre de formulation $\text{Zn}_{2x}\text{Na}_{1-x-y}\text{Ag}_y\text{La}_{1-x}(\text{PO}_3)_4$. Ils n'ont cependant pas permis, ni de mettre en évidence la formation de paires $(\text{Ag}_2)^{2+}$, ni d'observer l'émission dans le visible des interactions $\text{Ag}^+-\text{Zn}^{2+}$, le tout obtenu par Belharouak et al dans les métaphosphates $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Zn}(\text{PO}_3)_3$ (**19**), mais par contre ces essais ont conduit aux mêmes résultats rencontrés dans les verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$.

Devant cet échec et afin de s'assurer définitivement de l'inexistence de paire d'argent dans nos verres, deux nouvelles stratégies ont été envisagées :

- i) réétudier les propriétés optiques des verres pyrophosphates $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ afin de vérifier l'existence des paires Ag^+-Ag^+ et, par retombée, s'assurer de l'attribution de l'émetteur (A_2)
- ii) étudier le comportement optique des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ après irradiation par laser pour, en particulier, lever l'indétermination sur l'attribution de l'émetteur (A_3) : paires Ag^+-Ag^0 ou pas ?

Partie B : Les verres de composition $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés optiques des composés vitreux $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ permettant, comme nous l'avons annoncé en fin de la partie A de ce chapitre, de lever l'ambiguïté sur la nature des centres observés dans $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ vitreux étudiés précédemment.

Rappelons que $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ à l'état cristallisé a fait l'objet d'une étude antérieure de luminescence (19). Dans cette solution solide, deux types d'émetteurs distincts ont été mis en évidence. L'un, est typiquement caractéristique de l'argent isolé en luminescant à 317 nm. L'autre, avec une émission à 390 nm, a été attribuée à la paire Ag^+-Ag^+ dans l'entité $[\text{Ag}_2\text{O}_{12}]$, par analogie avec une émission similaire attribuée à l'entité $[\text{Ag}_2\text{F}_{12}]$ dans les cristaux $\text{SrF}_2 : \text{Ag}^+$ (20).

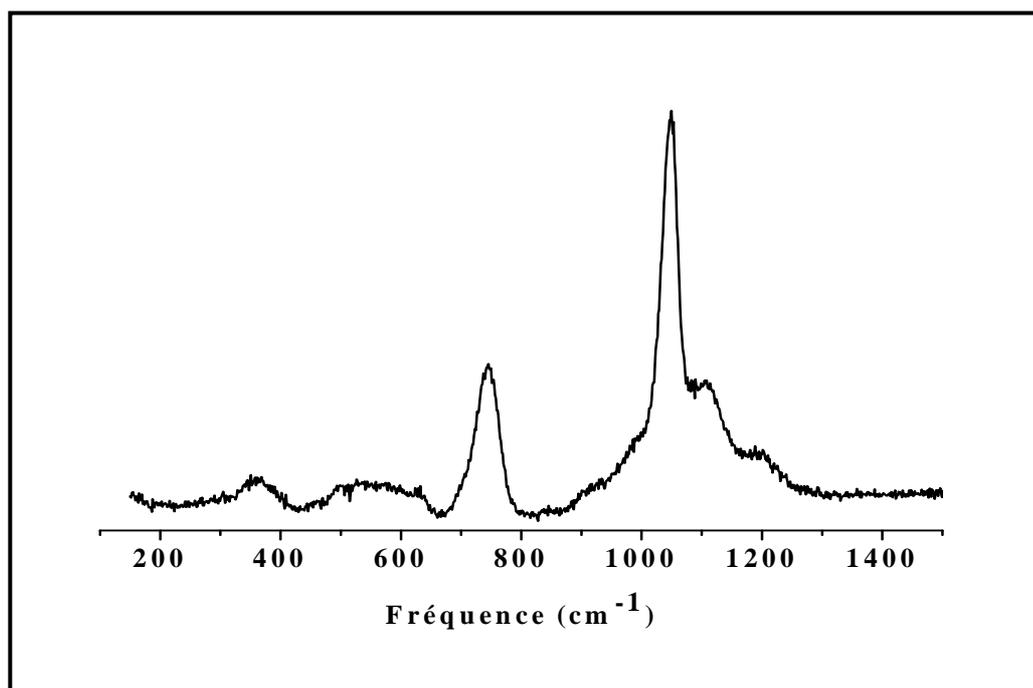
I- Préparation et caractérisation

I- 1- Préparation

Les composés vitreux $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ étudiés ont été obtenus à partir des mélanges stœchiométriques des produits de départ. Nous avons retenu comme réactifs, l'oxyde de zinc ZnO , les phosphates NaPO_3 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et le nitrate d'argent AgNO_3 . Les mélanges ont été longuement broyés, de façon à les rendre les plus homogènes possibles, puis placés dans un creuset de platine et portés à la fusion à 1000°C , durant 2 heures. Par un refroidissement rapide du liquide, des verres transparents et incolores ont été obtenus.

I- 2- Caractérisation par spectroscopie de vibration Raman

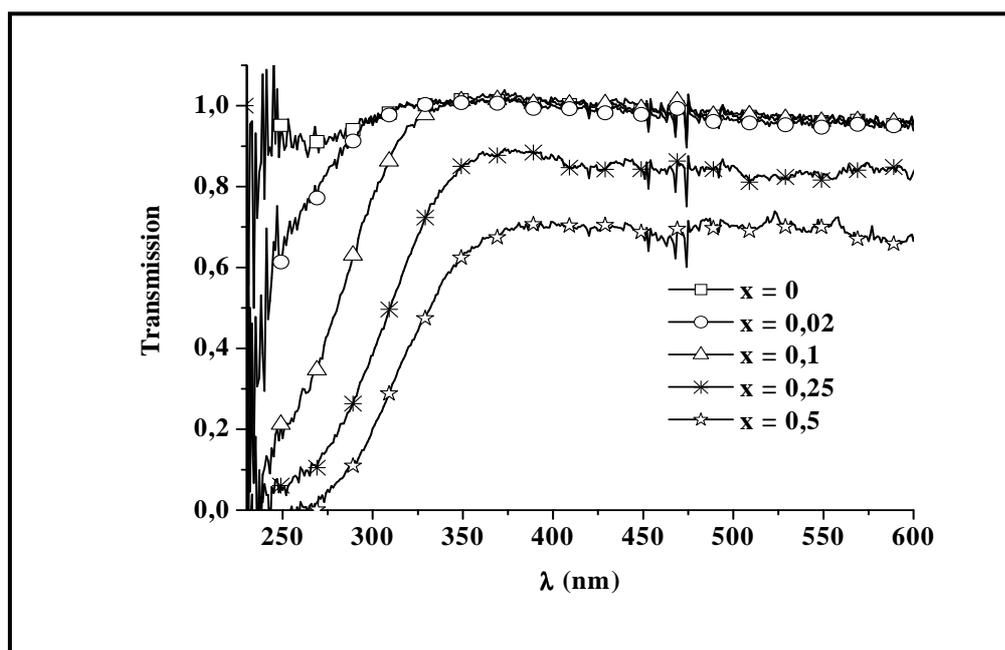
Le spectre Raman du verre NaZnP_2O_7 est constitué de deux bandes principales, l'une à 1150 cm^{-1} et l'autre à 745 cm^{-1} . Elles sont attribuées respectivement aux modes de vibrations de valence $\nu_s(\text{PO}_3)$ et $\nu_s(\text{P-O-P})$ des ions $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ (figure IV.B1).

Figure IV.B1 : Spectre de diffusion Raman du verre NaZnP_2O_7

II-Propriétés optiques

II- 1- Réflexion diffuse

La figure IV.B2 montre les spectres de réflexion diffuse des verres $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ enregistrés à température ambiante. Le composé de composition $x = 0$, limité en dessous de 250 nm par la bande de transfert de charge oxygène→phosphore, ne présente aucune absorption supplémentaire dans le domaine de l'ultraviolet au visible. Dès l'introduction d'argent dans la matrice vitreuse ($x=0,02$), un épaulement apparaît vers 230 nm. Il est attribué aux transitions dipolaires électriques $4d^{10} \leftrightarrow 4d^9 5s^1$ de l'ion Ag^+ isolé. Pour des concentrations croissantes en argent, l'absorption s'élargit et se déplace vers les basses énergies. Le déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes peut être expliqué par l'intensité d'absorption qui grandit (échelle de transmission linéaire) et/ou par la présence de plusieurs centres qui se manifestent lorsque la concentration en ion Ag^+ augmente dans la matrice vitreuse.

Figure IV.B2 : Spectres de réflexion diffuse des verres $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

II- 2- Excitation, émission

Les verres $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ mettent en évidence trois fluorescences. La figure IV.B3(a) présente, par exemple, les spectres d'excitation et d'émission observés à température ambiante pour le verre $\text{Na}_{1,98}\text{Ag}_{0,02}\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Ce spectre d'émission est constitué d'une bande nommée (A') et située dans le domaine U.V. avec un maximum à 310 nm. Cette émission est analogue à celle nommée (A₁) observée dans le cas des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$.

Lorsque la concentration en argent augmente, une seconde luminescence nommée (A'') est détectée. La bande correspondante pointe vers 390 nm pour le verre $\text{Na}_{1,9}\text{Ag}_{0,1}\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (figure IV.B3(b)). Une troisième fluorescence nommée (C) est observée vers les plus grandes longueurs d'ondes. Sa bande pointe à 490 nm (figure IV. B3(c)). Cette luminescence supplémentaire possède des caractéristiques spectrales comparables à celles détectées dans AgPO_3 (**18**) et $\text{AgZn}(\text{PO}_3)_3$ (**21**). Dans ces deux composés, la luminescence a été attribuée aux paires d'argent.

La figure IV. B4 montre que, lorsque la concentration en argent augmente, l'intensité de l'émission (A') diminue en faveur de (A''). L'émission (A'') est similaire à (A₂), par analogie avec l'étude réalisée dans la partie A de ce chapitre.

Dans le tableau IV.B1, sont reportées les caractéristiques des bandes optiques ainsi que le décalage de Stokes pour les trois émissions.

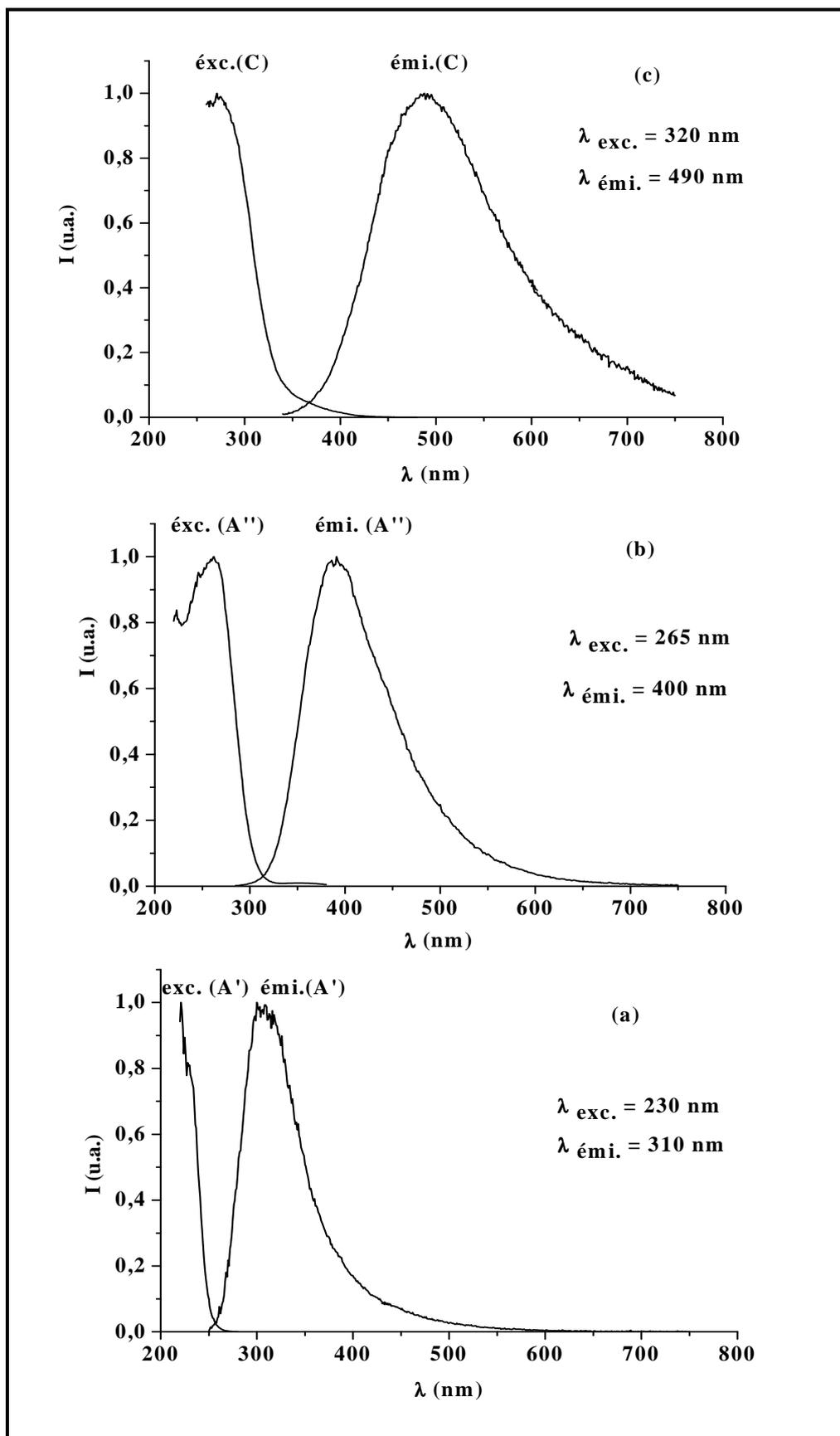


Figure IV. B3 : Spectres d'excitation et d'émission des verres $\text{Na}_{1,98}\text{Ag}_{0,02}\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (a), $\text{Na}_{1,9}\text{Ag}_{0,1}\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (b) et (c) à $T = 300 \text{ K}$

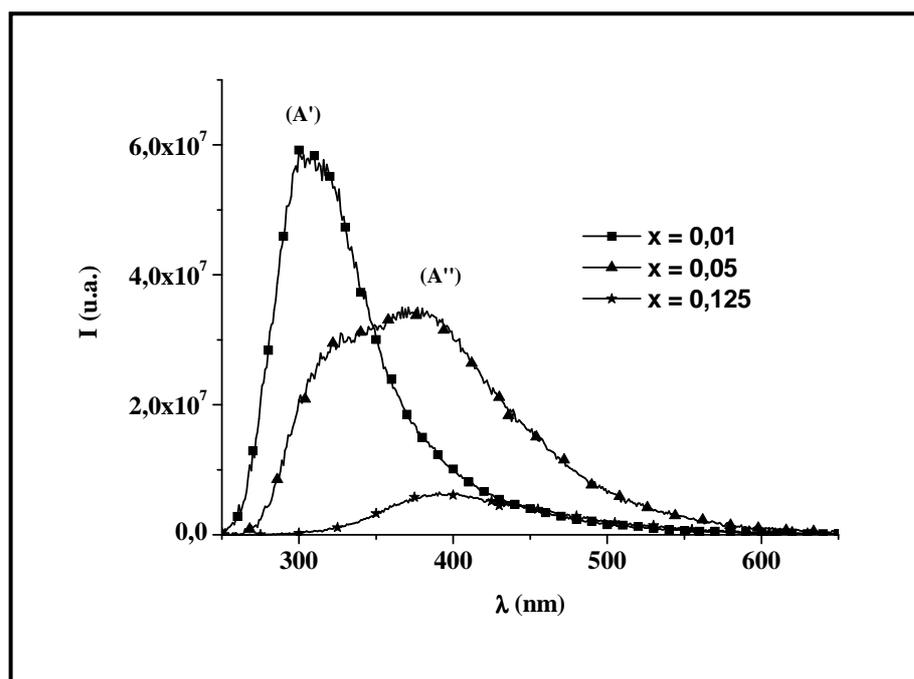


Figure IV. B4 : Evolutions des deux émissions (A') et (A'') dans $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ en fonction du taux en argent, $\lambda_{\text{exc.}} = 230 \text{ nm}$ $T = 300 \text{ K}$

Tableau IV.B1 : Caractéristiques optiques des fluorescences (A'), (A'') et (C) dans $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

Emissions	Maximum d'excitation (nm)	Maximum d'émission (nm)	Décalage de STOKES (cm^{-1})
(A')	220	310	13196
(A'')	265	390	12094
(C)	320	490	10841

II- 3- Déclins de luminescence

Les déclins de luminescence ont été enregistrés sous excitation pulsée à 230 nm pour déterminer les durées de vie de l'émission (A') dans le verre de composition $x = 0,02$ et à 265 nm et 320 nm pour les émissions respectives (A'') et (C) dans le verre de composition $x = 0,1$.

Les représentations logarithmiques du déclin de fluorescence mettent en évidence deux composantes (figure IV.B5). Les durées de vie obtenues, τ_c pour la plus courte et τ_1 pour la

plus longue, avec les conditions de mesures sont reportées dans le tableau IV.B2. On peut remarquer que les déclinés de (A') et (A'') sont similaires à ceux observés respectivement pour (A₁) et (A₂). Les déclinés de luminescence des deux centres (A') et (A₁) et ceux de (A'') et (A₂) sont présentés respectivement, sur la figure IV.B6.

Par analogie, il est donc possible d'affirmer que les deux luminescences (A') et (A'') sont attribuables également aux ions Ag^+ isolés. Par contre, ce n'est pas le cas pour l'émission (C) qui présente une composante τ_1 plus longue.

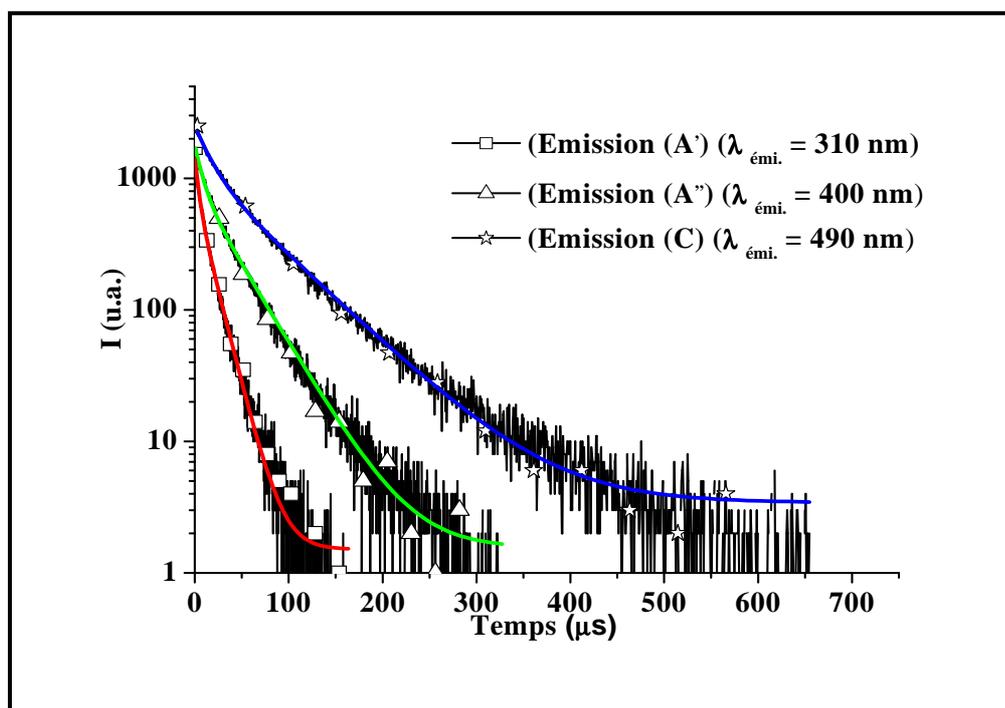


Figure IV-B5 : Représentations logarithmiques des déclinés de luminescence à T = 300 K des trois émissions (A'), (A'') et (C)

Tableau IV.B2 : Déclinés de luminescence des trois centres émetteurs (A'), (A'') et (C) à T = 300 K

Emetteurs	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_c (μs)	τ_1 (μs)
(A')	230	310	3,88	15,10
(A'')	265	400	5,43	30,14
(C)	320	490	8,5	59,44

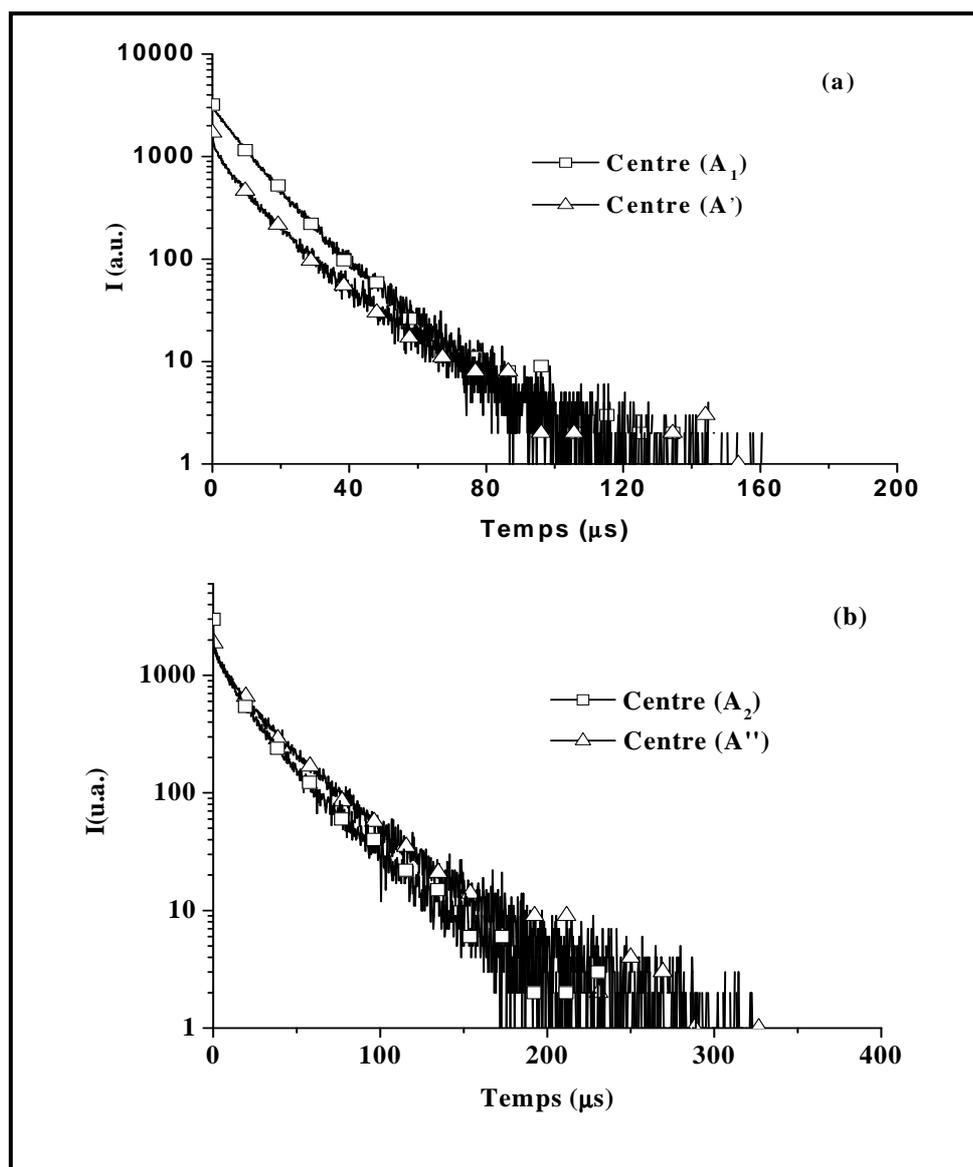


Figure IV-B6 : Représentations logarithmiques des déclin de luminescence des émissions :

(A') et (A_1) (a), (A'') et (A_2) (b) .à $T = 300 \text{ K}$

III- Discussions et conclusions

L'étude optique entreprise pour les verres du système $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ a permis de distinguer trois centres émetteurs (A') et (A'') et (C).

Pour les faibles taux de substitution en ions Ag^+ , un seul émetteur nommé (A') a été observé. Son comportement spectroscopique est analogue aux propriétés spectroscopiques mentionnées dans la littérature (17) et à celui de l'émetteur (A_1), il est donc dû à des ions Ag^+ isolés.

Lorsque la concentration en ions Ag^+ augmente, nous avons observé, en plus de l'émission (A'), une deuxième luminescence nommée (A''). Son intensité augmente alors que celle de l'émetteur (A') diminue. En se basant sur l'étude optique du système $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ à l'état cristallisé réalisée par Belharouak et al (**19**), cette émission (A'') serait le résultat d'une interaction $d^{10}-d^{10}$ entre deux ions argent proches voisins. Cette attribution apparaît paradoxale pour les verres diphosphates, car ils possèdent une troisième émission (C) qui pourrait avoir la même attribution que celle, existant dans AgPO_3 , par exemple, avec une longueur d'onde d'émission similaire, (**18**). En conséquence, on pourrait attribuer l'émission (A'') à des ions Ag^+ isolés et l'émission (C) à des paires $(\text{Ag}_2)^{2+}$.

Bien que la structure des diphosphates est différente des métaphosphates, l'évolution de (A') et (A'') en fonction de la concentration en argent est similaire avec celle des deux centres (A₁) et (A₂). En outre, (A'') présente des caractéristiques spectroscopiques similaires à (A₂). L'ensemble de ces résultats confirme que les deux centres (A₁), (A₂) sont associés aux ions Ag^+ isolés suite à un changement progressif d'environnement local de l'argent lorsque la concentration augmente.

Par contre, l'interprétation de la luminescence (A₃) n'est toujours pas élucidée. L'étude suivante sur l'irradiation des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ pourra peut être nous éclairer sur la nature de ce centre émetteur.

Partie C : L'irradiation laser des verres de composition

$\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0,1$ et $0,75$)

L'objectif principal de notre étude sur l'irradiation laser des verres de composition $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ (forte concentration en argent) et $\text{Na}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ (faible concentration en argent) est de trouver l'origine de la luminescence (A_3), en particulier si elle a un rapport avec des interactions entre l'ions Ag^+ et Ag^0 . Parallèlement, cette étude nous permettra d'approcher la formation et les propriétés des nano objets après irradiation laser puis après recuit des verres.

I- Modification des verres après irradiation

I- 1- Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption du verre de composition $x = 0,75$, irradié par le laser pour deux expositions, sont présentés à la figure IV.C1 a. Ces spectres comportent, tout deux, un épaulement s'étendant de 320 à presque 500 nm, responsable de la coloration jaune apparaissant au point d'impact du laser sur le verre. L'intensité augmente avec la durée d'irradiation sans déplacement vers les grandes longueurs d'onde. Les spectres obtenus par différence avec le spectre non irradié (figure IV.C1 b) montrent une seule bande, pointant vers 320 nm, mais avec une dissymétrie marquée vers les grandes longueurs d'onde, masquant vraisemblablement une absorption supplémentaire vers 400 nm.

I- 2- Spectres de fluorescence

Sous excitation du verre de composition $x = 0,75$ (figure IV.C2), à 280 nm, nous retrouvons la luminescence observée dans le cas des verres à forte concentration en argent, c'est-à-dire, l'émission constituée par les deux bandes (A_2) et (A_3) (Chap. IV Part. A figure IV.A10). Cette émission est maximale pour le verre non irradié et minimale pour le verre irradié durant 30 secondes. Ceci nous permet de conclure qu'une partie des ions Ag^+ présents dans le verre non irradié, n'émettent plus après irradiation. Une nouvelle bande d'émission de faible intensité est perceptible vers 600 nm sur le spectre du verre fortement irradié.

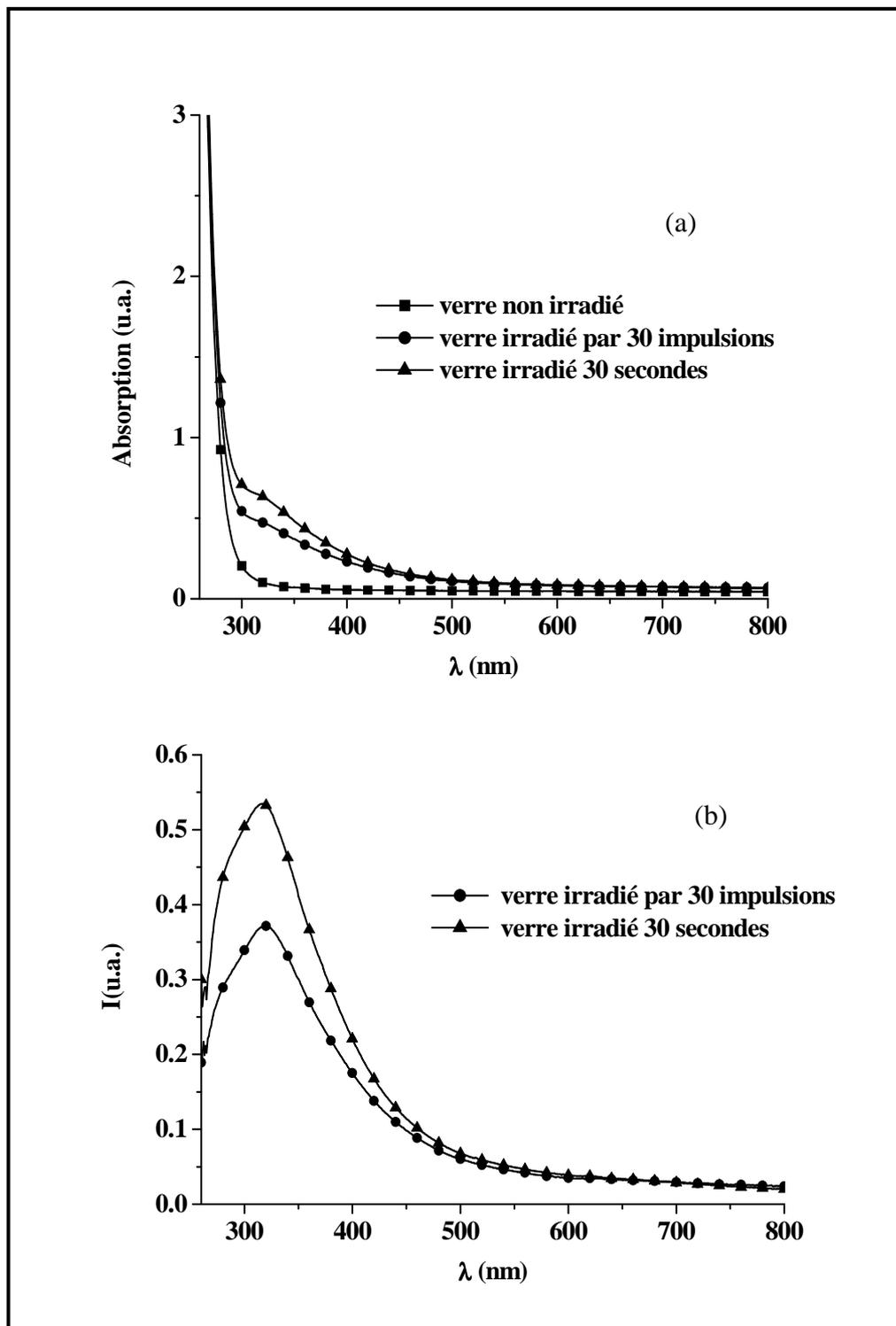


Figure IV.C1 : Spectres de transmission du verre $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ irradié et non irradié par laser (a) et obtenus par différence avec le verre non irradié (b).

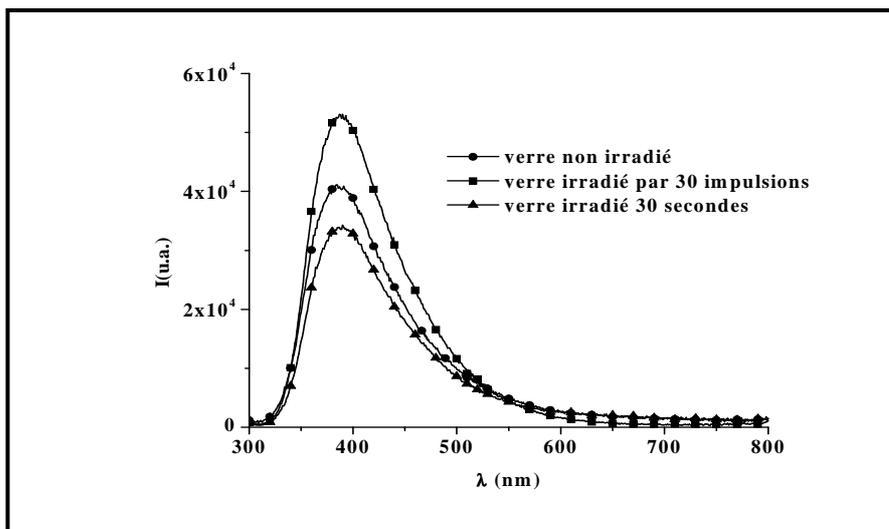


Figure IV.C2 : Spectres d'émission du verre $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ irradié et non irradié par laser, $\lambda_{\text{exc.}} = 280 \text{ nm}$ à $T = 300 \text{ K}$

De même, le spectre d'excitation pour une émission à 390 nm indique une seule bande d'absorption. Son intensité diminue avec l'irradiation en accord avec les spectres d'émission (figure IV.C3). En revanche, le spectre d'excitation relatif à une émission à 460 nm présente une deuxième bande d'absorption aux alentours de 320 nm dont l'intensité augmente au détriment de la première (figure IV.C4). Cette tendance prouve que les ions Ag^+ n'émettant plus donnent naissance à des nouvelles espèces.

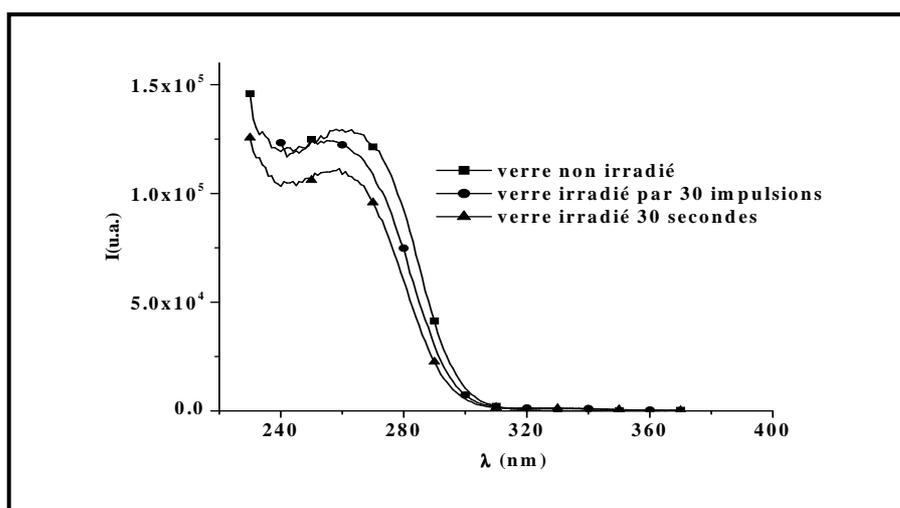


Figure IV.C3 : Spectres d'excitation du verre $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ irradié et non irradié par laser, $\lambda_{\text{émi}} = 390 \text{ nm}$ à $T = 300 \text{ K}$

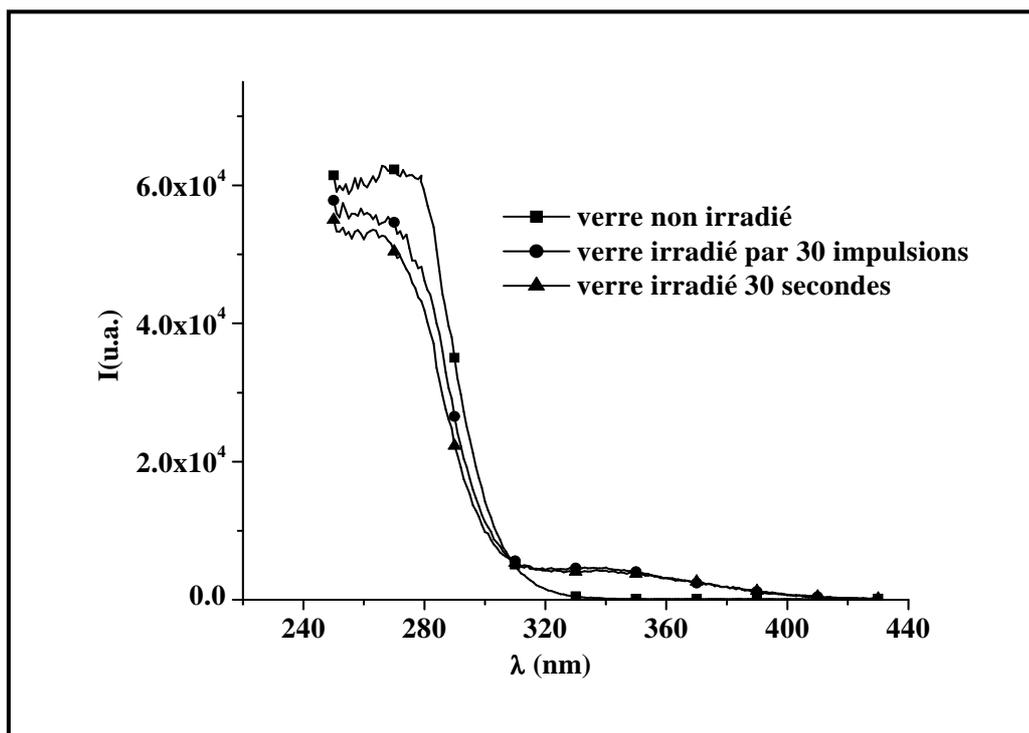


Figure IV.C4 : Spectres d'excitation du verre $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ irradié et non irradié par laser, $\lambda_{\text{émi}} = 460 \text{ nm}$ à $T = 300 \text{ K}$

Les spectres d'excitation et d'émission des verres très concentrés en argent ($x = 0,75$) irradiés et non irradié par laser sont donnés sur la figure IV.C5. L'excitation du verre de composition à 320 nm donne lieu à une émission très large pointant autour de 640 nm , responsable d'une luminescence orange avec un épaulement à 460 nm , (figure IV.C6).

Par comparaison avec le spectre du verre non irradié, la nouvelle bande d'émission à 640 nm est directement attribuable à des espèces formées lors de l'irradiation telles que Ag_2^+ , Ag_2^{2+} , Ag_3^+ et Ag_3^{2+} (22) ou simplement Ag_3^{2+} (8, 23) suivant les auteurs. Dans le cas des défauts produits par irradiation gamma, largement étudiés dans des verres phosphates $x \text{ NaPO}_3 (1-x) \text{ Ca}(\text{PO}_3)_2$ avec 0,1% molaire de Ag_2O , Syutkin et al (22) et Dmitryuk et al (23), ont proposé un modèle dans lequel la matrice vitreuse, ionisée par l'irradiation, induit une éjection d'un électron depuis un groupement phosphate vers un ion Ag^+ avec production successive d'espèces telles que Ag^0 , Ag_2^+ et Ag_3^{2+} contrôlée par diffusion. Les auteurs constatent que cette mobilité augmente avec la concentration en ions alcalins (Na_2O substituant de CaO), entraînant une plus grande sensibilité aux irradiations. Ils attribuent bien la luminescence observée à l'espèce Ag_3^{2+} . Ce modèle pourrait corroborer nos résultats.

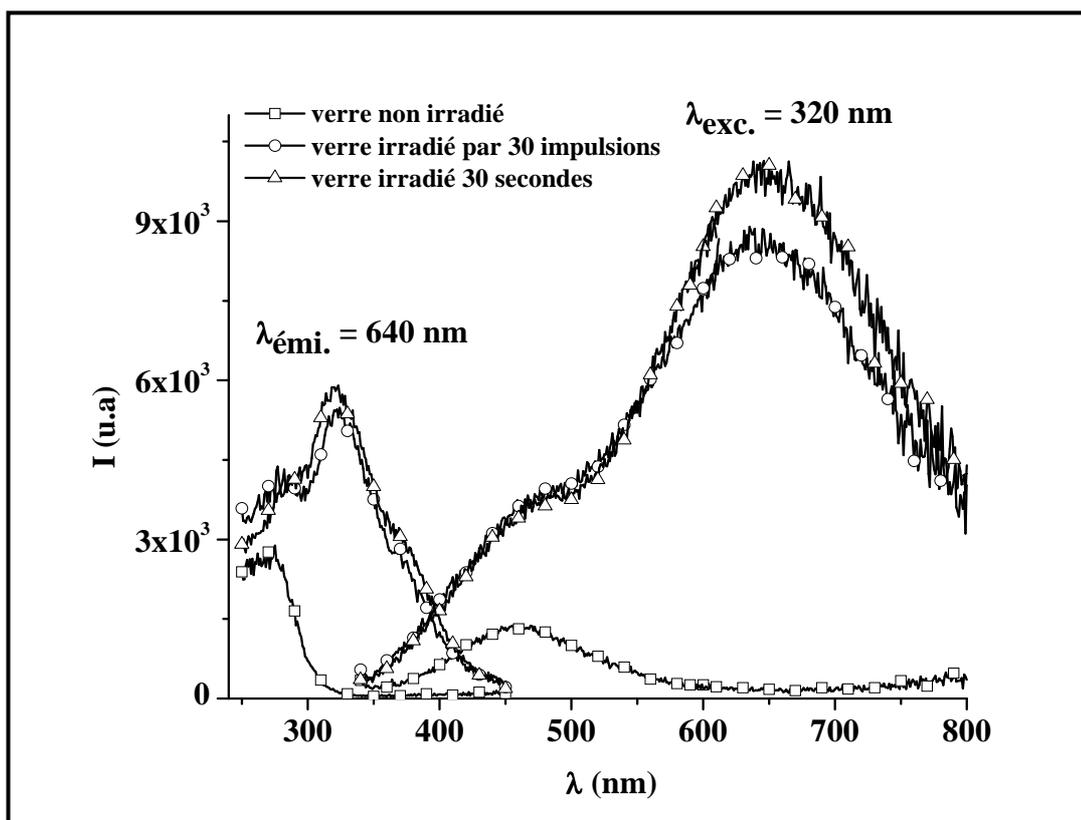


Figure IV.C5 : Spectres d'émission et d'excitation du verre $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ irradié et non irradié par laser, $\lambda_{\text{exc.}} = 320$ nm à $T = 300$ K.

Quant à l'épaule à 460 nm, il semble avoir les caractéristiques spectroscopiques d'émission de l'émetteur (A_3). Rappelons que ce centre émetteur (A_3) n'est présent dans les verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ qu'à concentration élevée en ions Ag^+ (voir Chapitre IV partie A). Une irradiation de longue durée (3 mn 45s) du verre à faible concentration ($x = 0,1$) montre, à la figure IV.C7, un spectre résultant dépourvu de toute émission à 460 nm. Mais peut-on se demander si l'intensité d'irradiation a été suffisante pour que cette émission apparaisse? Car une étude récente sur l'influence du débit de la dose d'irradiation sur l'émission de verres phosphates à l'argent, effectuée par Rocco (24), a révélé une bande d'émission vers 460 nm, pour de très fortes irradiations, que l'auteur attribue à des clusters de type Ag_n^{x+} avec un rapport $n/x > 3/2$. Ainsi, bien que tout converge vers une attribution ne résultant pas de l'irradiation, c'est-à-dire l'émetteur (A_3), un doute subsiste encore sur l'interprétation de cette bande.

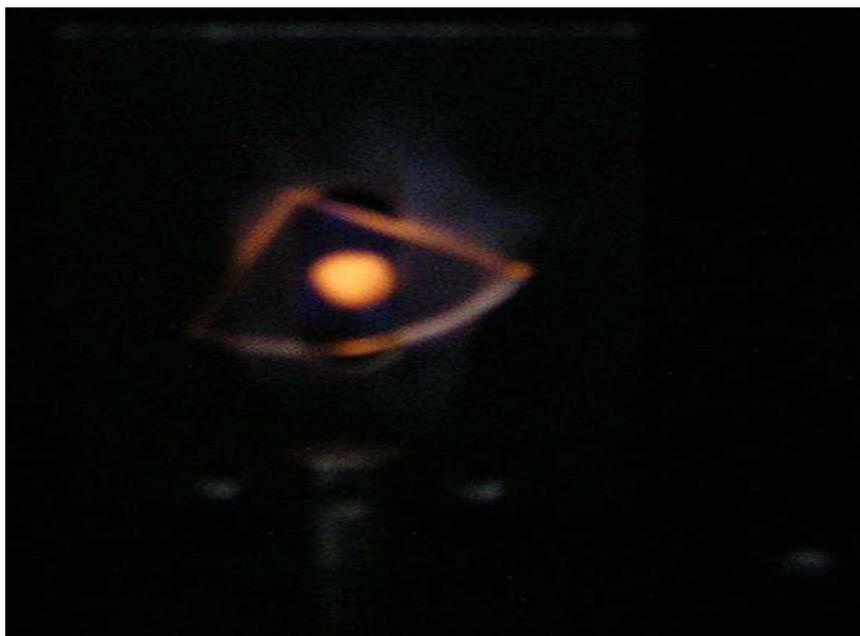


Figure IV.C6 : Image de la luminescence du verre $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ au point d'impact de l'irradiation laser avec une excitation à 320 nm.

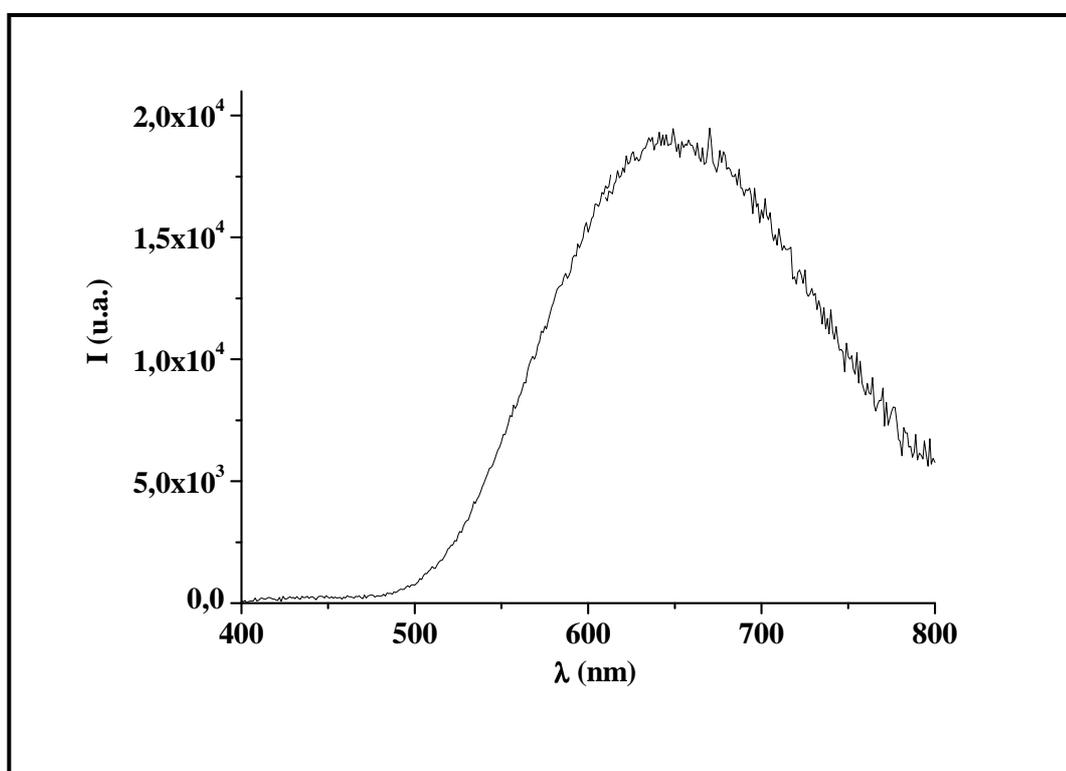


Figure IV.C7 : Spectre d'émission de la fluorescence du verre $\text{Na}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ irradié, $\lambda_{\text{exc.}} = 320$ nm à $T = 300$ K.

I-3- Etude de la morphologie des particules par MET

Les images de microscopie électronique en transmission, réalisées sur trois verres différents, sont présentées sur la figure IV.C8.

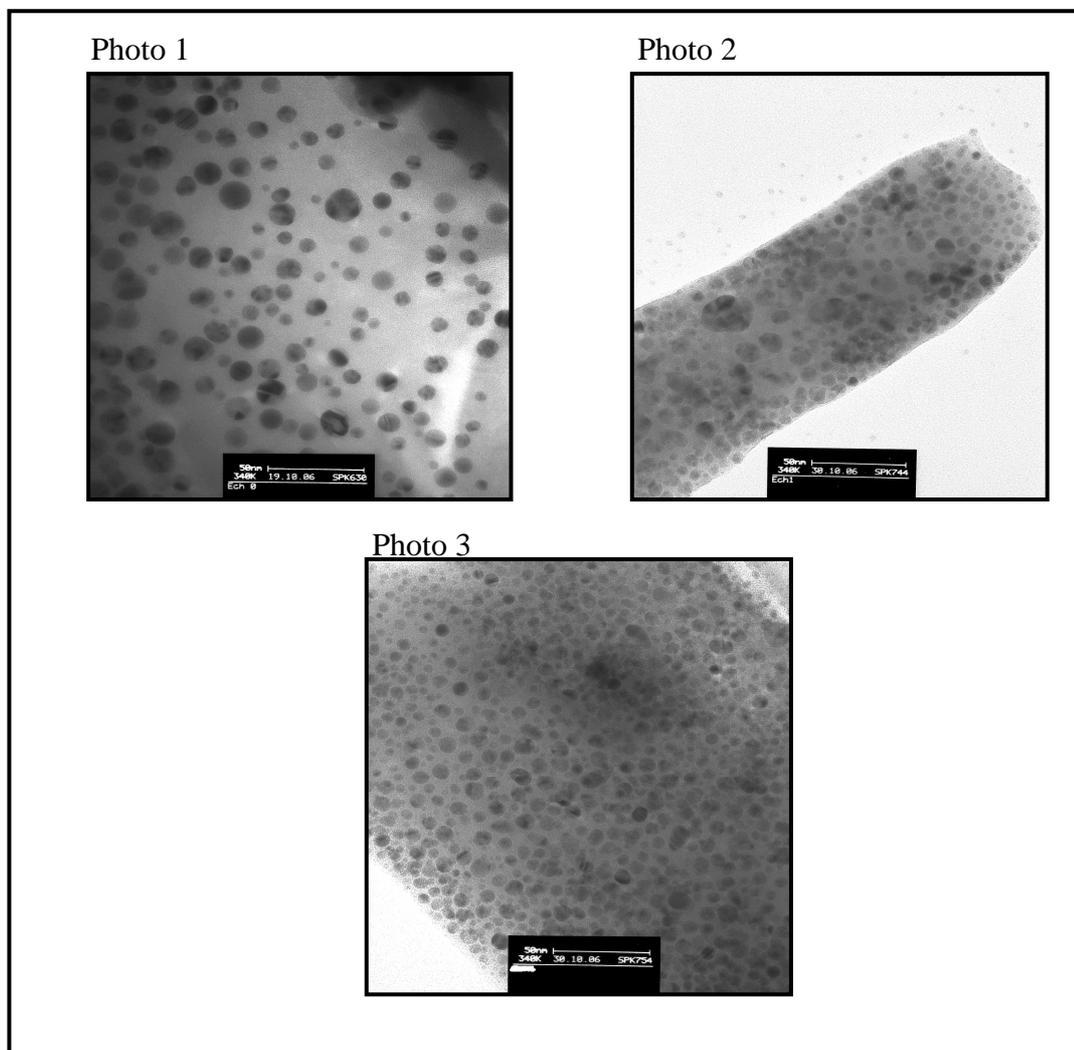


Figure IV.C8: Images de microscopie électronique en transmission réalisées sur les trois verres étudiés (photo 1 : verre non irradié, photo 2 : verre irradié 30 impulsions, photo 3 : verre irradié 30 secondes)

- Photo 1 (verre non irradié) : aucune particule d'argent nanométrique ne devrait être décelée dans ce verre. Cependant, des particules sont formées de taille voisine de 10 nm. La raison la plus plausible serait que celles-ci se forment sous l'impact du faisceau d'électrons d'analyse par coalescence de très petites particules d'argent métallique, déjà présentes dans le verre (concentration d'ions Ag^+ très forte), mais dont la taille est proche de quelques atomes Ag^0 . En effet, l'absence d'une bande plasmon sur

le spectre d'absorption (figure IV C1) ne signifie pas l'absence de Ag^0 , mais celle de particules d'une taille suffisamment importante (supérieur à quelques nm) pour créer l'effet plasmon.

- Photo 2 (verre irradié par 30 impulsions) : des particules (taille voisine de 30 nm) plus grosses et plus nombreuses formant parfois des agglomérats.
- Photo 3 (verre irradié 30 secondes) : plus forte concentration de particules sans toutefois être plus grosses mais plus d'agglomérats.

La grande majorité de ces particules d'argent cristallisent dans la structure cubique face centrée.

I- 4- Recuit des verres irradiés

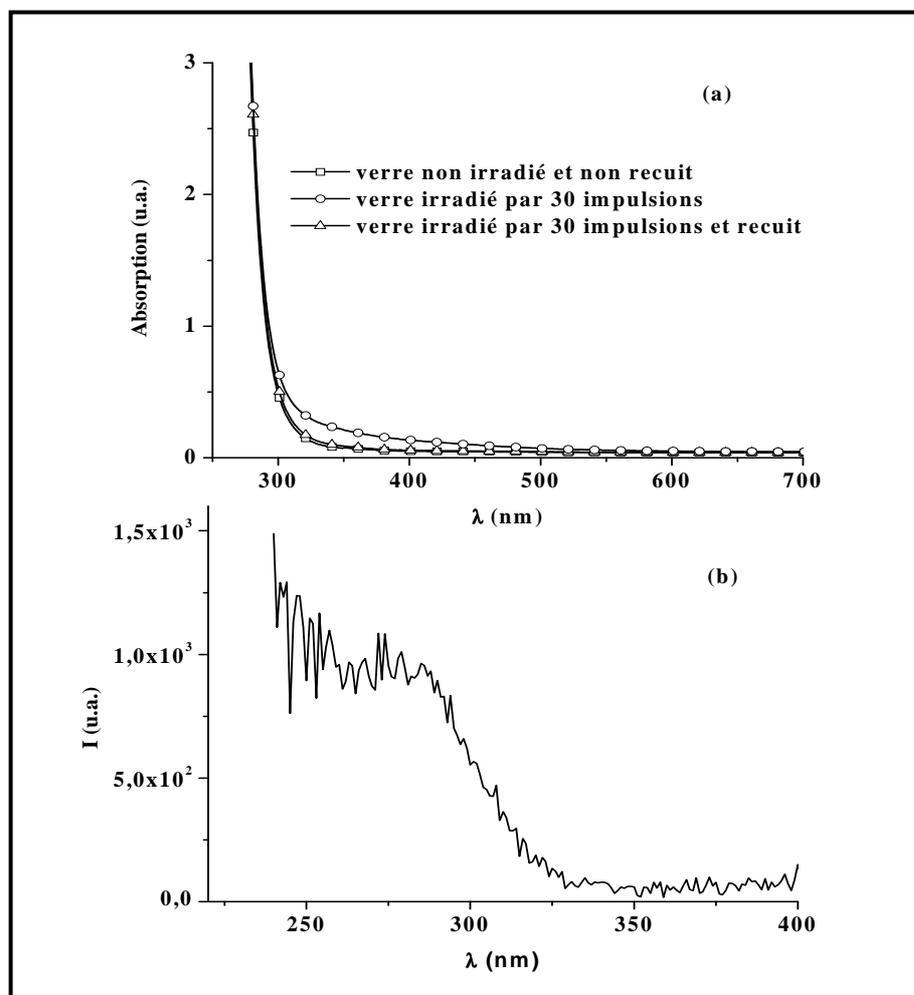


Figure IV.C9 : (a) Spectres de transmission du verre $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ et (b) d'excitation du verre irradié au laser et recuit pendant 30 mn, $\lambda_{\text{émi}} = 640$ nm

L'effet de recuit sur des verres irradiés permet d'accélérer le retour du verre à un état d'équilibre en facilitant les mouvements des espèces à l'argent. Il est donc intéressant de suivre l'évolution du verre irradié, pendant 30 secondes, après un traitement thermique à 430°C (au-dessus de la température de transition vitreuse), pendant 30 minutes par des mesures d'absorption et de luminescence.

Tout d'abord, on constate que des modifications ont eu lieu. La coloration jaune du défaut a disparu. De plus, le verre a une apparence plus grisâtre, surtout en surface. Ceci est dû au déplacement de l'argent vers la surface. Ce film d'argent a été éliminé par un simple polissage avant l'analyse des échantillons.

Dans les spectres d'absorption et d'excitation répertoriés sur la figure IV.C9, les deux bandes caractéristiques des entités Ag_3^{2+} , à 320 nm et à 390 nm, ont disparu. Il ne subsiste que la bande caractéristique des ions Ag^+ isolés.

La figure IV.C10 présente le spectre d'émission du verre de composition $x = 0,75$ après excitation à 320 nm dans la zone où le verre a été irradié et recuit. Nous constatons la disparition de l'émission qui couvre le visible, seule l'émission à 460 nm reste encore visible. Par ailleurs, sous excitation à 280 nm, cette bande voit son intensité croître et devient quasiment identique à celle de l'émission observée avant toute irradiation (Figure IV.C11). Selon les hypothèses émises par Sheng (25) et Chen et al (26), sous l'effet de la température, une dissolution des nanoclusters instables s'effectue, avec comme résultat, une recombinaison des électrons produits par les atomes d'argent et des lacunes créées lors de l'irradiation dans le verre pour redonner des ions Ag^+ .

Ce résultat permet, sans ambiguïté, d'attribuer la bande à 460 nm aux centres (A_3) ne résultant pas de l'irradiation.

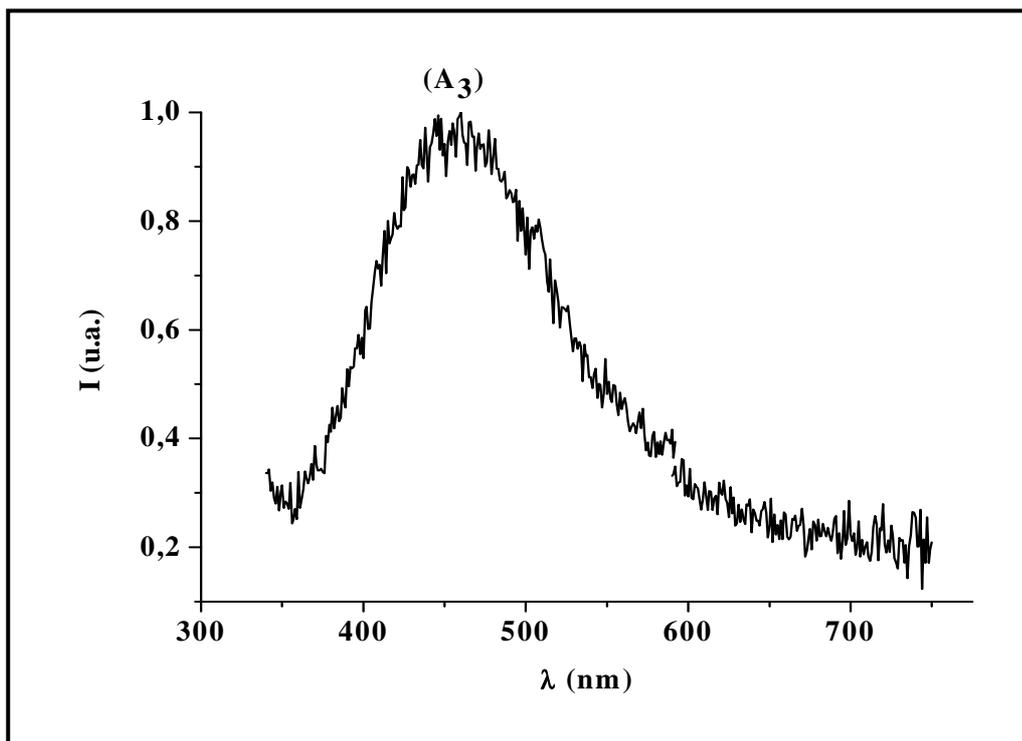


Figure IV.C10 : Spectre d'émission du verre de composition $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ après irradiation et recuit, $\lambda_{\text{exc.}} = 320 \text{ nm}$ à $T = 300 \text{ K}$

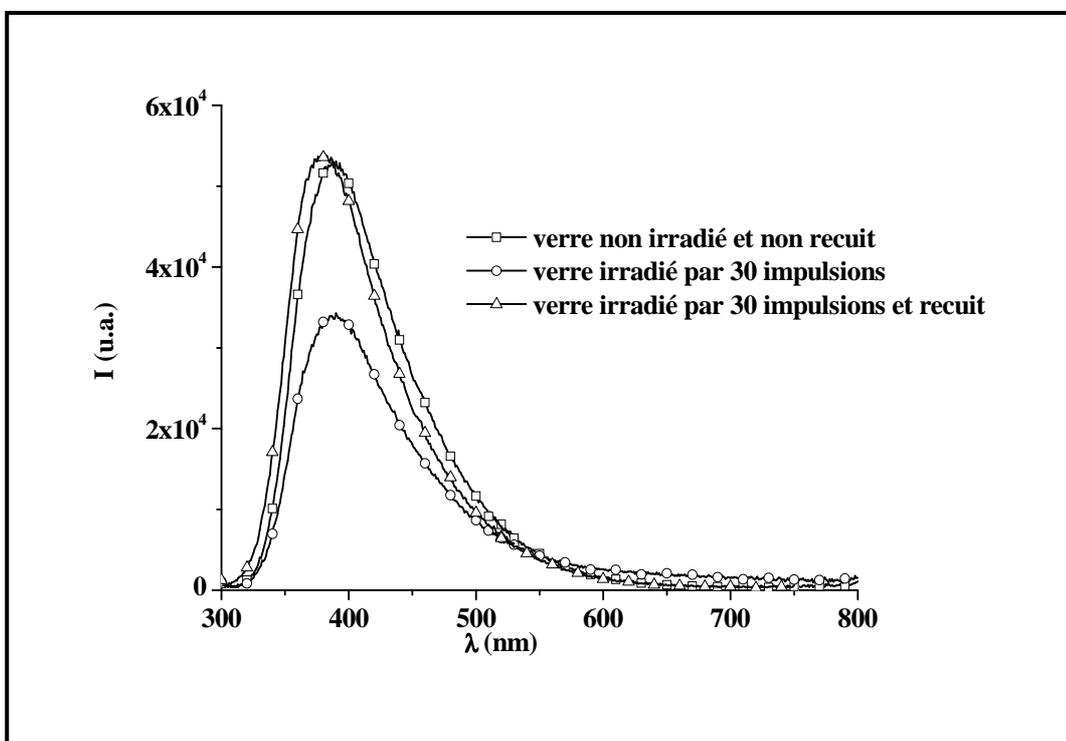


Figure IV.C11 : Spectres d'émission du verre de composition $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, non irradié, irradié et irradié recuit, $\lambda_{\text{exc.}} = 280 \text{ nm}$ à $T = 300 \text{ K}$. et $\text{Na}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{La}(\text{PO}_3)_4$

II- Conclusions

Dans cette partie, l'étude du verre de composition $\text{Na}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, après irradiation, a permis de mettre en évidence une émission orange (émission à 640 nm) typique de la formation de clusters de type $(\text{Ag}_n)^{x+}$ (vraisemblablement $(\text{Ag}_3)^{2+}$) dont le mécanisme de formation peut s'apparenter à ceux de la littérature **(16, 22, 23)**

But principal de cette étude, l'origine de l'émission (A_3), observée à 460 nm dans les verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$, non élucidée dans les deux premières parties de ce chapitre IV, a pu être déterminée. L'étude de la luminescence des verres irradiés, après traitement thermique, a démontré que l'émetteur (A_3) ne résultait pas de la formation de cluster d'argent, mais vraisemblablement de centres Ag^+ isolés.

Références bibliographiques du chapitre IV

1. M. Dubiel, R. Schmitz, U. Kolb, D. Gutwerk, H. Bertagnoli, *Physics B* 208 et 209 (1995) 349.
2. M. Dubiel et Günter Mostel, *Jpn. J. Appl. Phys* 33 (1994) 5892.
3. M. Dubiel, S. Brunsh, U. Kolb, D. Gutwerk, H. Bertagnoli, *J. Non-Cryst. Solids* 141 (1997) 30.
4. G. Dalba, P. Fornasini et F. Rocca, *J. Phys. (Paris)* 46 (1985) C8-101.
5. M. Mesnaoui, C. Parent, B. Tanguy, M. Maazaz, G. Le Flem, *Eur. J. Solid State Chem.* 29, (1992) 1001.
6. I. Belharouak, F. Weill, C. Parent, G. Le Flem et B. Moine, *J. Non-Cryst. Solids* 293-295 (2002) 649.
7. I. Belharouak, C. Parent, B. Tanguy, G. Le Flem et M. Couzi, *J. Non-Cryst. Solids* 244 (1999) 238.
8. E. Borsella, E. Cattaruzza, G. De Marchi, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni, *J. Non-Cryst. Solids*, 245 (1999) 122
9. E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni, *Chem. Phys. Lett.* 284 (1998) 429.
10. E. Borsella, G. Battaglin, M. A. Garcia, F. Gonella, P. Mazzoldi, R. Polloni, A. Quaranta, *Appl. Phys.* A71 (2000) 125.
11. J. F. Duce, J. J. Videau, K. S. Suh and J. Sénégas, *Phys. Chem. Glasses*, 35 (1) (1994) 10.
12. H. Y. B. Hong, J. A. Kafalas, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 9 (1974) 345.
13. J. Sheng, J. Zheng, J. Zhang, C. Zhou, L. Jiang, *Physica B* 387 (2006) 32.
14. A.Y. Zhang, T. Suetsugu, K. Kadono, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2006) 44.
15. H. Bach, F. G. K. Baucke, J. A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses.* 22 (1986) 215.
16. A. Meijerink, M. M. E. Van Heek et G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* 54(8) (1993) 901.
17. I. Belharouak, C. Parent, P. Gravereau, J.P. Chaminade, G. Le Flem, B. Moine, *J. Solid State Chem.*, 149 (2000) 284–291.
18. M. Mesnaoui, C. Parent, B. Tanguy, M. Maazaz, G. Le Flem, *Eur. J. Solid State Chem.* 29, (1992) 1001.

19. I. Belharouak, H. Aouad, M. Mesnaoui, M. Maazaz, C. Parent, B. Tanguy, P. Gravereau, G. Le Flem, J. Solid State Chem. 145 (1999) 97–103.
20. P. Boutinaud et H. Bill, J. Phys. Chem. Solids. 57 (1996) 55.
21. H. Aouad, M. Maazaz et I. Belharouak, Mat. Res. Bull. 35 (2000) 2457.
22. V. M. Syutkin, V. A. Tolkatchev, A. V. Dmitryuk, S. E. Paramzina. Chem. Phys. 196 (1995) 139.
23. A. Dmitryuk, S. Paramzina, A. Perminov, N. Solov'eva et N. Timofeev, J. Non Cryst. Solids, 202 (1996) 173.
24. F. Rocco, thèse de l'Université de Bordeaux I, n°3494 (2007).
25. J. Sheng, Inter. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 2602.
26. S. Chen, T. Akai, K. Kadono et T. Yazawa, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3687.

Conclusions générales

Conclusions générales

Ce travail de thèse, financé dans le cadre d'un PICS-CNRS (n° 830), s'inscrit dans le cadre d'une étude des propriétés physico-chimiques de polyphosphates à l'argent permettant d'avancer sur de nouvelles voies pour les dispositifs tels que l'éclairage, les lasers accordables dans le visible, la radiophotoluminescence. Pour cela, le choix du sujet s'est porté sur l'étude des phosphates de formule générale $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{La}$ et Y), sous forme cristallisée et vitreuse.

Des cristaux sous forme de bâtonnets de compositions $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$, $\text{AgLa}(\text{PO}_3)_4$, $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{Na}_{0,93}\text{Ag}_{0,07}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ ont été synthétisés et caractérisés par diverses techniques. L'étude cristallographique réalisée sur des monocristaux lèvent l'indétermination structurale résultant de la bibliographie et proposent le même modèle structural pour toutes ces phases (monoclinique, $\text{P}2_1/\text{n}$). La charpente de ces composés est constituée de chaînes infinies $(\text{PO}_3)_\infty$ se développant en zigzag suivant la direction a . Les deux cations La^{3+} et Y^{3+} adoptent la coordinence huit, tandis que celle de l'ion Ag^+ (Na^+) passe de sept à huit du phosphate au lanthane à celui de l'yttrium.

Les cristaux $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ synthétisés ont montré une grande sensibilité vis-à-vis de la lumière. Cette photosensibilité se manifestant par un noircissement, résultat de la réduction des ions Ag^+ , s'accroît avec le temps d'exposition sous radiations UV-visible. Deux raisons semblent être à l'origine de ce phénomène : i) la taille très importante des ions La^{3+} ($1,16\text{\AA}$) apportant un renforcement de la matrice phosphate qui induit, par répercussion, des liaisons Ag-O à caractère ionique facilitant ainsi la réduction de l'ion Ag^+ , ii) la structure en chaîne phosphate infinie, source d'électrons, facilite la réduction de l'ion Ag^+ contrairement à structure cyclique.

Les propriétés optiques des cristaux de $\text{Na}_{0,92}\text{Ag}_{0,08}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ peuvent s'apparenter à celles de cristaux irradiés observées dans la littérature des phosphates d'argent. En effet, outre l'émission large attribuable aux ions Ag^+ isolés, ces cristaux présentent en supplément une luminescence issue de centres émetteurs relatifs à des ions Ag^{2+} (ion Ag^+ au voisinage d'une lacune positive d'un groupement phosphate).

Afin de conforter les hypothèses d'effet de taille de l'ion trivalent lanthanide sur la photosensibilité des cristaux, le choix s'est porté vers l'ion Y^{3+} , de rayon ionique plus faible, pour remplacer l'ion La^{3+} dans la matrice phosphate. Sa présence dans les monocristaux de composition $Na_{1-x}Ag_xY(PO_3)_4$ entraîne une diminution sensible du volume de la maille cristalline assurant une meilleure cohésion du réseau cristallin favorable à une élimination de la photosensibilité.

Avec un seul type de site d'occupation possible pour les ions Ag^+ (sites des ions Na^+) dans les cristaux $Na_{0.93}Ag_{0.07}Y(PO_3)_4$, l'émission dissymétrique des ions argent peut être interprétée comme le reflet d'une répartition inhomogène de ceux-ci dans les sites de substitution (sites Na^+ avec distorsion); le faible taux de substitution pouvant en être l'origine. La similitude des caractéristiques temporelles des déclins de luminescence de ces centres très voisins abonde dans ce sens.

En l'absence de phases à l'yttrium facilement vitrifiables, seuls les verres de composition $Na_{1-x}Ag_xLa(PO_3)_4$ ont pu être caractérisés. L'étude de la photoluminescence menée sur ces verres, dépourvus de photosensibilité apparente, a permis de mettre en évidence trois émetteurs nommés (A_1), (A_2) et (A_3) avec x croissant et de sélectionner les compositions les mieux adaptées, respectivement $x=0,01$, $x=0,10$ et $x=0,5$, pour les étudier indépendamment. Les résultats sur les cristaux au lanthane ne pouvant pas constituer une référence solide pour expliquer les propriétés optiques des verres en raison de leur instabilité, l'attribution de ces centres s'est effectuée en plusieurs étapes. Le centre (A_1) a pu être directement attribué à la transition $d^{10}(^1S_0) \rightarrow d^9(^1D_2)$ de l'ion Ag^+ isolé. Par contre, celle du centre (A_2), a nécessité une étude parallèle sur les verres diphosphates $Na_{2-x}Ag_xZnP_2O_7$ susceptibles de présenter une luminescence caractéristique des paires Ag^+-Ag^+ . De la même façon, l'attribution de l'émetteur (A_3), soupçonné de provenir de paires Ag^+-Ag^0 , a été à l'origine d'un travail complémentaire sur le comportement optique de verres $Na_{1-x}Ag_xLa(PO_3)_4$ après irradiation laser et recuit pour vérifier cette hypothèse.

Par comparaison avec les résultats de ces deux études supplémentaires, il peut être avancé que les centres (A_1), (A_2) et (A_3) sont tous attribuables aux ions Ag^+ dans des sites isolés, modifiant leur environnement local avec l'augmentation de concentration en ions Ag^+ dans ces verres ; ceci ayant comme conséquence de provoquer une relaxation interne vers des niveaux excités d'énergies inférieures du même ion Ag^+ .

L'étude par spectroscopie optique des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ a donc révélé l'absence d'émission due à des interactions Ag^+-Ag^+ . Ce résultat constitue une première dans la luminescence de l'argent dans les verres, en particulier à forte concentration en argent.

La suite des recherches sur ce sujet pourrait consister à étudier des compositions contenant des ions terre rares optiquement actifs, Er^{3+} , Eu^{3+} , par exemple, en présence d'argent. Leurs influences sur les propriétés structurales et spectroscopiques (émissions, transferts d'énergie...) pourraient être déterminées.

Annexe

Tableau 1 : Paramètres de déplacement anisotrope ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$) des atomes du composé

$\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$. Les facteurs de déplacement anisotrope sont calculés selon l'expression :

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

Atomes	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
La(1)	7(1)	8(1)	6(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Na(1)	19(1)	33(1)	18(1)	1(1)	-3(1)	8(1)
P(1)	8(1)	7(1)	10(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
P(2)	7(1)	7(1)	8(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
P(3)	7(1)	7(1)	8(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
P(4)	7(1)	7(1)	8(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
O(1)	12(2)	10(2)	14(2)	-4(1)	3(1)	-2(1)
O(2)	10(2)	17(2)	7(2)	2(1)	1(1)	3(1)
O(3)	15(2)	7(2)	10(2)	2(1)	-2(1)	-2(1)
O(4)	8(2)	17(2)	12(2)	-4(1)	3(1)	-2(1)
O(5)	9(2)	20(2)	18(2)	6(1)	-1(1)	0(1)
O(6)	12(2)	12(2)	12(2)	-3(1)	3(1)	1(1)
O(7)	10(2)	14(2)	13(2)	3(1)	0(1)	-2(1)
O(8)	14(2)	12(2)	9(2)	-2(1)	0(1)	-4(1)
O(9)	9(2)	10(2)	15(2)	2(1)	-3(1)	1(1)
O(10)	6(2)	14(2)	10(2)	2(1)	-1(1)	2(1)
O(11)	10(2)	16(2)	9(2)	2(1)	3(1)	0(1)
O(12)	15(2)	9(2)	13(2)	-1(1)	0(1)	3(1)

Tableau 2 : Paramètres de déplacement anisotrope ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$) des atomes du composé

AgLa (PO₃)₄. Les facteurs de déplacement anisotrope sont calculés selon l'expression :

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

Atomes	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
La(1)	14(1)	16(1)	18(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Ag(1)	24(1)	44(1)	28(1)	4(1)	-2(1)	8(1)
P(1)	15(2)	14(2)	20(2)	0(1)	1(1)	0(1)
P(2)	15(2)	15(2)	18(2)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
P(3)	14(2)	14(1)	18(2)	-1(1)	2(1)	-1(1)
P(4)	14(2)	15(2)	19(2)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
O(1)	16(4)	22(4)	27(5)	-6(4)	4(4)	-3(3)
O(2)	19(4)	17(4)	27(5)	2(4)	0(4)	3(4)
O(3)	21(4)	11(4)	15(4)	-1(3)	-1(3)	-2(3)
O(4)	12(4)	17(4)	23(5)	0(3)	2(3)	-2(3)
O(5)	15(4)	17(4)	27(5)	2(4)	-4(4)	3(3)
O(6)	16(4)	19(4)	27(5)	-3(1)	3(4)	-1(3)
O(7)	22(5)	19(4)	24(5)	4(4)	-4(4)	-9(4)
O(8)	20(5)	19(4)	24(5)	-2(1)	0(1)	-4(1)
O(9)	11(4)	21(4)	27(5)	4(4)	-1(4)	4(3)
O(10)	13(4)	21(4)	18(5)	3(4)	2(3)	2(3)
O(11)	21(4)	16(4)	24(5)	2(4)	2(4)	0(3)
O(12)	22(5)	15(4)	21(5)	-1(4)	-4(4)	5(3)

Tableau 3 : Paramètres de déplacement anisotrope ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$) des atomes du composé

NaY (PO₃)₄. Les facteurs de déplacement anisotrope sont calculés selon l'expression :

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

Atomes	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Y	7(1)	8(1)	7(1)	-0(1)	0(1)	0(1)	8(1)
P1	7(1)	7(1)	9(1)	-0(1)	0(1)	0(1)	8(1)
P2	7(1)	7(1)	8(1)	0(1)	-0(1)	-0(1)	7(1)
P3	7(1)	8(1)	9(1)	-0(1)	-0(1)	-0(1)	8(1)
P4	8(1)	7(1)	8(1)	0(1)	0(1)	0(1)	7(1)
Na	18(1)	29(2)	17(2)	0(1)	-0(1)	6(1)	21(1)
O1	12(2)	12(2)	14(2)	2(2)	4(2)	4(2)	13(1)
O2	10(2)	14(2)	14(3)	-4(2)	-1(2)	2(2)	12(1)
O3	9(2)	14(2)	10(2)	4(2)	2(2)	1(2)	11(1)
O4	1(2)	7(2)	9(2)	-2(2)	-2(2)	2(2)	10(1)
O5	11(2)	11(3)	12(3)	-4(2)	-3(2)	-4(2)	11(1)
O6	13(2)	16(2)	9(2)	3(2)	-1(2)	4(2)	13(1)
O7	8(2)	12(2)	9(2)	0(2)	-1(2)	-2(2)	10(1)
O8	14(2)	11(2)	9(2)	1(2)	-1(2)	-3(2)	11(2)
O9	10(2)	11(2)	11(2)	-3(2)	-1(2)	2(2)	11(1)
O10	15(2)	8(2)	12(2)	1(2)	-1(2)	-2(2)	12(1)
O11	12(2)	10(2)	15(3)	5(2)	1(2)	-1(2)	12(1)
O12	10(2)	15(2)	8(2)	-1(2)	3(2)	3(2)	11(1)

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude systématique des propriétés physico-chimiques de polyphosphates à l'argent permettant d'avancer sur de nouvelles voies pour les dispositifs tels que l'éclairage, les lasers accordables dans le visible, la radiophotoluminescence. L'objectif de ce travail vise la compréhension des mécanismes de luminescence de l'ion Ag^+ dans les composés $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{La}$ et Y) dont la structure a été parfaitement déterminée. La luminescence des monocristaux provient des ions Ag^+ , dans des sites isolés et proches de lacunes positives (Ag^{2+}) résultant de la photosensibilité aux UV pour les cristaux au lanthane. La luminescence des verres $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ (seuls vitrifiables) a été élucidée grâce à une étude après irradiation et à celle des verres $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Elle est due aussi aux ions Ag^+ dans des sites isolés.

Mots clés :

- Polyphosphates de sodium, de lanthane ou d'yttrium dopés argent
- Spectroscopie de photoluminescence
- Spectroscopie de résonance (RPE, RMN, ^{31}P MAS)
- Microscopie électronique à transmission
- Propriétés physicochimiques
- Verres
- Monocristaux
- Radiation laser

Title : Photoluminescence and crystallochemistry of crystallized or vitreous polyphosphates $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{M}(\text{PO}_3)_4$ (M : La, Y)

Abstract :

This work focuses on keeping with the general pattern of investigations of physical-chemical properties of silver-polyphosphates to find new ways for devices such as lighting, visible range laser applications and radiophotoluminescence. The goal of this study aims at understanding the processes of Ag^+ luminescence in $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{La}$ et Y) compounds which structure has been completely determinated. The luminescence of the single crystals is induced by Ag^+ ions in isolated sites and close to hole centers (Ag^{2+}) resulting in UV photosensitivity for the lanthanum crystals. The photoluminescence of the $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{La}(\text{PO}_3)_4$ glasses (glass-forming only) has been resolved owing to UV irradiation investigations and comparison with the luminescence of $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ glass. Both are also due to Ag^+ ions in isolated sites.

Keywords :

- Sodium-lanthanum, or yttrium polyphosphates doped silver
- Photoluminescence spectroscopy
- Resonance spectroscopy (EPR, NMR, ^{31}P MAS)
- Transmission electronic microscopy
- Physicochemical properties
- Glasses
- Single crystals
- Laser radiations