HAL open science

Cristallogenèse et caractérisations du diphosphate Na2ZnP2O7 pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite Na(1x)BaxNb(1x)TixO3

Lakhdar Gacem

▶ To cite this version:

Lakhdar Gacem. Cristallogenèse et caractérisations du diphosphate Na2ZnP2O7 pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite Na(1x)BaxNb(1x)TixO3. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : . tel-00474354

HAL Id: tel-00474354

https://theses.hal.science/tel-00474354v1

Submitted on 19 Apr 2010

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

N° d'ordre : **3992**

THÈSE

en cotutelle
entre
L'Université Mohamed KHIDER de Biskra
et
L'Université de Bordeaux 1

Présentée à la

Faculté des Sciences de Biskra

Par Lakhdar GACEM

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Cristallogenèse et caractérisations du diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite $Na_{(1-x)}Ba_xNb_{(1-x)}Ti_xO_3$

Thèse dirigé par :

Jean Pierre CHAMINADE et Djamel OUADJAOUT

Soutenue le 07-02- 2010, devant la Commission d'Examen formée de :

M. Noureddine SENGOUGA	Professeur, Université Med KHIDER, Biskra	Président
M. Kheirreddine LEBBOU	Ingénieur de Recherche, LPCML, Lyon	Rapporteur
M. Toufik Mohamed SOLTANI	Maître de Conférences, Université Med KHIDER, Biskra	Rapporteur
M. Mario MAGLIONE	Directeur de Recherche, ICMCB-CNRS, Bordeaux	Examinateur
M. Jean Pierre CHAMINADE	Ingénieur de Recherche, ICMCB-CNRS, Bordeaux	Examinateur
M. Djamel OUADJAOUT	Maître de Recherche, UDTS, Alger	Examinateur

2010

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents,

A ma famille en particulier à mon épouse et mes enfants,

A mes frères et mes sœurs,

Pour leurs encouragements et leur affection et leur soutien moral.

A tous mes collègues et ami(e)s.

A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur Jean Pierre CHAMINADE, Ingénieur de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-CNRS), et par Monsieur Djamel OUADJAOUT, Maître de Recherche à l'Unité de Développement de la Technologie du Silicium (UDTS-Alger). Je tiens à les remercier vivement et leur adresser ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Alain GARCIA, Chargé de Recherche au groupe " Matériaux pour l'optique" (ICMCB), qui a largement participé à ce travail avec beau coup d'enthousiasme. Il m'a fait profiter de ses larges compétences en optique.

Je suis très reconnaissant de l'aide que le Professeur Pierre GRAVEREAU m'a prodiguée en Cristallographie.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Oudomsack VIRAPHONG**,** assistant Ingénieur en Cristallogenèse et Déterminations Structurales (ICMCB), pour son aide précieuse dans la partie expérimentale.

Je remercie également Monsieur Régnault VON DER MÜHLL qui m'a beaucoup aidé pour les mesures des propriétés des cristaux (diélectriques et piézoélectriques), me faisant profiter de sa grande compétence dans ce domaine.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Thierry CARDINAL chargé de recherche au groupe "Matériaux pour l'optique", qui a suivi une partie de ma thèse (verres) avec attention et bienveillance, J'ai pu apprécier sa gentillesse et la richesse de sa culture scientifique.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance à Melle Véronique JUBERA, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux 1.

Je voudrais remercier sincèrement Monsieur Claude DELMAS, Directeur de l'ICMCB pour m'avoir donné l'occasion de séjourner dans son Institut.
Je remercie également Monsieur Mohamed BOUMAOUR, Directeur de l'UDTS pour son soutien.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Mario MAGLIONE, Directeur de recherche et Directeur Adjoint de l'ICMCB, qui m'a permis de travailler au groupe "Matériaux Ferroélectriques, Céramiques et Composites".

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

- Monsieur M. COUZI, Professeur pour l'analyse par spectroscopie Raman,
- Monsieur F. GUILLEN, Ingénieur pour les mesures optiques et IR,
- Monsieur M. LAHAYE, pour les analyses par microsonde,
- Monsieur S. PECHEV, pour les mesures DRX,
- Madame A. ARTEMENKO, pour les expériences de RPE
- Madame A. SIMON, pour les mesures diélectriques
- Messieurs D. DENUX, et P. Dagault, pour les mesures thermiques,
- Monsieur L. GUERBOUS du CRNA/Alger, pour les fructueuses discussions.

Je tiens également à remercier mes amis A. BENHAMZA, A. HAOUARI et A. GUEDDIM pour leur aide morale et scientifique.

J'associe à ces remerciements tous les membres de l'UDTS et ICMCB, chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités & Techniques expérimentales

I.1 Méthodes de croissance 6

I.1.1 Méthode de tirage de Czochralski (CZ) 6

I.1.2 Méthode du flux 8

I.2 Techniques expérimentales 10

I.2.1 Diffraction des Rayons X 10

I.2.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC) 14

I.2.3 Spectroscopie infrarouge 14

I.2.4 Spectroscopie de diffusion Raman 15

I.2.5 Spectroscopie RPE 16

I.2.6 Spectroscopie UV. Vis. IR 17

I.2.7 Spectroscopie d'émission atomique en ICP 19

I.2.8 Micro sonde X 19

I.2.9 Dispositifs de mesures diélectriques 19

I.2.10 Traitements et mises en forme 22

I.3 Conclusion 22

Références bibliographiques du chapitre I 23

Chapitre II : Le diphosphate cristallin $Na_2ZnP_2O_7$ pur et dopé

II.1 Introduction 24

II.2 Elaboration des matériaux 25

II.2.1 Caractérisation par diffraction des Rayons X 25
II.2.2 Croissance cristalline 26
II.3 Rappels sur la structure cristalline de $Na_2ZnP_2O_7$ 26
II.3.1 Structure de $Na_2ZnP_2O_7$: petite maille (PM) 27
II.3.2 Structure de $Na_2ZnP_2O_7$: grande maille (GM) 31
II.4 Les cristaux des systèmes $Na_2Zn_{(1-x)}M_xP_2O_7$ & $Na_{(2-3x)}TR_xZnP_2O_7$. 34
II.4.1 Préparation des produits de départ 34
II.4.2 Croissance cristalline 34
II.4.3 Analyse chimique des matériaux monocristallins 37
II.4.4 Analyse par diffraction X 38
II.4.5 Spectroscopie de vibration IR 39
II.4.6 Spectroscopie de vibration Raman 40
II.4.7 Spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) 43
II.4.8 Propriétés optiques 57
II.4.8.1 Spectres d'absorption 58
II.4.8.2 Excitation et émission 67
II.5 Conclusion 79
Références bibliographiques du chapitre II 80

Chapitre III : Le verre diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ pur et dopé

III.1 Introduction 83
III.2 Elaboration des verres 83
III.2.1 Mesures thermiques 85
III.2.2 Mesures des densités 88

III.3 Caractérisation physico-chimiques du verre 88
III.3.1 Analyse par diffraction X 88
III.3.2 Spectroscopie de vibration Infrarouge (IR) 89
III.3.3 Spectroscopie de vibration Raman 91
III.4 Propriétés optiques 92
III.4.1 Absorption 92
III.4.2 Excitation, émission 98
III.4.3 Gap électronique 104
III.4.4 Déclin de luminescence 109
III.5 Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE) 110
III.6 Conclusion 116
Références bibliographiques du chapitre III 117

Chapitre IV : Les phases ferroélectriques du système $BaTiO_3$-$NaNbO_3$

IV.1 Introduction 118
IV.2 Matériaux piézoélectriques 119
IV.3 Température de Curie 120
VI.4 Les matériaux piézo-électriques $BaTiO_3$-$NaNbO_3$ 121
VI.4.1 Introduction 121
VI.4.2 Description de la structure pérovskite 121
VI.4.3 Condition de stabilité de la phase pérovskite 123
VI.4.4 Elaboration des monocristaux 124
VI.4.5 Caractérisation chimique et structurale d'un monocristal de BTNN16/84 126
VI.4.5.1 Microanalyse X par sonde électronique 126
VI.4.5.2 Analyse par diffraction des Rayons X 126
VI.5 Mesures diélectriques 133

VI.5.1 Mesure de capacité et facteur de pertes diélectriques 133
VI.5.2 Mesure piézoélectrique 138
VI.5.3 Mesure d'effet pyroélectrique 139
VI.6 Conclusion 141
Références bibliographiques du chapitre IV 142
Conclusion générale 144
Annexe 147

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1 : Paramètres cristallins du diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ **25**

Tableau II-2 : Caractéristiques des monocristaux obtenus **26**

Tableau II-3 : Caractéristiques cristallographiques de PM-$Na_2ZnP_2O_7$ **28**

Tableau II-4 : Données cristallographiques de GM-$Na_2ZnP_2O_7$ **32**

Tableau II-5 : Concentration des ions dopants dans le cristal NZPO **37**

Tableau II-6 : Données IR & Raman et attribution des bandes observées **42**

Tableau II-7 : Paramètres utilisés pour ajuster les spectres expérimentaux de NZPO: Mn **48**

Tableau II-8 : Paramètres de spin-Hamiltonien calculés par le modèle de superposition de Newman **49**

Tableau II-9 : Attributions des niveaux excités pour NZPO : Co^{2+} **60**

Tableau II-10 : Comparaison des paramètres de Racah, et de Champ cristallin Dq pour différents composés **61**

Tableau II-11 : Attributions des niveaux excités pour NZPO : Ni^{2+} **64**

Tableau II-12 : Comparaison des paramètres de Racah, et de champ cristallin Dq dans les différents composés **65**

Tableau II-13 : Attributions des niveaux excités pour NZPO : Mn^{2+} **73**

Tableau II-14 : Effet d'un champ des ligands sur les termes de l'ion libre (champ faible) **75**

Tableau II-15 : Attributions des transitions pour NZPO : Eu^{3+} **78**

Tableau III-1 : Caractéristiques des verres obtenus **83**

Tableau III-2 : Températures de transitions vitreuses, température de cristallisation et densités des verres étudiés **87**

Tableau III-3 : Fréquences et attributions des vibrations relevées sur les spectres Raman et infrarouge de NZPO : pur et dopés **92**

Tableau III-4a : Niveaux d'énergie et attributions **96**

Tableau III-4b : Niveaux d'énergies et attributions **97**

Tableau III-4c : Niveaux d'énergie et attributions **100**

Tableau III-4d : Transition et positions **103**

Tableau III-5 : Indice de réfraction et gap des verres NZPO : pur et dopés **106**

Tableau III-6 : Variation du temps du déclin en fonction de la concentration x **110**

Tableau IV-1 : Propriétés des cristaux suivant leur symétrie ponctuelle **120**

Tableau IV-2 : Données cristallographiques et conditions de collections et d'affinement pour BTNN 16/84 ..... **128**

Tableau IV-3 : Positions atomiques et agitations thermiques dans BTNN 16/84 ..... **129**

Tableau IV-4 : Distances interatomiques [Å] et angles [°] dans BTNN 16/84 ..... **130**

Tableau IV-5 : Paramètres de déplacement anisotrope (10^3 x $Å^2$) dans BTNN 16/84 ..... **131**

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Schéma de principe de la méthode Cz. **7**

Figure I-2 : Schéma de principe de la méthode de flux **8**

Figure I-3 : Schéma de diffraction de Bragg **11**

Figure I-4 : Schéma de principe de la spectroscopie par transformée de Fourier (cas d'une source monochromatique v_0) **15**

Figure I-5 : Schéma du spectromètre microRaman XY Dilor 300 et 1400 cm^{-1} **16**

Figure I-6 : Schéma du spectroscope RPE **17**

Figure I-7 : Schéma du dispositif expérimental (SPEX FL212) pour l'obtention des spectres d'excitation et d'émission **18**

Figure I-8 : Montage de mesure de l'effet pyroélectrique **20**

Figure I-9 : Schéma du montage expérimental des mesures de résonance Electromécaniques **22**

Figure II-1 : Représentation schématique du plan réciproque $(hkl)^*$ (l=1, 2, …) **27**

Figure II-2 : Représentation du groupement $[P_2O_7]$ **28**

Figure II-3 : Représentation d'un tétraèdre de zinc entouré de quatre entités $[P_2O_7]$ **29**

Figure II-4 : Projection d'un feuillet $[ZnP_2O_7]$ sur le plan (xOy) **30**

Figure II-5 : Projection de la structure de PM-$Na_2ZnP_2O_7$ sur le plan (xOz) **30**

Figure II-6 : Association de deux polyèdres contenant les atomes de sodium Na_1 $d_{Na1-Na1}$=3.067 Å **31**

Figure II-7 : Association de deux polyèdres contenant les atomes de sodium Na_2 $d_{Na2-Na2}$=4.285 Å **31**

Figure II-8 : Projection de feuillets $[ZnP_2O_7]$ dans (a) PM-$Na_2ZnP_2O_7$ et (b) GM-$Na_2ZnP_2O_7$ **33**

Figure II-9 : Photographie d'un cristal NZPO : Co^{2+} en cours de croissance **35**

Figure II-9a : Photographie d'un cristal NZPO : Co^{2+} brut de croissance (haut) , et d'une plaquette de orientée selon l'axe z d'épaisseur 1,37mm. **35**

Figure II-9b : Photographie d'une plaquette de NZPO : Ni^{2+} orientée selon l'axe c d'épaisseur e=1,29mm **36**

Figure II-9c : Photographie d'une plaquette de NZPO : Mn^{2+} orientée selon l'axe c d'épaisseur e=1,6mm **37**

Figure II-9d : Photographie d'une plaquette de NZPO : Eu^{3+} orientée selon l'axe z d'épaisseur 1,88mm **37**

Figure II-10 : Diagramme de diffraction X d'une plaquette découpée dans le monocristal *NZPO* : dopé Co^{2+} selon c **38**

Figure II-11 : Spectres Infrarouge des cristaux NZPO **39**

Figure II-12 : Spectres Raman des cristaux NZPO **41**

Figure II-13 : Spectres RPE enregistrés à température ambiante dans le plan cristallin **zx** sur un monocristal de NZPO : Mn^{2+} **46**

Figure II-14 : Spectres RPE enregistrés à température ambiante dans le plan cristallin **xy** sur un monocristal de NZPO : Mn^{2+} **46**

Figure II-15 : Représentation de l'axe z magnétique pour le site 2 du zinc **50**

Figure II-16 : Spectres RPE théorique (vert et bleu) et expérimental (en noir) de l'ion Mn^{+2} dans NZPO. **51**

Figure II-17 : Dépendances angulaires théoriques dans les plans zx et xy pour NZPO : Mn^{2+} **52**

Figure II-18 : Représentation des orbitales d_{z^2} et d_{xy} dans le champ cristallin de symétrie tétraédrique **54**

Figure II-19 : Eclatement des niveaux d'énergie de l'état D dans le champ cristallin de symétrie octaédrique **54**

Figure II-20 : Spectres RPE de NZPO: Co^{2+} mesurés à différentes températures **56**

Figure II-21 : Spectre RPE dans la plan ab pour diverses orientations d'un monocristal de NZPO : Ni^{2+}, enregistré à 4 K 57

Figure II-22 : Spectre d'absorption du monocristal NZPO: Co^{2+} d'épaisseur 0,137cm, enregistré à température ambiante **58**

Figure II-23 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion d^7 en symétrie tétraédrique **59**

Figure II-24 : Spectre d'absorption du cristal de NZPO: Ni^{2+} d'épaisseur 0,129cm, à température ambiante **62**

Figure II-25 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion d^2 en symétrie T 63

Figure II-26 : Spectre d'absorption du cristal de NZPO: Mn^{2+} d'épaisseur 0,162 cm , enregistré à température ambiante **66**

Figure II-27 : Spectre de transmission du cristal de NZPO: Mn^{2+} d'épaisseur 0,162cm, enregistré à température ambiante **66**

Figure II-28 : Spectre d'absorption du monocristal NZPO: Eu^{3+} **67**

Figure II-29 : Représentation schématique du diagramme de configuration pour les cristaux NZPO : Co^{2+} ou Ni^{2+} **68**

Figure II-30 : Spectres d'émission enregistrés à température ambiante pour le monocristal NZPO: Mn^{2+} 0,4 mol. % en poudre: a) pour $\lambda_{exc.}$=414 nm, b) pour $\lambda_{exc.}$=417 nm **70**

Figure II-31 : Spectres d'excitations enregistrés à température ambiante pour le monocristal NZPO: Mn^{2+} 0,4 mol. % en poudre: a) pour $\lambda_{exc.}$=414 nm, b) pour $\lambda_{exc.}$=417 nm **70**

Figure II-32 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion d^5 en symétrie O_h (ou l'ion d^5 en symétrie T) **72**

Figure II-33 : Spectre de déclin du cristal NZPO: Mn^{2+} 0,4 mol. %, à température ambiante **74**

Figure II-34 : Diagramme énergétique partiel pour l'ion europium trivalent **76**

Figure II-35 : Spectre d'émission du cristal NZPO: Eu^{3+}, à l'air (λ_{exc}= 295 nm) **77**

Figure II-36 : Spectre d'excitation du cristal NZPO: Eu^{3+} (λ_{em}= 612 nm) **77**

Figure III-1 : Photographies des verres NZPO pur et dopé **84**

Figure III-2a : DSC d'un verre NZPO: Co^{2+} 1 mol. % **85**

Figure III-2b : DSC d'un verre NZPO: Ni^{2+} 1mol. % **86**

Figure III-2c : DSC d'un verre NZPO: Mn^{2+} 1 mol. % **86**

Figure III-2d : DSC d'un verre NZPO: Eu^{3+} 1 mol. % **87**

Figure III-3 : Diagramme de diffraction X d'un verre **89**

Figure III-4 : Spectres infrarouge de verre NZPO pur et dopés **90**

Figure III-5 : Spectres de Raman de verres NZPO pur et dopés **91**

Figure III-6a : Spectres d'absorption des verres : NZPO pur et dopé par Co^{2+} 1 mol.% **93**

Figure III-6b : Spectres d'absorption des verres : NZPO pur et dopé par Ni^{2+} 1 mol.%..... **93**

Figure III-6c : Spectres d'absorption des verres : NZPO pur et dopé par Mn^{3+} 1 mol.% **94**

Figure III-6d : Spectres d'absorption des verres : NZPO pur et dopé par Eu^{2+} 1 mol.% **94**

Figure III-7a : Spectre d'absorption de NZPO : Co^{2+} avec attributions des transitions **95**

Figure III-7b : Spectre d'absorption de NZPO : Ni^{2+} avec attributions des transitions **97**

Figure III-8: Spectre d'émission et d'excitation enregistré à T° ambiante pour les verres NZPO : Mn^{2+} à λ_{em}= 409 nm **99**

Figure III-9 : Spectre d'excitation d' verre NZPO : Eu^{3+} 1 mol.% ($\lambda_{em.}$= 612nm)..... 101

Figure III-10 : Spectre d'émission d'un verre de NZPO : Eu^{3+} 1 mol.% ($\lambda_{em.}$= 255nm)..... **102**

Figure III-11 : Spectres d'émission et d'excitation à T°ambiante pour les verres :..... **103**

Figure III-12* : Extrapolation de la courbe $(\alpha E)^{1/2}$-E d'un verre NZPO pur **107**

Figure III-12a : Extrapolation de la courbe $(\alpha E)^{1/2}$-E de NZPO: Co^{2+} dopé 1 mol. % **107**

Figure III-12b : Extrapolation de la courbe $(\alpha E)^{1/2}$-E d'un verre de NZPO :Ni^{2+} 1 mol. % **108**

Figure III-12c : Extrapolation de la courbe $(\alpha E)^{1/2}$-E d'un verre de NZPO :Mn^{2+} 1mol. % **108**

Figure III-12d : Extrapolation de la courbe $(\alpha E)^{1/2}$-E d'un verre de NZPO :Eu^{3+} 1mol. % **109**

Figure III-13 : Meilleurs ajustements/Spectres du déclin pour verres (λ_{em}= 632nm) **110**

Figure III-14 : Spectres RPE enregistrés à température ambiante pour : NZPO : dopé-Mn: a) verre ; b) poudre polycristalline..... 112

Figure III-15 : Spectres RPE observé à T=7 K pour NZPO ; Ni verre..... **114**

Figure III-16 : Spectres RPE observé à T=4 K pour NZPO ; Co verre **115**

Figure IV-1 : Maille cubique perovskite ABO_3 ..... **122**

Figure IV-2 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres **122**

Figure IV- 3 : Photographie d'un monocristal de BTNN16/84 ..... **125**

Figure IV -4 : Structure en domaine d'un cristal de BTNN 16/84 rotation de la platine du microscope (pas de 45°) **125**

Figure IV-5 : Evolution en température de la structure en domaines..... **126**

Figure IV-6 : Octaèdre $Nb(Ti)O_6$ dans BTNN16/84 ..... **131**

Figure IV-7 : Projection de la structure de BTNN16/84 sur le plan ab octaèdre en jaune, Na et Ba en bleu..... **132**

Figure IV-8 : Projection selon b de la structure à température ambiante de $NaNbO_3$ **132**

Figure IV-9 : Le cristal BTNN 16/84 avec ses électrodes et les fils de mesure **133**

Figure IV-10 : Evolution thermique de la permittivité relative réelle ε'_r d'un cristal de BTNN16/84 en chauffe et à différentes fréquences **134**

Figure IV-11 : Evolution thermique de la permittivité relative réelle ε'_r d'un cristal de BTNN16/84 au refroidissement et à diverses fréquences..... **134**

Figure IV-12 : Evolution thermique du facteur de pertes diélectriques D pour un cristal de BTNN16/84 en chauffe et à différentes fréquences **135**

Figure IV-13 : Evolution thermique du facteur de pertes diélectriques D pour un cristal de BTNN16/84 au refroidissement et à diverses fréquences..... **135**

Figure IV-14 : Evolution de Tc en fonction de la fréquence pour le cristal BTNN16/84. ..... **136**

Figure IV-15 : Droite de variation de la température de Curie ferroélectrique des céramiques BTNN avec la composition et reporté de la valeur correspondant au cristal BTNN16/84. (mesuré à 1kHz en chauffe)..... **137**

Figure IV-16 : Résonances piézoélectriques dans le cristal BTNN16/84 ..... **138**

Figure IV-17 : Cercle d'admittance au voisinage de 1200KHz dans le cristal BTNN16/84 ..... **139**

Figure IV-18 : Mesure de la dépolarisation céramique du cristal BTNN16/84 en chauffe (Evolution du coefficient pyroélectrique en chauffe à 5.15 K/mn). **140**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Cette thèse est, en fait, le fruit d'une co-tutelle entre l'université de Bordeaux en France et l'université de Biskra "Mohamed Khider" en Algérie. Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de *Cristallogenèse et Déterminations Structurales*, de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB/CNRS). Il comprend deux parties distinctes : une consacrée à l'étude des diphosphates de sodium et de zinc dopés avec des ions de transitions d et Eu^{3+}, l'autre à des phases diélectriques de la solution solide $NaNbO_3$-$BaTiO_3$ dérivées de la pérovskite.

Les phosphates cristallisés constituent une large et diverse famille structurale allant des orthophosphates aux polyphosphates [1]. En plus de leurs caractéristiques cristallographiques, certains possèdent des propriétés physiques remarquables qui ont conduit à de nombreuses applications, citons :

- les phases de type NASICON, $NaZr_2(PO_4)_3$ et apparentées, reconnues pour leur conductivité ionique exceptionnelle **[**2-3],
- les composés de type KTP ($KTiOPO_4$) et KDP ($KH_2(PO_4)_2$) pour leurs propriétés d'optique non linéaire [4-6], le KDP est utilisé comme doubleurs de fréquence dans l'expérience Mégajoule [7],
- l'olivine $LiFePO_4$, matériau de choix dans les batteries au lithium [8-9],
- l'ultraphosphate de néodyme NdP_5O_{14} comme matériau laser [10-11],
- de nombreux phosphates constituant des structures hôtes pour des ions actifs en luminescence pour des dispositifs dans l'éclairage, la visualisation [12],
- le retraitement et stockage des déchets environnementaux [13],
- les biomatériaux basés sur le comnéral apatite [14],
- les céramiques à dilatation faible, nulle ou négative [15],
- les catalyseurs d'oxydation comme les phosphates de vanadium, le $CuTi_2(PO_4)_3$ [16-18],
- les phosphates piézoélectriques comme $AlPO_4$ et $GaPO_4$ [19]**,**…etc.

L'intérêt des phosphates vitreux est également important comme matériaux lasers $NaPO_3$, $Al(PO_3)_3$ dopés au Nd^{3+} [20-21], pour les vitrocéramiques [22], comme matériaux destinés au confinement des déchets [23],…etc.

La première partie de ce travail de recherche est consacrée à la caractérisation spectroscopique des monocristaux de diphosphate de zinc et de sodium $Na_2ZnP_2O_7$ (NZPO) dopés par les ions des métaux de transition Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, et l'ion de terre rare Eu^{3+}. Les ions (Co^{2+}, Ni^{2+}) présentent le double intérêt : d'abord celui d'être pompable par des diodes laser de puissance dans le proche l'infrarouge (IR), ensuite celui d'émettre également dans le proche infrarouge (IR) alors que les ions (Mn^{2+}, Eu^{3+}) correspondent à une émission dans le visible. Nous avons étudié ces matériaux à l'état cristallisé puis vitreux et nous avons déterminé leurs propriétés optiques. La détermination du site occupé par l'ion dopant à partir des spectroscopies optiques et RPE sera discutée.

Les matériaux ferroélectriques présentent un intérêt croissant comme composants dans de nombreux domaines de l'électronique : condensateurs à forte permittivité, transducteurs électromécaniques, détecteurs pyroélectriques pour télévision thermique, modulateurs électro-optiques, détecteurs de rayonnements infrarouges, thermistors, doubleurs de fréquence, stockage de l'information [24-27]. Le champ des applications pour ce type de matériau est donc extrêmement vaste et encore en développement. De plus la recherche de nouveaux matériaux diélectriques, à haute performance et exempts de plomb est très active.

La deuxième partie de ce mémoire s'inscrit dans ce type de recherches et sera consacrée a l'étude de monocristaux appartenant à la solution solide $NaNbO_3$-$BaTiO_3$.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre de la thèse est consacré aux techniques expérimentales. Ainsi les méthodes de préparation des monocristaux seront décrites : méthode de tirage (Czochralski), méthode de flux. Ensuite seront passées en revue les techniques de caractérisation : diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle, spectroscopies infrarouge, Raman, Résonance paramagnétique élémentaire (RPE), caractérisation optique UV-visible –IR, méthodes d'analyse (microsonde électronique et émission atomique -ICP-), et caractérisations diélectriques (pyroélectrique, piézoélectrique).

Le deuxième Chapitre est consacrée à la croissance de monocristaux par la méthode Czochralski du diphosphate de zinc et de sodium $Na_2ZnP_2O_7$ pur et dopés par les ions de métaux de transition (Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}) et l'ion de terre rare (Eu^{3+}). Après un rappel structural, l'analyse des propriétés spectroscopiques et optiques sera présentée.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des verres phosphates de même composition que celle des monocristaux, par la méthode de trempe, puis à l'étude de leurs propriétés spectroscopiques. Une comparaison avec les phases cristallisées quand à l'occupation des sites cationiques par les ions dopants sera effectuée.

Enfin, le dernier chapitre est réservé à l'étude des cristaux piézoélectriques de la famille perovskite ABO_3 où nous avons obtenu un monocristal de la solution solide $Na_{I-X}Ba_XNb_{1-X}Ti_xO_3$, pour x= 0.16. Après la description de la méthode de flux pour l'obtention des monocristaux, l'étude détaillée des propriétés diélectriques est proposée. Une attention particulière a été portée à la structure en domaines et son évolution en température.

Une conclusion générale terminera ce mémoire.

Références

[1] A. Durif, Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, Ed. Plenum Press, London, (1995).

[2] L. O. Hagman, P. Kierkegaard, Acta Chem. Scand. 22 (1968) 1822-1832.

[3] J. B. Goodenough, H. Y. P Hong and J. A. Kafalas, Mat. Res. Bull. 11 (1976) 203-220.

[4] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein and T. E. Gier, J. Appl. Phys. 47 (1976) 4980-4985.

[5] G. D. Stucky, M. L. F. Phillips and T. E. Gier, Chem. Mater. 1 (1989) 492-509.

[6] M. J. Runkel, J. J. DeYoreo, W. D. Sell, and D. Milam, Proc. SPIE 3244 (1998), 51-63.

[7] C. Maunier, P. Bouchut, S. Bouillet, H. Cabane, R. Courchinoux, P. Defossez, J.-C. Poncetta and N. Ferriou-Daurios, Optical Materials 30 (2007) 88-90.

[8] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswany and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188-1194.

[9] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswany, C. Masquelier, and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 2581-2586.

[10] H. G. Danielmeyer and H. P. Weber, I. E. E. J. Quant. Elect. 8 (1972) 805.

[11] H. P. Weber, T. C. Damen, H. G. Danielmeyer, and B.C. Tofield, Appl. Phys. Lett. 22 (1973) 534-536.

[12] G. Blasse and B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin (1994).

[13] J. M. Montel, M. Veschambre and C. Nicollet, C. R. Acad. Sci. Serie II 318 (1994) 1489-1495.

[14] K. Degroot, Ceram. Int. 19 (1993) 363-366.

[15] J. P. Attfield and A. W. Sleight, Chem. Mater. 10 (1998) 2013-2019.

[16] F. Cora, C. R. A. Catlow and A. D'Ercole, J. Mol. Catal. A 166 (2001) 87-99.

[17] F. Cavani, F. Trifiro, Chem. Rev., 88 (1988)18.

[18] C. Subrahmanyam, B. Viswanathan and T. K. Varadajan, J. Mol. Catal. A: Chem. 223 (2004) 149-153.

[19] O. Cambon, J. Haines; G. Fraysse, J. Detaint, B. Capelle and A. Van-der-Lee, J.

Applied-Physics 97 (7) (2005) 74110-17.

[20] J.E. Marion and M.J. Weber Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28 (1991) 271-287.

[21] J. H. Campbell and T.I. Suratwala, J. Non-Cryst. Solids 263&264 (2000) 318-341.

[22] L.L. Hench, Elsevier Science, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2001) 563-568.

[23] R.C. Ewing, L.M. Wang, Reviews in Mineralogy & Geochemistry 48 (2002) 673-699.

[24] J.M. Herbert, Proceedings of the British Ceramic Society 18 (1970) 157-99.

[25] J.F. Scott, Ferroelectrics 183 (1996) 51-63.

[26] S. Aggarwal, C. Ganpule, I.G. Jenkins, B. Nagaraj, A. Stanishevsky, J. Melngailis, E. Williams and R. Ramesh, Integrated Ferroelectrics 28 (2000) 213-225.

[27] K.S. Rao, Ferroelectrics 268 (2002) 595-600.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS & TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Chapitre I : Généralités et techniques expérimentales

Cette partie a pour but de présenter les méthodes et techniques expérimentales mises en œuvre lors de cette étude.

I.1 Méthodes de croissance

La nature du cristal à élaborer conditionne pour une grande part la technique de croissance à utiliser [1]:

Si les compositions de la phase liquide et de la phase solide en équilibre sont identiques à celle du cristal souhaité, le composé est dit à fusion congruente. Il est possible d'entreprendre la croissance cristalline directement à partir du matériau fondu par des techniques telles que la méthode Verneuil, la méthode Czochralski, la méthode Bridgman-Stockbarger, Kyropoulos ou encore la méthode de fusion de zone. Ce sont des méthodes de croissance rapide, de l'ordre du mm/h à plusieurs cm/h selon le composé considéré.

Dans le cas contraire, le composé est dit à fusion non congruente. La cristallogenèse nécessite l'utilisation d'un solvant (habituellement appelé flux lorsqu'il opère à haute température), ce qui introduit une difficulté supplémentaire ; la croissance en solution aqueuse, la croissance en flux et la croissance hydrothermale en sont des exemples. Ces sont des méthodes de croissance lente.

Les deux méthodes utilisées sont décrites ci-dessous.

I.1.1 Méthode de tirage Czochralski (Cz)

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin (figure I-1), ou à défaut, une tige de platine, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Dans de bonnes conditions, la totalité de la masse ainsi extraite du bain forme un monocristal. Le germe induit une direction de croissance cristallographique, mais la création de nouveaux germes lors de la solidification, et donc de nouvelles directions de croissance, est

possible. L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. Le système est contrôlé à l'aide d'un pilotage automatique sous environnement LabView (NI) et d'une balance électronique très sensible.

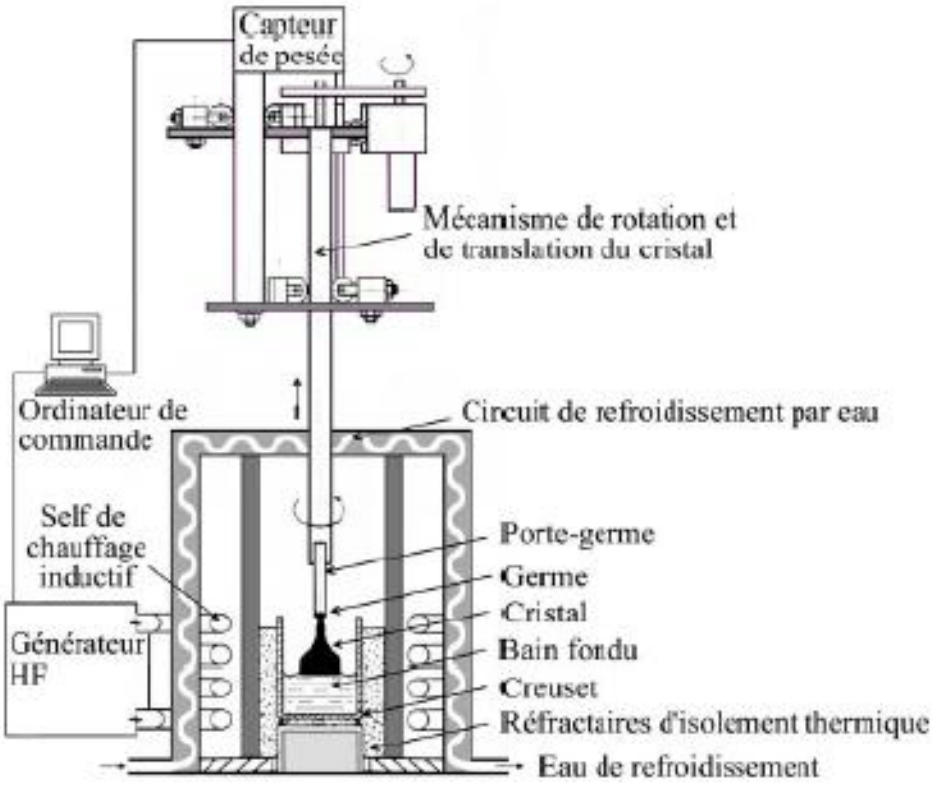


Figure I-1 : Schéma de principe de la méthode Cz [1].

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- contrôle visuel : permet d'agir en temps réel sur les conditions de croissance (température, vitesse de tirage),
- la direction de croissance peut être contrôlée en utilisant un germe orienté à la place de la tige en Pt,
- grande adaptabilité à la diversité des matériaux,
- vitesse de croissance relativement élevée,
- possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille.

Si le principe d'élaboration est simple, la mise en œuvre de cette méthode requiert en fait un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de la thermique.

I.1.2 Méthode du flux

La méthode de croissance en flux est utilisée pour l'élaboration des monocristaux présentant au moins une des caractéristiques suivantes :

- fusion non congruente,
- température de fusion élevée,
- tension de vapeur importante à la fusion,
- transformation allotropique.

L'utilisation d'un flux comme solvant permet d'obtenir des cristaux d'un composé en dessous de son point de fusion. Le rôle principal du flux est d'abaisser la température de cristallisation du composé à élaborer et de former un diagramme de phase de type eutectique avec le cristal désiré comme le montre le diagramme (figure I-2). La détermination du diagramme d'équilibre entre le soluté A et le solvant B se fait en général par la technique d'analyse thermique différentielle.

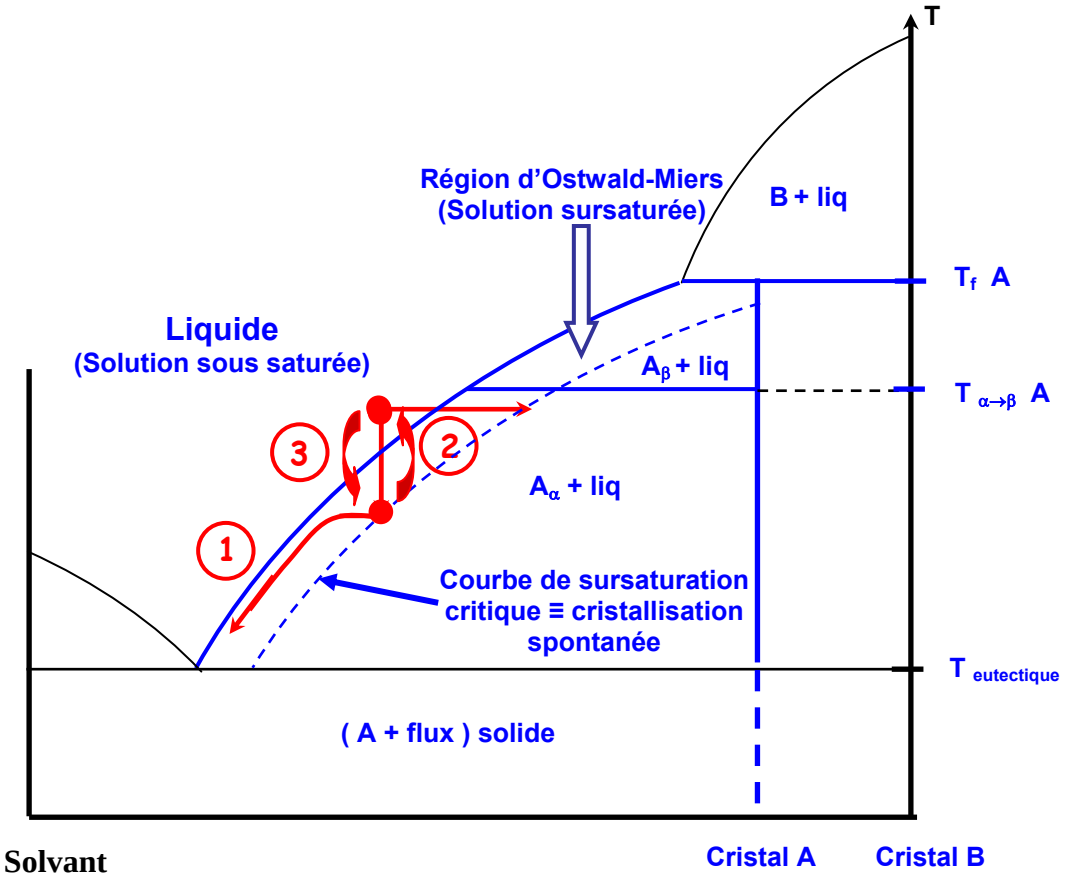


Figure I-2 : Schéma de principe de la méthode de flux

Différentes techniques, illustrées par la figure I-2, peuvent alors être mises en œuvre.

1- Le refroidissement lent

Cette méthode consiste en un refroidissement lent à partir d'une solution non saturée pour l'amener à saturation. La cristallisation débute quelques degrés au dessous de la température de saturation. La vitesse de refroidissement varie entre quelques degrés par jour et 0,1°C/j. Le cristal, développé à partir d'un germe monté sur une canne de tirage, est désolidarisé du bain avant la cristallisation du flux. On peut également opérer par nucléation spontanée sans utiliser de germes.

2- L'évaporation du flux

C'est une méthode utilisée pour des flux volatils La croissance des cristaux est contrôlée par une limitation de la vitesse d'évaporation du flux entretenant la sursaturation du bain. Le palier d'évaporation peut être de trois à dix jours suivi d'un refroidissement lent (5 à 10°C/h).

3- Le tirage à partir d'un flux

Après mise en solution (figure I-2), le bain est refroidi lentement pour atteindre la courbe du liquidus. Quand la température de saturation du soluté dans le solvant est atteinte, on place un germe en contact du bain pour permettre la cristallisation du composé. Un refroidissement lent d'environ de quelques dixièmes de degré par jour est ensuite imposé (diminution de la concentration en soluté suite à la cristallisation de celui-ci). Une translation lente (quelques millimètres par jour) est lancée en même temps avec le refroidissement lent.

La difficulté principale de cette méthode est le choix du flux. Celui-ci doit dissoudre une quantité importante de soluté sans réagir avec lui et de plus il ne doit pas réagir avec le creuset dans lequel a lieu la cristallisation. Les critères guidant le choix d'un flux sont:

- un pouvoir dissolvant assez grand,
- une inertie chimique vis à vis du composé à cristalliser,
- une faible volatilité,
- une faible viscosité pour limiter les problèmes de diffusion,
- une température de fusion basse, très éloignée de sa température d'ébullition,
- une grande solubilité dans l'eau ou dans un solvant courant, dans le cas où il serait nécessaire d'éliminer le flux pour récupérer le cristal désiré.

Les flux les plus couramment utilisés sont : l'oxyde de plomb, de baryum, de molybdène, de bore, de bismuth ou les fluorures de plomb, d'alcalino-terreux et d'alcalins [2]. L'ensemble est porté à la température de fusion T_f dans un creuset en platine. Après

un palier de plusieurs heures à cette température, un refroidissement très lent est effectué à la vitesse de dixièmes ou quelques °C/h jusqu'à la température de solidification T_s. On coupe l'alimentation du four, et le refroidissement s'effectue selon l'inertie du four jusqu'à la température ambiante.

I.2 Techniques expérimentales

I.2.1 Diffraction des Rayons X

i) Identification des phases cristallines

Au cours de ce travail, la diffraction de rayons X a été utilisée afin d'identifier la ou les phases cristallines étudiées.

L'échantillon est placé sur un support plan en rotation autour d'un axe vertical ou horizontal selon les appareils. Un compteur proportionnel est mobile autour du même axe de rotation. S est l'image de la source donnée par le monochromateur (montage en monochromateur avant). Si le support de l'échantillon tourne d'un angle θ, le bras support du détecteur tourne grâce à un système d'engrenages d'un angle double. Quand la condition de Bragg est satisfaite pour une position donnée du porte-échantillon, le détecteur est placé correctement pour recevoir les photons diffractés.

Le dépouillement des spectres de diffraction se fait par assignation des indices de Miller (*hkl*) aux différents pics enregistrés en utilisant la condition de Bragg (voir figure I-3):

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

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

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

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

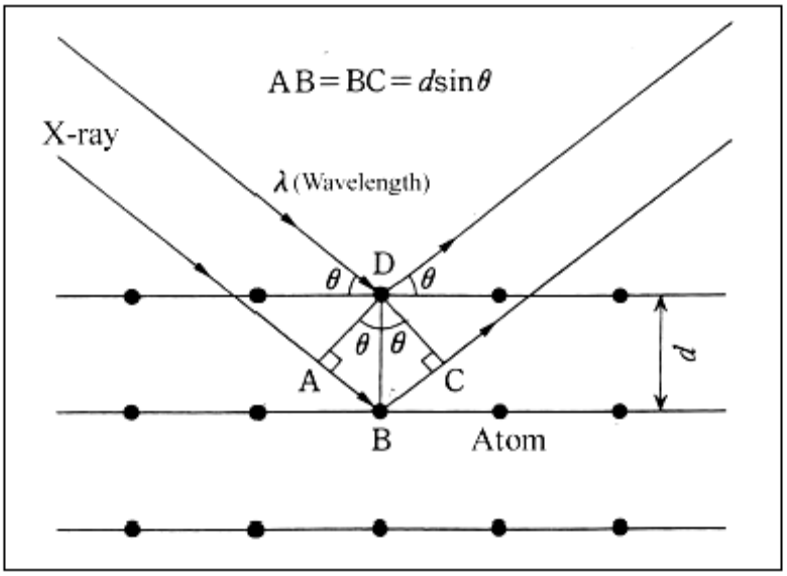


Figure I-3 : Schéma de diffraction de Bragg

L'appareil employé est un diffractomètre Philips PW 1710 muni d'une anticathode de cuivre et fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda_{Cu(K\alpha 1)}$ = *1,56054Å*), en configuration (θ-2θ) dite de Bragg-Brentano. L'angle 2θ variant entre 5 et 80°. La surface de l'échantillon déposé sur porte échantillon en aluminium est éclairée par un faisceau monochromatique (λ) de rayons X. Le faisceau incident est diffracté sur les seuls plans atomiques d'indices *(hkl)* vérifiant la relation de Bragg.

Le détecteur mobile reste aligné avec une direction qui fait un angle de $2\theta_{hkl}$ avec le faisceau incident. Il mesure les intensités correspondant aux pics de diffraction caractéristiques de la (ou des) phase(s) déposée(s). Les positions des pics sont ensuite identifiées en les comparant avec celles répertoriées dans le fichier de l'International Centre of Diffraction Data (**ICDD**).

ii) Méthodes d'affinements

Le programme *FULLPROF* **[3]**, qui utilise la méthode Rietveld [4], 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 $\sum_i W_i((y(cal) - y_i(obs))^2$ par la méthode des moindres carrés. Dans cette expression :

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

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

S est le facteur d'échelle,

L_k *est le facteur de Lorentz-Polarisation,*

F_k est le facteur de structure,

$\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$: Représente la fonction de profil tenant compte des paramètres instrumentaux et structuraux,

A_k est la fonction d'asymétrie,

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

y_{iFC} est l'intensité du fond continu (polynôme de dégré 5 en $2\theta_i$).

Les paramètres affinés sont essentiellement :

- les paramètres structuraux, c'est-à-dire les paramètres de 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 asymétrie et les paramètres de fond continu.

La fonction Pseud-Voigt, combinaison linéaire des fonctions Gaussiennes G et Lorentzienne L, est utilisée pour rendre compte de la forme des raies, η représente leurs proportions relatives :

$$\Omega = \eta L + (L - \eta) G$$

La loi de variation de la largeur à mi-hauteur est donnée par la loi de Caglioti [5]:

$$H_j^2 = u.tg^2(\theta_j) + v.tg(\theta_j) + w \ ;$$

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 reliabilité cependant, l'élément prépondérant est l'observation du profil différence entre diagrammes observé et calculé.

Ces facteurs sont :

- le résidu du diagramme de poudre : $R_p = \dfrac{\sum_i \left| y_i(obs.) - y_i(calc.) \right|}{\sum_i \left| y_i(obs.) \right|}$

- le résidu pondéré du diagramme de poudre : $R_{wp} = \sqrt{\dfrac{\sum_i w_i \left[y_i(obs.) - y_i(calc.) \right]^2}{\sum_i w_i y_i^2(obs.)}}$

- le résidu de Bragg : $R_i = \dfrac{\sum_i \left| I_i(obs.) - I_i(calc.) \right|}{\sum_i I_i(obs.)}$

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

Dans les équations ci-dessus, N est le nombre de contraintes. Le degré de liberté du système est donc bien caractérisé par N-P+C.

- L'agitation thermique anisotrope est donnée par la relation :

$$T = \exp\left[-2.\pi(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U23) \right]$$

Et le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent par :

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

I. 2. 2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été réalisée à l'aide d'un appareillage DSC-ATD Netzsch 404 Eos, permettant d'atteindre jusqu'à 1500°C. Le microcalorimétrie ou/et la micro-ATD permettent de détecter les températures de fusion, de décomposition, les transitions de phases, leurs températures correspondantes, les quantités de chaleur. En utilisant des échantillons peu volumineux (20 µg environ), ces techniques donnent en plus une information sur :

- l'ordre de la transition (premier ou second ordre),
- l'énergie approximative mise en jeu,
- la température de transition vitreuse (T_g),
- les températures de fusion et de cristallisation .

L'intensité des pics observés dépend de la chaleur de transition, de la quantité de matière utilisée, de la vitesse de chauffe du four, de l'amplification du signal, etc.…Le creuset utilisé est en platine. La vitesse de chauffe et de refroidissement est de l'ordre de 10 °C/min.

I.2.3 Spectroscopie Infrarouge

Les échantillons à analyser se présentent sous forme de poudre. Ils sont broyés en présence de KBr (préalablement desséché) dans un mortier en agate pour réaliser un mélange qui est ensuite comprimé pour former une pastille translucide. Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS113V FT-IR à transformée de Fourier qui réalise une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures interféro-magnétiques dans la gamme de nombres d'onde compris entre 200 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1}. (Spectrophotomètre FTIR infrarouge Bruker permettant la réalisation de spectres d'absorption et de réflexion (de 7500 cm^{-1} à 40 cm^{-1}) (voir figure I-4).

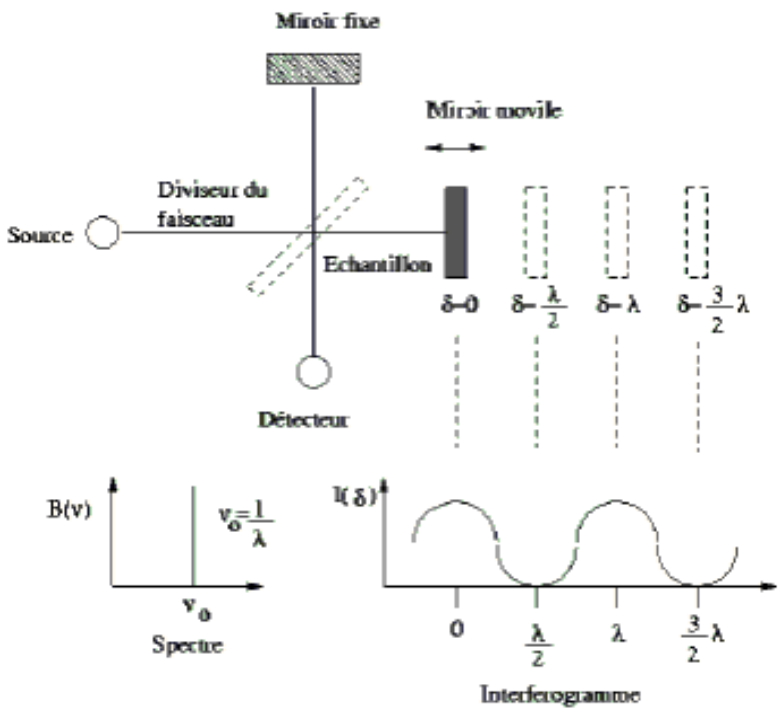


Figure I-4 : Schéma de principe de la spectroscopie par transformée de Fourier (cas d'une source monochromatique ν_0).

Dans les spectres d'absorption dans le domaine infrarouge, chaque bande correspond à des mouvements de vibration des atomes ou groupements atomiques composant le matériau donnant naissance à un moment dipolaire oscillant. La grandeur physique placée en ordonnée de ces spectres infrarouges peut être soit la transmission : $T = I / I_0$, soit l'absorbance : $A = - \log(T)$, où I_0 et I représentent respectivement les intensités incidente et transmise par l'échantillon.

I.2.4 Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectres Raman ont été obtenus grâce à un spectromètre microRaman XY *Dilor* dont le schéma de principe est représenté sur la figure I-5. Dans ce montage, le faisceau d'un laser argon continu *Spectra-Physics 2016*(λ = 514,5 nm) est focalisé sur l'échantillon grâce à un objectif de microscope qui collecte également le faisceau rétrodiffusé, la puissance du faisceau incident étant fixée aux environ 100 mW. Le faisceau rétrodiffusé entre ensuite dans un monochromateur couplé à un spectromètre, tous deux munis de réseaux holographiques de 1800 traits/mm. La détection du signal est

assurée par une barrette CCD (Charged Coupled Device) refroidie à l'azote liquide. L'enregistrement est réalisé dans le domaine des nombres d'onde compris entre 300 et 1400cm-[1].

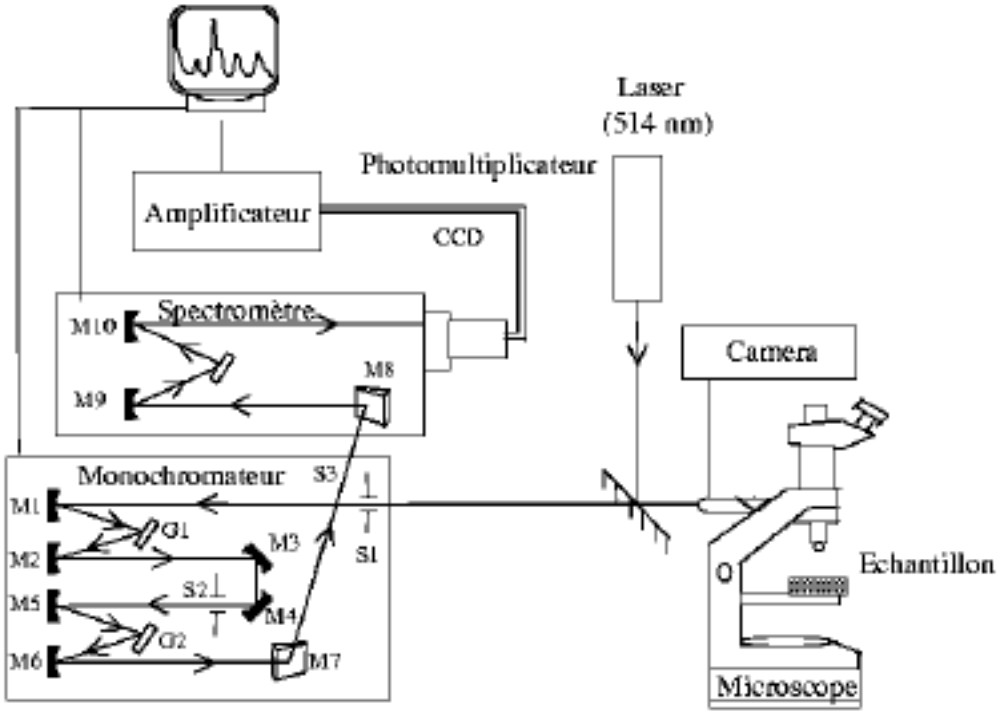


Figure I-5 : Schéma du spectromètre microRaman XY Dilor 300 et 1400 cm^{-1}.

I.2.5 Spectroscopie RPE

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une méthode de caractérisation des espèces paramagnétiques existant à l'état de traces ou en concentration plus importante à l'intérieur ou à la surface d'un matériau.

Nous avons utilisé cette technique pour étudier les ions Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} (voir en annexe [A]). L'appareil utilisé est un spectromètre à réflexion Bruker pouvant être utilisé en bande X (9.5 GHz) ou Bande Q (35GHz). La valeur du champ a été fixée 3510 Gauss. La modulation d'amplitude à 2 Gauss et la puissance de Klystron à 10 mW. La diphenyl-picryl-hydrazyle (DPPH) nous a servi de référence (3314G. g=2.0036) (voir figure I-6).

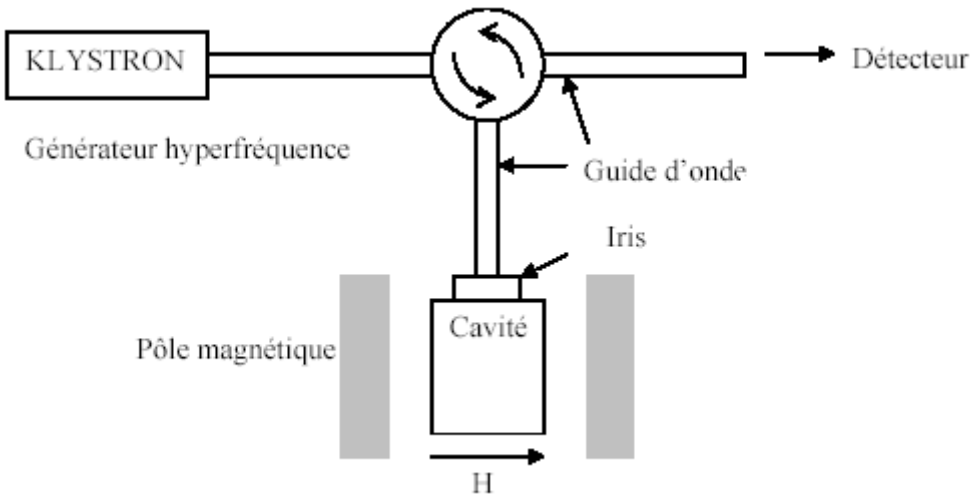


Figure I-6 : Schéma du spectroscope RPE.

L'appareil comprend :

- Un électroaimant qui permet de soumettre l'échantillon à un champ magnétique continu d'intensité H_0 comprise entre 0 et 1500G.
- Un circuit oscillateur, dans lequel on introduit l'échantillon, qui amène au centre de la cavité une onde hyperfréquence perpendiculaire à H_0.
- Un accumulateur de spectre qui permet d'améliorer le rapport signal par rapport au bruit des signaux de faible intensité.

Les mesures sont faites à 300K et jusqu'a 4K.

I.2.6 Spectroscopie UV. Vis. IR

1) Transmission et réflexion diffuse

Les spectres de transmission ou de réflexion diffuse des matériaux cristallisés et vitreux ont été enregistrés à 300 K sur un spectrophotomètre doubles faisceaux Varian Cary 5000 permettant la réalisation de spectres d'absorption de l'UV au proche IR (de 175 à 3300 nm). Les échantillons se présentaient soit sous la forme de lames de quelques mm d'épaisseur dont les faces avaient été soigneusement polies (matériaux vitreux), ou sous forme de poudre bien broyée et tamisée (matériaux cristallisés).

2) Emission et excitation

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à 300 K sur un Spectro-fluorimètre SPEX FL212 (figure I-7). La source d'excitation est une lampe au Xénon de 450W qui permet une excitation en continu de 200 nm à 1500 nm. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont sélectionnées grâce à des doubles monochromateurs de distance focale 22cm dont le montage est de type CZERNY-TURNER. Le signal d'émission est détecté par un photomultiplicateur HAMAMATSU R928 P (185-900nm) 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 du monochromateur d'excitation.

3) Cinétique de fluorescence

Les mesures de la durée de vie ont été effectuées à l'ICMCB. La source d'excitation pour les mesures de déclins de luminescence est une excitation pulsée à l'aide d'un Phosphorimètre SPEX (lampe xénon pulsée) pour les longues durées de vie, de 500 ms à quelques secondes.

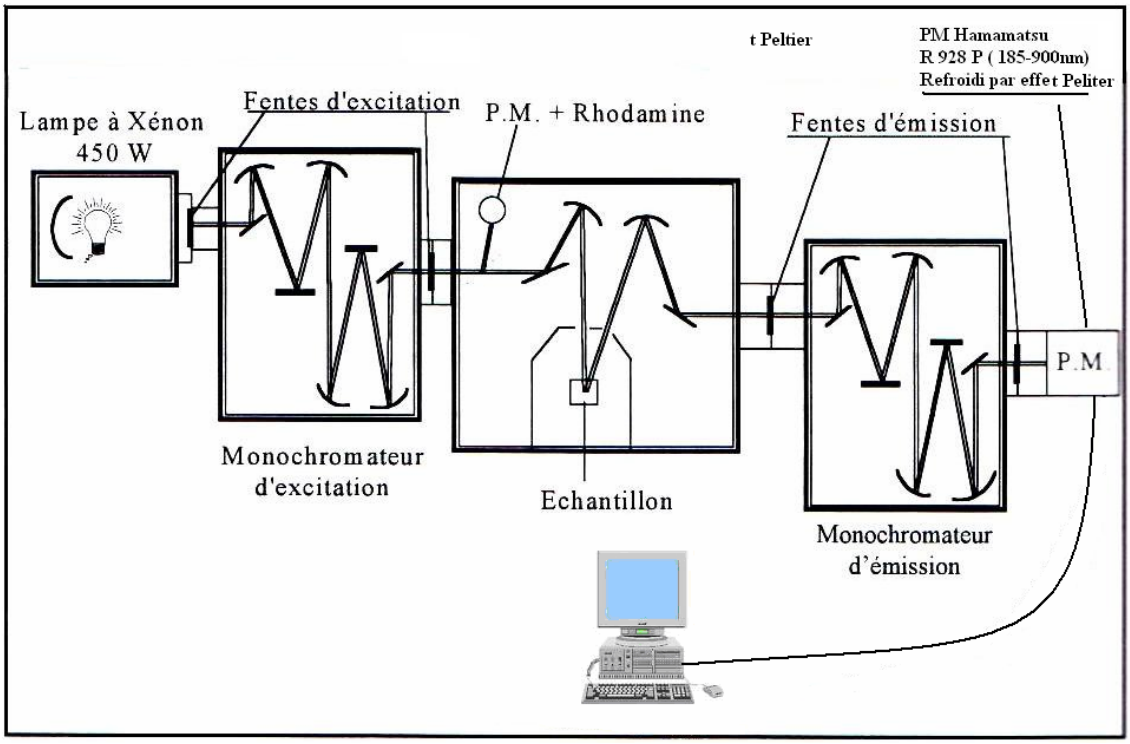


Figure I-7 : Schéma du dispositif expérimental (SPEX FL212) pour l'obtention des spectres d'excitation et d'émission.

I.2.7 Spectroscopie d'émission atomique en ICP (Inductive Coupled Plasma)

Les échantillons à analyser sont introduits dans les plasmas, où ils sont transformés en vapeur atomique, et éventuellement ionique, et excités. C'est la désexcitation radiative des éléments du plasma qui est à la base de l'analyse spectrométrique.

Sous l'effet d'un apport extérieur d'énergie, un électron passe d'un niveau énergétique bas (état fondamental) à un niveau énergétique plus élevé (état excité). De retour à son niveau initial, l'électron restitue son énergie acquise, sous forme d'un rayonnement électromagnétique constitué d'une série de raies spectrales de longueurs d'onde spécifiques de l'élément. Le dispositif expérimental est constitué de :

- un nébuliseur dans lequel l'échantillon à l'état liquide est transformé en fine gouttelettes (aérosol).
- une source d'atomisation (ou atomiseur) dans lequel l'élément à doser est réduit à l'état atomique. C'est un plasma qui est un mélange, à haute température, de particules neutres (atomes, molécules) et de particules chargées (électrons, ions) obtenu par ionisation d'un gaz (l'argon).
- l'élément à doser est comparé à une gamme étalon.

I.2.8 Microsonde X

La microsonde de Castaing, CAMECA MS 46, est un outil d'analyse quantitatif (à l'échelle du micron). Elle utilise l'émission des spectres X des atomes de l'échantillon après excitation par un faisceau d'électrons de haute énergie focalisés en une tache de 0.3µm de diamètre. L'appareil permet d'effectuer les analyses suivantes :

- cartographies qualitatives des éléments présents dans la zone d'interactions.
- Profils de concentration des divers éléments.
- Analyse élémentaire quantitatives et ponctuelle par référence à des étalons.

L'analyse du sodium et du niobium des cristaux de BTNN, est réalisée à l'aide de cette microsonde CAMECA MS 46.

I.2.9 Dispositifs de mesures diélectriques

1) Mesures pyroélectriques

Il existe deux méthodes : la mesure des courants de dépolarisation thermique à taux de chauffe constant qui est utilisée à l'ICMCB, inspirée par G. Chanussot et due

à différents auteurs notamment S.B.Lang [6-9] , et la méthode de Chynoweth [10] (voir figure I-8).

❖ **La méthode de Chynoweth**

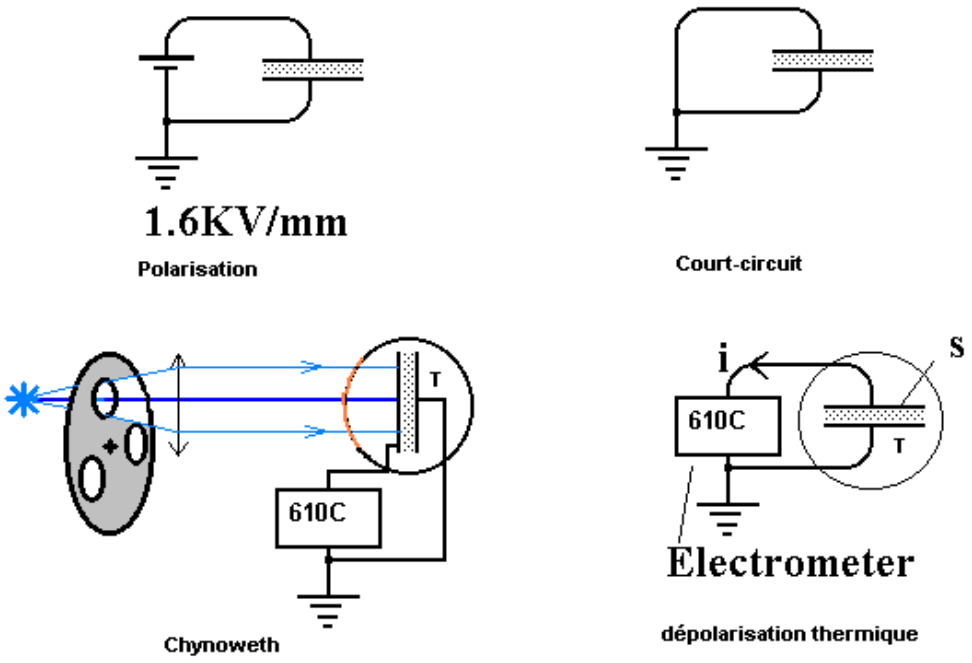


Figure I-8 : Montage de mesure de l'effet pyroélectrique.

➢ ***La méthode de Chynoweth***

L'échantillon est placé dans une cellule thermostatée munie d'une fenêtre , celle-ci permet de l'irradier avec un faisceau de lumière modulée par exemple au moyen d'un disque percé en rotation. On peut alors soit recueillir des charges soit mesurer une tension qui seront proportionnelles à la surface irradiée et au coefficient pyroélectrique de l'échantillon.

➢ ***La méthode de dépolarisation thermique***

Ici l'échantillon est soumis à une variation monotone de température quasi linéaire et on mesurer en même temps la température et le courant continu résultant de l'écoulement des charges. Le coefficient pyroélectrique est calculé d'après la relation $p=i/(s \times b)$ ou i est l'intensité du courant, ***s*** la surface d'une électrode ***et b*** la vitesse de chauffe.

Si la température se stabilise le courant s'annule, si on passe de la chauffe au refroidissement, le courant s'inverse. Cette méthode permettant d'explorer rapidement une large gamme de température est bien adaptée à l'observation des transitions de phase : c'est celle que nous utilisons au laboratoire.

2) Dispositif de mesures piézoélectriques

Les mesures sont réalisées par la méthode de résonance électromécanique au moyen d'un analyseur d'impédance **HP4194** relié à un calculateur au moyen d'une interface IEEE. L'échantillon est suspendu par des fils de mesure courts (2 à 5cm) et souples à un boîtier adapté, pour le cas d'une simple mesure à l'air à température ambiante. Une cellule étanche fonctionnant entre 90 et 700K est disponible pour des mesures en température, elle permet également des mesures diélectriques mais la fréquence est limitée à 10MHz. Un régulateur Eurotherm 905 biboucle permet une régulation précise de la température (figure I-9). Un programme interactif [11] permet de commander l'analyseur d'impédance : une fois calibré, il est possible d'explorer les valeurs de G et B en fonction de la fréquence afin de rechercher le mode fondamental souhaité comme il est indiqué ci- dessus. Le domaine de fréquence qui comportera 401 points de mesure est ensuite enregistré autour de la résonance à étudier soit de 15 à 25 fois la largeur à mi-hauteur du pic de résonance en G. La mesure une fois terminée, les calculs se déroulent de la manière suivante :

- Affinement des paramètres du cercle d'impédance,
- Recherche des valeurs approchées du circuit équivalent,
- Affinement de leurs valeurs, puis :
- Calculs finaux tenant compte des dimensions, de la densité et de la permittivité de l'échantillon, enregistrement éventuel des courbes expérimentales et calculées de G(f), B(f) et B(G) (cercle d'admittance).

Toutes les routines de calcul sont prévues dans le programme de traitement à l'exception de la méthode de MCMahon et rendent les procédures assez commodes à utiliser. Pour un échantillon de bonne qualité, les mesures et les calculs demandent environ 1/2h.

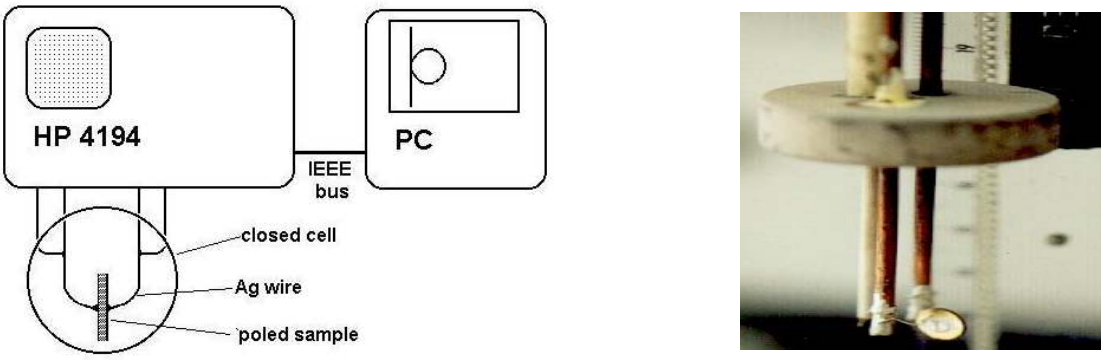


Figure I-9 : Schéma du montage expérimental des mesures de résonance électromécaniques.

I.2.10 Traitements et mises en forme

Les échantillons vitreux sont découpés à la scie à fil diamantée et polis à l'aide d'un système de polissage Logitech. Les échantillons cristallins sont clivés ou alors orientés avec un dispositif de Laue en retour, découpés et polis comme précédemment.

I.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé les méthodes de cristallogenèse utilisées Nous avons ensuite recensé les différentes techniques expérimentales mises en jeu pour la caractérisation physico-chimique des phases étudiées.

Références bibliographiques du chapitre I

[1] B. Ferrand, Elaboration et caractérisation des cristaux massifs et en couches minces pour l'optique, EDP Sciences, (2002) et références associées.

[2] D. Elwell and H.J. Scheel, Crystal growth from high-temperature solutions. New York Academic Press, (1975).

[3] J. Rodriguez Carvajal, Fullprof: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis, Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting, 127. Toulouse, France, (1990).

[4] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65.

[5] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods 3 (1958) 223-228.

[6] F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric crystals, Pergamon press, Oxford, (1962) 116-117.

[7] S.B. Lang and F. Steckel, Rev. Sci. Instrum. 36 (1965) 929-932.

[8] G. Chanussot, contribution à l'étude expérimentale et théorique de défauts dans le sulfate de glycocolle et le titanate de baryum, thèse, Université de Dijon, (1970).

[9] M. E. Lines and A. M. Glass, Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Clarendon Press, Oxford (1977).

[10] A. G. Chynoweth, Phys. Rev. 113 (1959) 159-166.

[11] A. Sadel, Thèse de l'Université Bordeaux 1, N° 739, (1982).

CHAPITRE II

LE DIPHOSPHATE CRISTALLIN $Na_2ZnP_2O_7$ PUR ET DOPÉ

II.1 Introduction

Les phosphates de par leur diversité structurale constituent des matrices hôtes de choix pour les ions luminescents (éléments de transition 3d, terres rares). Ils conduisent à de nombreuses applications optiques : amplificateur, laser, upconversion, stockage des données, luminophores, scintillateurs pour la détection des particules gamma et des Rayons X [1-5]. De nouveaux matériaux comportant des propriétés optiques appropriées peuvent être sélectionnés.

Les propriétés sont influencées par la nature du dopant, son degré d'oxydation, sa coordinance, sa symétrie locale et les interactions avec les ligands. Parmi les méthodes de choix qui apportent ces informations citons la diffraction des rayons X (DRX) ainsi que les méthodes spectroscopiques (RPE, émission et absorption optiques).

Notre travail porte sur l'étude des diphosphates, de type : $Na_2Zn^{II}_{(1-x)}M^{II}_xP_2O_7$, et $Na^{I}_{(2-3.x)}M^{III}_x ZnP_2O_7$ (M^{II} = Co, Ni, Mn) (M^{III} = Eu) où M^{II} est un élément divalent et M^{III} est un élément trivalent. Cette formulation implique en première approximation que la substitution s'effectue dans le cas des ions M^{II} dans le site du Zn, et dans le cas de M^{III} (Eu^{3+} dans le cas présent) en site du sodium avec dans ce dernier cas, pour respecter la neutralité électrique, une compensation de charges (vraisemblablement par lacunes cationiques).

Les diphosphates de formulation générale $Na_2M^{II}P_2O_7$ comportent plusieurs types structuraux selon la nature du cation M mis en jeu [6-8]. Ainsi dans le cas de Zn et de Co (une des deux formes allotropiques) des phases de symétrie quadratique ont été annoncées dans lesquelles Zn et Co occupent des sites tétraédriques. Mn occupe un site octaédrique. Dans le cas de Mg et de Ni, les phases stœchiométriques $Na_2M^{II}P_2O_7$ n'existent pas, par contre des phases de formulation $Na_{3,64}Mg(Ni)_{2,18}(P_2O_7)_2$ ont pu être isolées sous forme de monocristaux et leurs structures résolues dans le système triclinique de groupe d'espace P-1, les ions Mg^{2+} et Ni^{2+} y occupent des sites octaédriques. Il faut noter que la majeure partie de ces phases sont caractérisées par des structures en couches [9-10].

$Na_2ZnP_2O_7$ peut être rattaché à la grande famille des minéraux silicates de type mélilite : $A_2BSi_2O_7$ [11], qui se caractérise par la présence de tétraèdres à la fois pour le Si et l'élément B. L'intérêt des composés {$Na_2Zn^{II}_{(1-x)}M^{II}_xP_2O_7$, et $Na^{I}_{(2-3.x)}M^{III}_x ZnP_2O_7$} est directement lié à leur grande stabilité chimique. Il semble que l'effet polarisant important du zinc soit en mesure de rendre le réseau très covalent. En revanche, la liaison antagoniste M^{I}-oxygène est dotée logiquement d'un caractère ionique marqué.

A notre connaissance, Mailing et al ont été les premiers à étudier le diagramme de phases du système $Na_4P_2O_7$-$Zn_2P_2O_7$ en identifiant et indexant la phase $Na_2ZnP_2O_7$ [12]. Erragh et al. ont proposé une structure cristalline pour $Na_2ZnP_2O_7$ [13].
Nous allons « doper » le diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ par les métaux de transition (Co, Ni, Mn), et la terre rare : Eu. Dans chaque cas l'obtention de monocristaux a été possible.

II.2 Elaboration des matériaux

Le diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ a été préparé à partir de mélanges intimes de quantités stœchiométriques de Na_2CO_3, ZnO et $NH_4H_2PO_4$. Les mélanges sont tous d'abord chauffés par palier jusqu'à 300°C, ce qui permet un dégagement progressif d'ammoniac et d'eau. Le produit est en ensuite porté à 600 °C pour décomposer le carbonate, puis à 750°C pour provoquer la réaction totale. Une autre voie consiste à porter à 750°C un mélange des produits de départ $NaPO_3$, ZnO.

$$ZnO + Na_2CO_3 + 2\ NH_4H_2PO_4 \rightarrow Na_2ZnP_2O_7 + 2\ NH_3^{\uparrow} + 3\ H_2O^{\uparrow} + CO_2^{\uparrow}$$

Une autre voie de synthèse est la recristallisation de la phase vitrifiée ainsi que nous le verrons au chapitre III.

II.2.1 Caractérisation par diffraction des Rayons X

La poudre polycristalline de $Na_2ZnP_2O_7$ est préparée à 750°C pendant 12h. L'indexation de son diagramme de poudre, réalisée à partir des résultats annoncés par Mailing et al. [12], conduit aux paramètres cristallins rassemblés dans le tableau II-1.
Néanmoins, des raies supplémentaires de très faibles intensités (inférieures à un pour cent de la raie 100) sont observées. Ils ont été interprétés par I. Belharouak [14].

Composé	Symétrie	Paramètres	
		a (Å)	c (Å)
$Na_2ZnP_2O_7$	quadratique	7,68	10,25

Tableau II-1 : Paramètres cristallins du phosphate $Na_2ZnP_2O_7$.

II.2.2 Croissance cristalline

Une étude par analyse thermique différentielle sur un échantillon de $Na_2ZnP_2O_7$ non dopé a montré une température de fusion congruente à 790 °C ± 5. Les premiers tests de croissance cristalline ont été effectués sur un échantillon pulvérulent de $Na_2ZnP_2O_7$ par la méthode de Czochralski (Cz). Après avoir optimisé les conditions de croissance, des monocristaux correspondant à cette composition, ont pu être obtenus.

Les caractéristiques des monocristaux obtenus sont données par le tableau II-2 :

Monocristal	Dopant initial (x en mol. %)	Atmosphère	Qualité Optique	Couleur
NZPO : Co^{2+}	1	Air	Transparent	Bleu
NZPO : Ni^{2+}	1	Air	Transparent	Bleu vert
NZPO : Mn^{2+}	1	Air	Transparent	incolore
NZPO : Eu^{3+}	1	Air	Transparent	incolore

Le tableau II-2 : Caractéristiques des monocristaux obtenus

La croissance cristalline de $Na_2ZnP_2O_7$ pur et dopé a été entreprise par la méthode Cz. Le germe de départ est orienté selon la direction [001]. Les conditions d'obtention de monocristaux sont les suivantes :

- Creuset : Pt, Volume : $30cm^3$
- Vitesse de translation : 0,5-1mm/h
- Vitesse de rotation : 10-20 tours/min
- Température : 820 °C, gradient de 30°C/cm au dessus du creuset
- Chauffage : par générateur haute fréquence

II.3 Rappels sur la structure cristalline de $Na_2ZnP_2O_7$ [14]

Des monocristaux en forme de plaquettes ont fait l'objet de cette étude. L'un d'entre eux a été étudié sur film par les techniques Laüe, Weissenberg et Buerger. La symétrie de la maille est quadratique, avec comme classe de Laüe apparente 4/mnm.

II.3.1 Structure de $Na_2ZnP_2O_7$: petite maille (PM)

Parmi les 12671 réflexions enregistrées (I>2σ), on peut sélectionner 2122 réflexions de forte intensité. La résolution structurale de $Na_2ZnP_2O_7$ est faite dans un premier temps en utilisant une 'petite maille' PM compatible uniquement avec les taches fortes du réseau réciproque. Ensuite, est proposé un modèle structural qui prend en compte la totalité des réflexions observées (12671 réflexions). On peut noter cependant que les réflexions compatibles avec le modèle de la petite maille PM(1) peuvent se déduire de celles compatibles avec la grande maille GM(2) selon des relations simples (figure II-1) :

$$h_1 = \frac{h_2 - k_2}{4} \; ; \; k_1 = \frac{h_2 + k_2}{4} \; , \; l_1 = l_2$$

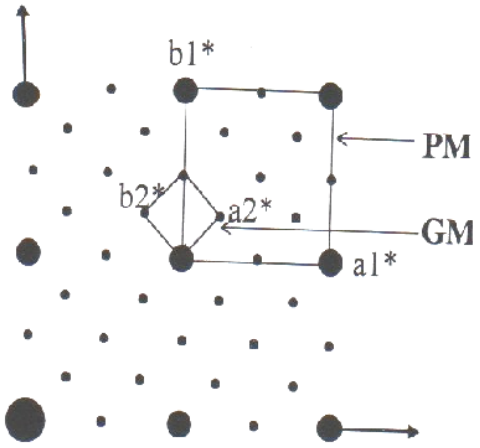


Figure II-1 : Représentation schématique du plan réciproque $(hkl)^*$ (l=1, 2,…)

Les caractéristiques cristallographiques sont données par le tableau II-3 :

formule chimique	$Na_2ZnP_2O_7$
Symétrie	Quadratique
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$
Paramètres a c	 7,685 Å 10,265 Å
Densité calculée	3,13 g /cm^3
Densité expérimentale	3,12 g /cm^3

Tableau II-3 : Caractéristiques cristallographiques de PM-$Na_2ZnP_2O_7$

Description de la structure dans l'hypothèse PM

Rappelons que le groupement [P_2O_7] est l'unité anionique de base dans tous les diphosphates [15]. L'entité [P_2O_7] est formée de deux tétraèdres [PO_4] qui mettent en commun un oxygène pontant O1 dans la configuration représentée sur la figure II-2. On peut remarquer essentiellement que la distance phosphore-oxygène pontant (P-O_1) est supérieure à toutes les distances phosphore-oxygènes terminales (P-O_2 et P-O_3).

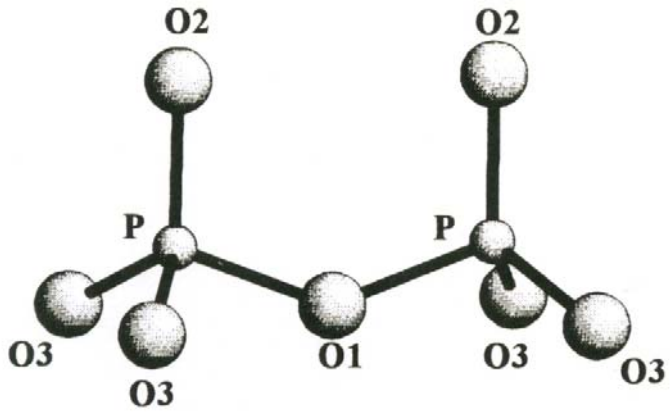


Figure II-2 : Représentation du groupement [P_2O_7].

Environnement du zinc

Les atomes de zinc sont situés dans les tétraèdres [ZnO_4]. La distance Zn-O est égale à 1,92 Å. Chaque tétraèdre est lié à quatre groupements [P_2O_7], partageant ainsi quatre sommets (oxygènes O_3) (figure II-3). L'entité [ZnP_2O_7] ainsi formée se développe dans le plan (xOy) pour former un feuillet. Dans ce feuillet, les unités [ZnP_2O_7] sont liées à quatre autres unités identiques par mise en commun de sommets. Les feuillets adjacents sont générés par le plan de glissement c, formant ainsi la charpente de la structure de ce phosphate (figure II-4).

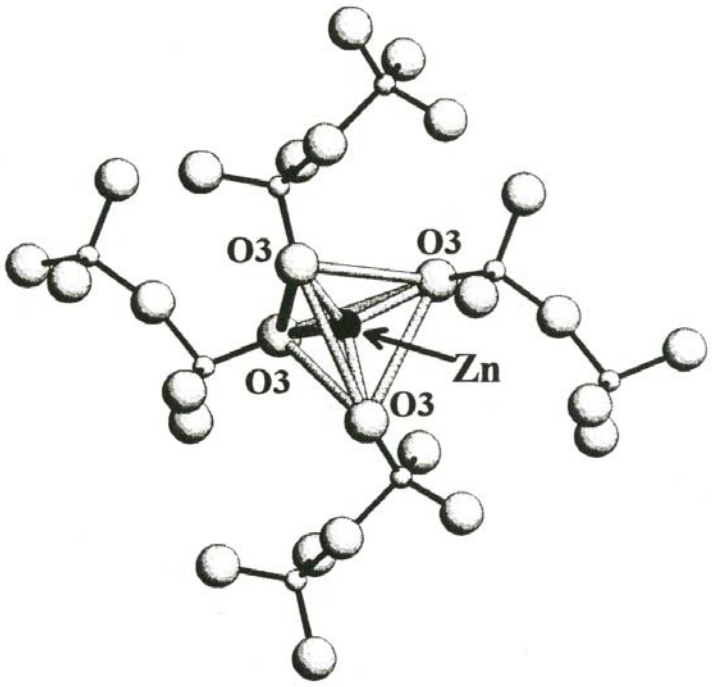


Figure II-3 : Représentation d'un tétraèdre de zinc entouré de quatre entités [P_2O_7]

Ce type de structure en feuillets, souvent rencontré dans plusieurs diphosphates de formules chimique $M^{I}_2M^{II}P_2O_7$, confère à ces matériaux des propriétés de clivage perpendiculairement à la direction cristallographique c. Comme nous allons le voir un peu plus loin, la croissance cristalline de $Na_2ZnP_2O_7$ se fait suivant l'axe c.

Environnement du Sodium

Les atomes du sodium occupent l'espace inter-feuillets (figure II-5) et sont localisés dans des polyèdres à huit sommets. Les distances sodium-oxygène varient de 2,34 à 2,73 Å

[14]. Il est intéressant pour la suite de cette thèse de remarquer l'existence de deux types de distances sodium-sodium. La première est courte, égale à 3,067 Å (*Na1-Na1*) : elle sépare deux atomes de sodium situés dans des polyèdres partageant une face commune (figure II-6). En revanche, les polyèdres qui mettent une arête en commun (figure II-7) contiennent les atomes de sodium (*Na2*) distants de 4,285 Å l'un de l'autre.

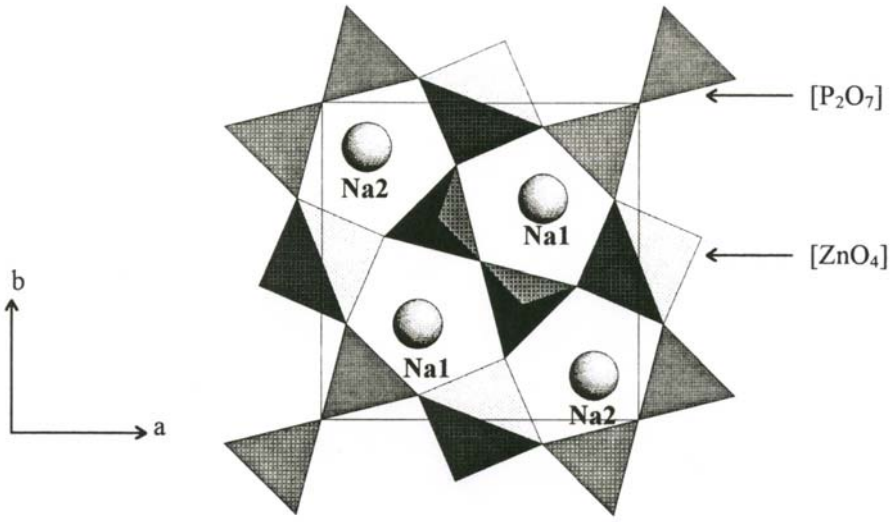


Figure II-4 : Projection d'un feuillet [ZnP_2O_7] sur le plan (xOy)

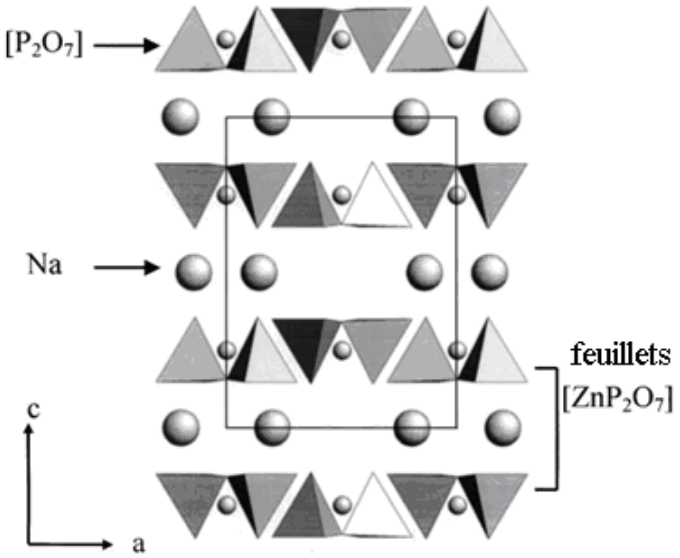


Figure II-5 : Projection de la structure de *PM-$Na_2ZnP_2O_7$* sur le plan (xOz)

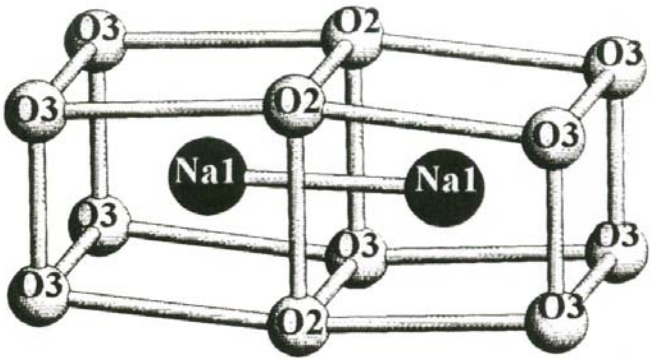


Figure II-6 : Association de deux polyèdres contenant les atomes de sodium *Na1*

$d_{Na1-Na1}$=3,067 Å

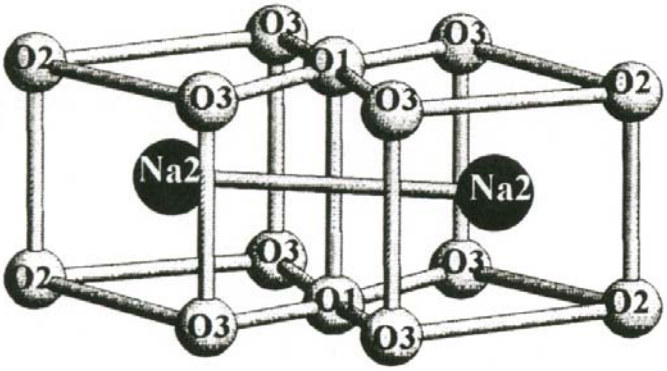


Figure II-7 : Association de deux polyèdres contenant les atomes de sodium *Na2*

$d_{Na2-Na2}$=4,285 Å

II.3.2 Structure de $Na_2ZnP_2O_7$: grande maille (GM)

La proposition d'un modèle structural basé sur la grande maille GM passe tout d'abord par la recherche d'un groupe d'espace en symétrie quadratique qui puisse prendre en considération toutes les réflexions du réseau réciproque (12671 réflexions avec I>2 σ(I). Les étapes de cette recherche sont résumées de la manière suivante :

1- sur (hkl) : pas de règles particulières, ceci est compatible avec un mode P,
2- sur (hk0) : h+k=2n (certaines réflexions vérifient même la règle h+k=4n, mais il y a a un grand nombre d'entre elles qui ne la satisfait pas),
3- sur (0kl) : k=2n (mise en défaut par quelques réflexions faibles avec I et 4σ(I)),
4- sur (001) : 1=2n.

Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau II-4 :

Données cristallographiques	
Formule	$Na_2ZnP_2O_7$
Masse molaire	285,29 g
Système cristallin	Quadratique
Groupe d'espace	$P4_2/n$
Paramètres cristallins	a = 21,771 (3) Å b = 21,771 (3) Å c = 10,285 (2) Å
Volume	4874,8 (1) $Å^3$
Z	32
Densité calculée	3,12 mg/m^3

Tableau II-4 : Données cristallographiques de *GM-$Na_2ZnP_2O_7$*

Description de la structure : Modèle GM [16]

La structure de $Na_2ZnP_2O_7$ dans GM est sensiblement voisine de celle décrite dans PM. Il s'agit d'assemblage de feuillets parallèles $[ZnP_2O_7]_\infty$ perpendiculairement à l'axe cristallographique c. Les atomes de zinc occupent six tétraèdres interconnectant chacun quatre groupements $[P_2O_7]$. Quant aux atomes de sodium, ils occupent des polyèdres de coordinence sept (Na3, Na4, Na6 et Na7) et huit (Na1, Na2, Na5, et Na8) répartis dans l'espace inter-feuillet en partageant des faces ou des arrêtes. Comme pour La PM-$Na_2ZnP_2O_7$, il existe entre les atomes de sodium des distances Na-Na courtes et longues. Les distances Na-Na courtes sont respectivement 3,08 Å ($d_{Na1-Na5}$) et 3,04 Å ($d_{Na4-Na7}$) et résultent de la mise en commun des faces communes entres les polyèdres oxygénés entourant le sodium. Si les polyèdres partagent des arrêtes, les distances Na-Na sont plus longues et égales à 3,73 Å ($d_{Na1-Na6}$), 3,63 Å ($d_{Na1-Na8}$) ou 3,56 Å ($d_{Na2-Na7}$) par exemple.

La différence principale entre les structures de $NaZnP_2O_7$ entre les deux conceptions de petite et grande maille est illustrée dans la figure II-8. Cette dernière représente deux projections suivant l'axe de feuillets $[ZnP_2O_7]_\infty$ dans PM (exactement 8×

PM) et GM. La projection des feuillets $[ZnP_2O_7]_\infty$ dans la grande maille GM montre que ces derniers sont décalés les uns par rapport aux autres, ce qui se traduit par une délocalisation de part et d'autre de l'oxygène pontant dans les groupements $[P_2O_7]$ autour de la position moyenne de cet oxygène dans PM. En revanche, la projection des feuillets $[ZnP_2O_7]_\infty$ dans la petite maille PM ne montre pas une telle délocalisation : autrement dit un feuillet cache parfaitement un autre (figure II-8 (a)).

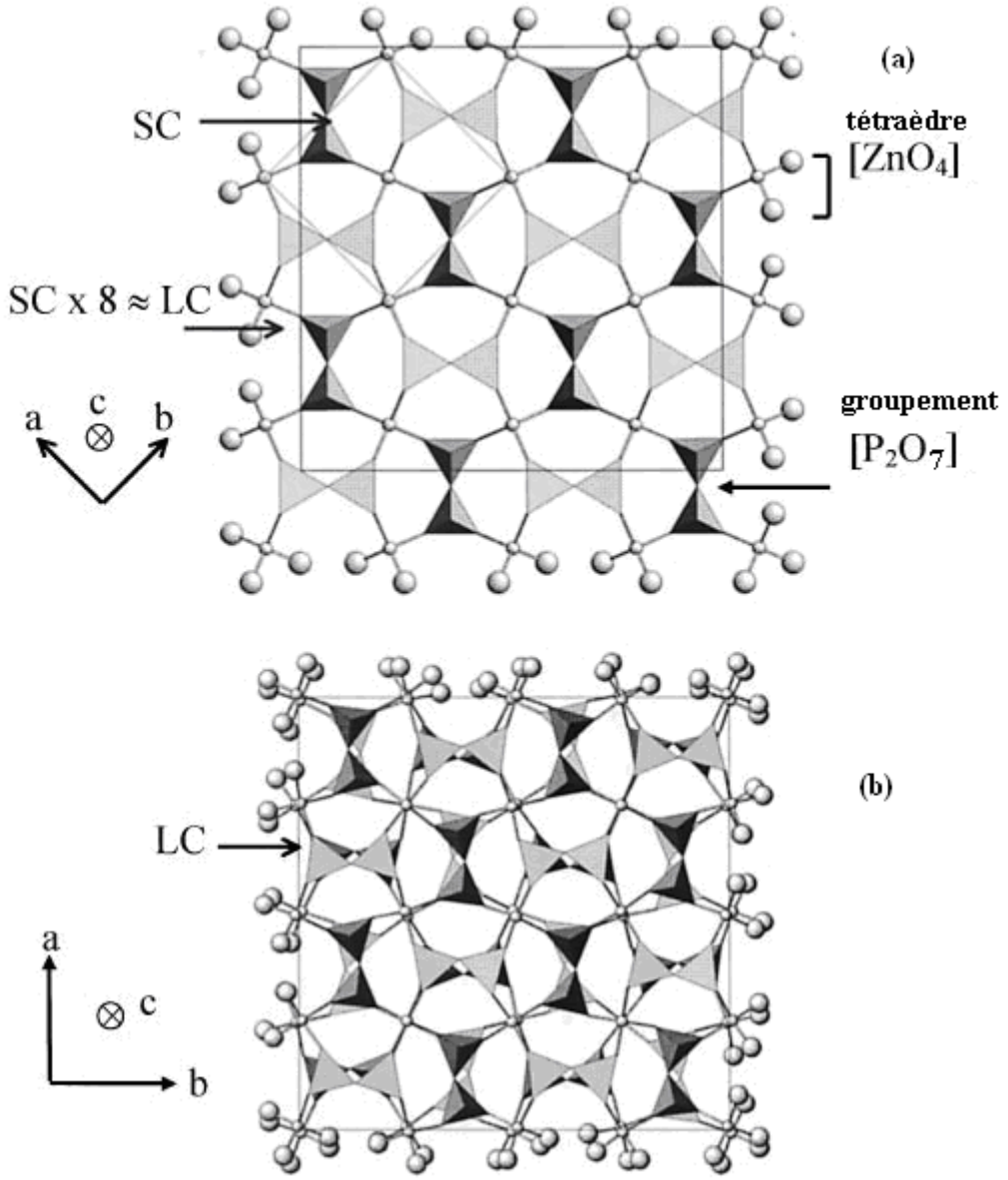


Figure II-8 : Projection de feuillets $[ZnP_2O_7]$ dans **(a)** *PM-$Na_2ZnP_2O_7$* et **(b)** *GM-$Na_2ZnP_2O_7$*

II.4 Les cristaux des systèmes $Na_2Zn_{(1-x)}M_xP_2O_7$ & $Na_{(2-3x)}TR_xZnP_2O_7$

II.4.1 Préparation des produits de départ

La préparation du diphosphate à partir des produits de haute pureté, environ 99,9 % en proportion stœchiométrique, s'effectue selon les schémas réactionnels suivants:

- Dopage par le Cobalt (Co) :

$$(1-x)\ ZnO + 2NaH_2PO_4 + x.(Co(NO_{3)2},6H_2O)$$
$$\rightarrow Na_2Zn_{(1-x)}Co_xP_2O_7 + 2\ NO_2^{\uparrow} + 6\ H_2O^{\uparrow} + CO_2^{\uparrow} + (1-x)/2\ O_2^{\uparrow}$$

- Dopage par le Nickel (Ni) :

$$(1-x)\ ZnO + 2NaH_2PO_4 + x\ (Ni(NO_3)_{2,}6H_2O)$$
$$\rightarrow Na_2Zn_{(1-x)}Ni_xP_2O_7 + 2\ NO_2^{\uparrow} + 6\ H_2O^{\uparrow} + CO_2^{\uparrow} + (1-x)/2\ O_2^{\uparrow}$$

- Dopage par le Manganèse (Mn) :

$$(1-x)\ ZnO + 2NH_4H_2PO_4 + Na_2CO_3 + x\ MnCO_3$$
$$\rightarrow Na_2Zn_{(1-x)}Mn_xP_2O_7 + 2NH_3^{\uparrow} + 3H_2O^{\uparrow} + CO_2^{\uparrow} + (1-x)/2\ O_2^{\uparrow}$$

- Dopage par l'Europium (Eu) :

$$ZnO + 2NH_4H_2PO_4 + Na_2CO_3 + x/2\ Eu_2O_3$$
$$\rightarrow Na_{(2-3x)}Eu_xZnP_2O_7 + 2\ NH_3^{\uparrow} + 3\ H_2O^{\uparrow} + CO_2^{\uparrow} + 3x/4\ O_2^{\uparrow}$$

Le cycle thermique est celui décrit pour la phase pure.

Nous avons choisi la concentration initiale x =0,01 pour tous les cristaux.

II.4.2 Croissance cristalline

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites pour la phase pure (paragraphe II.2.2**)**. La figure II-9 montre un cristal de *NZPO* dopé Mn en cours de croissance.

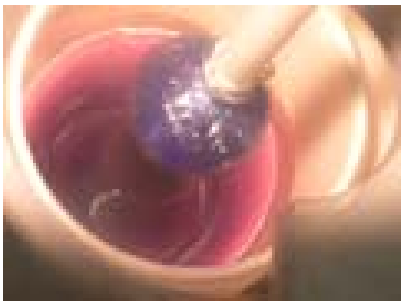
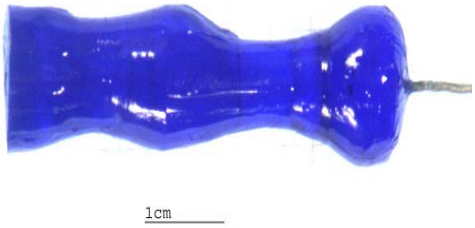


Figure II-9 : Photographie d'un cristal de *NZPO: Co^{2+}* en cours de croissance.

Les résultats de la croissance cristalline sont illustrés sur les figures suivantes (figures II-10a, b, c et d).

a) <u>Dopage par le Cobalt</u>



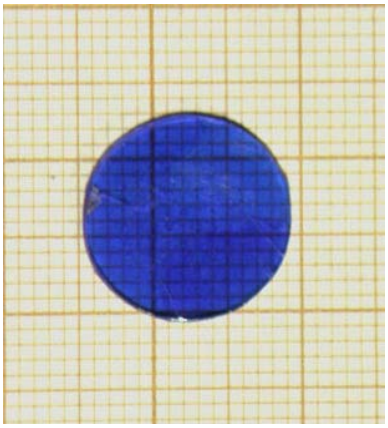


Figure II-9a : Photographies d'un cristal *NZPO : Co^{2+}* brut de croissance (haut), et d'une plaquette orientée selon l'axe c d'épaisseur e=1,37mm.

b) <u>Dopage par le Nickel</u>

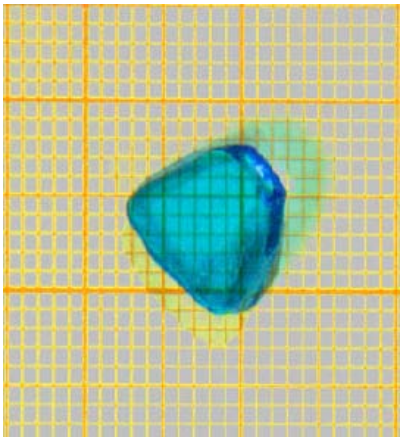


Figure II-9b : Photographie d'une plaquette de *NZPO : Ni^{2+}* orientée selon l'axe c d'épaisseur e=1,29 mm.

c) <u>Dopage par le Manganèse</u>

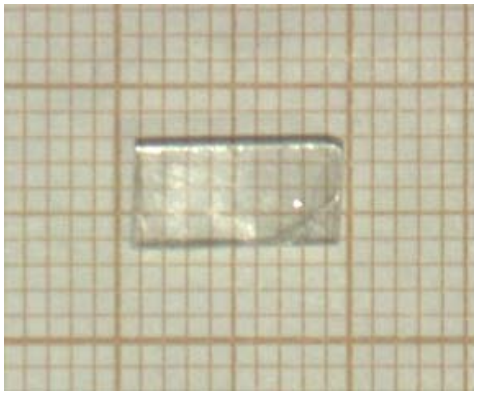


Figure II-9c Photographie d'une plaquette de *NZPO : Mn^{2+}* orientée selon l'axe c d'épaisseur e=1,6mm.

d) Dopage par l'Europium

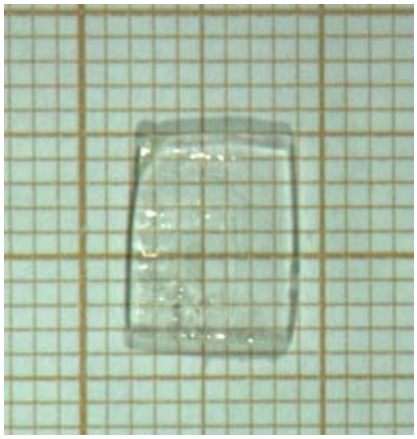


Figure II-9d : Photographie d'une plaquette de *NZPO : Eu^{3+}* orientée selon l'axe c d'épaisseur e=1,88mm.

La masse volumique (3,16 g/cm^3) a été mesurée, par une technique reposant sur le principe de la poussé d'Archimède, les faibles quantités d'éléments dopants ne modifient pas sensiblement la valeur obtenue pour la phase pure. Les paramètres de la maille cristalline affinés par FULLPROF à partir des diffractogrammes X des cristaux finement broyés, sont proches de ceux déterminés pour les poudres poly-cristallines de $Na_2ZnP_2O_7$ (système quadratique avec les paramètres a=7,685 Å et c= 10,258 Å (PM)).

II.4.3 Analyse chimique des matériaux monocristallins

Des dosages quantitatif précis, effectués au centre d'analyse du CNRS et à l'ICMCB par ICP ont permis de déterminer le taux des dopants introduits dans $Na_2ZnP_2O_7$. Ces derniers sont rassemblés dans le tableau II-5 :

Composé	dopant	concentration dopant		
		% massique(x10^{-4})	% atomique (x10^{-4})	atomes/cm^3 (x10^{18})
$Na_2ZnP_2O_7$	Co^{2+}	*1.0*	0.40	3.1
	Ni^{2+}	*1.2*	0.49	3.8
	Mn^{2+}	*7.4*	3.20	25.2
	Eu^{3+}	*50.4*	7.90	62.2

Tableau II-5 : Concentration des ions dopants dans le cristal NZPO.

Les résultats montrent clairement que les quantités introduites dans les cristaux sont beaucoup plus faibles que celles contenues dans les bains fondus correspondants. Le coefficient de ségrégation effectif est nettement inférieur à 1. On peut être surpris par la faible valeur de la concentration en Co, alors que les deux phases ultimes $Na_2ZnP_2O_7$, et $Na_2CoP_2O_7$ (une des formes allotropiques) cristallisent dans le même type structural.

II.4.4 Analyse par diffraction X

Les monocristaux présentent des plans de clivage perpendiculaires à l'axe principal de la croissance cristalline **c**. Ainsi, des plaquettes (Photos : figures II.-9a, b, c et d**)**) ont pu être clivées facilement perpendiculairement à cette direction [001], et ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). La figure II-10 montre par exemple le diagramme DRX de NZPO dopé Co. Quatre raies sont observées et ont pu être indexées, elles correspondent au plan (001).

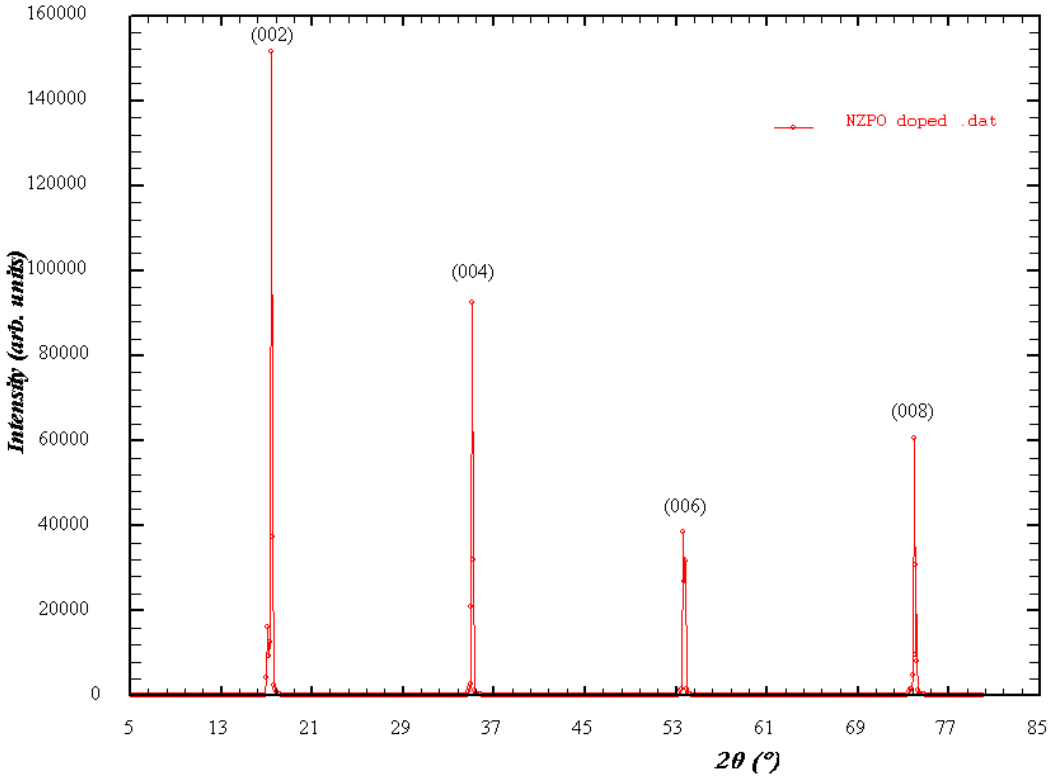


Figure II-10 : Diagramme de diffraction X d'une plaquette découpée dans le monocristal *NZPO* : dopé Co^{2+} selon c.

II.4.5 Spectroscopie de vibration IR

Des études relatives à la spectroscopie infrarouge des polyphosphates ont été réalisées, et montent que le spectre infrarouge d'un polyphosphate est dominé par les bandes de vibrations du groupement en tétraèdres $[P_2O_7]^{4-}$ [17-19].

L'analyse par la théorie des groupes de P_2O_7 (symétrie C_{2v}) conduit aux modes de vibrations suivants (2-1) :

$$\Gamma_{21}C_{2v} = 7A_1(R, IR) + 4A_2(R) + 6B_1(R, IR) + 4B_2(R, IR) \qquad (2\text{-}1)$$

Parmi les 21 modes prévus par les spectroscopies Raman [17], seuls 17 modes sont prévus par la spectroscopie IR. Les spectres IR sont données aux figures II-11 (*, a, b, c, et d).

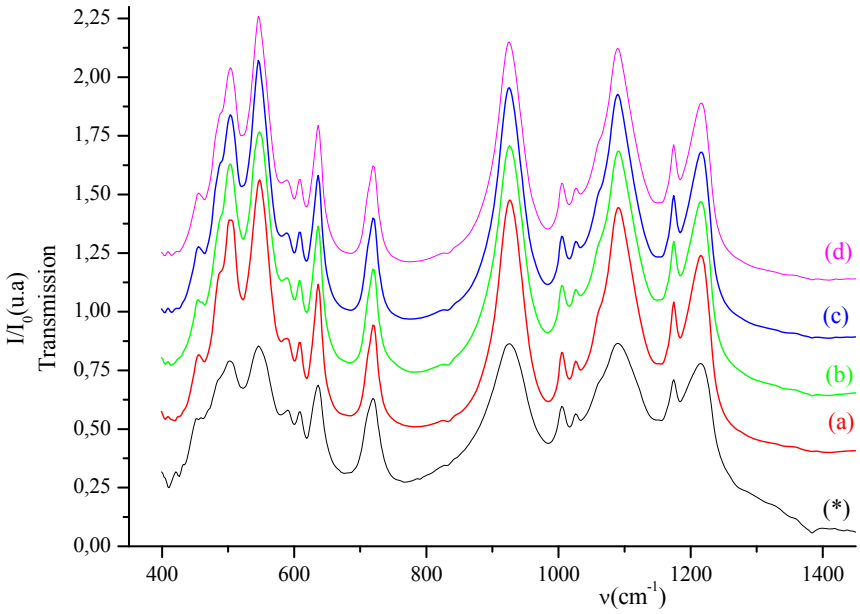


Figure II-11 : Spectres infrarouges des cristaux NZPO

(*) : *NZPO* pur (non dopé), (a) : dopé Co^{2+}, (b): dopé Ni^{2+}, (c): dopé Mn^{2+}, (d): dopé Eu^{3+}

L'ion diphosphate possède 2 groupements PO_3, ce qui conduit à 2x3 modes de valence (ou élongation) qui se distribuent en modes symétriques $\nu_s(PO_3)$ et modes antisymétriques $\nu_a(PO_3)$ selon les représentations irréductibles du groupe ponctuel C_{2v} :

A_1 : $\nu_s(PO_3) + \nu_a(PO_3)$

A_2 : $\nu_a(PO_3)$

B_1 : $\nu_a(PO_3)$

B_2 : $\nu_s(PO_3) + \nu_a(PO_3)$

Les groupements *P-O-P* possèdent 2 modes d'élongation qui sont :

A_1 : $\nu_s(POP)$

B_2 : $\nu_a(POP)$

Dans le groupe C_{2v}, les modes A_1, A_2, B_1 et B_2 sont actifs en Raman, et les A_1, B_1, et B_2 sont actifs en IR.

On peut attribuer les composantes $\nu_s(POP)$ situées vers 630-730 cm^{-1}, les composantes $\nu_{as}(POP)$ vers 760-790 cm^{-1}, les composantes $\nu_s(PO_3)$ vers 1070-980 cm^{-1} [20].

On constate que les forces des couplages vibrationnels inter diphosphates sont très faibles et négligeables. La structure envisagée est donc bien interprétée par les spectres Raman.

II.4.6 Spectroscopie de vibration Raman

Les échantillons étudiés en spectroscopie Raman sont représentés en figure (II-12 (*, a, b, c, et d)) *NZPO* non dopé et dopé. Ce dénombrement s'accorde bien avec l'expérience sachant que les composantes $\nu_s(POP)$ sont situées vers 630-725 cm^{-1}, les composantes $\nu_{as}(POP)$ vers 840-845 cm^{-1}, les composantes $\nu_s(PO_3)$ vers 1020-1080 cm^{-1} et les composantes $\nu_{as}(POP)$ vers 1200-1300 cm^{-1}. La structure envisagée est donc bien interprétée par les spectres Raman. On remarquera aussi que ces spectres pourraient aussi bien être interprétés sur la base de la symétrie C_{2v} de l'ion diphosphate libre.

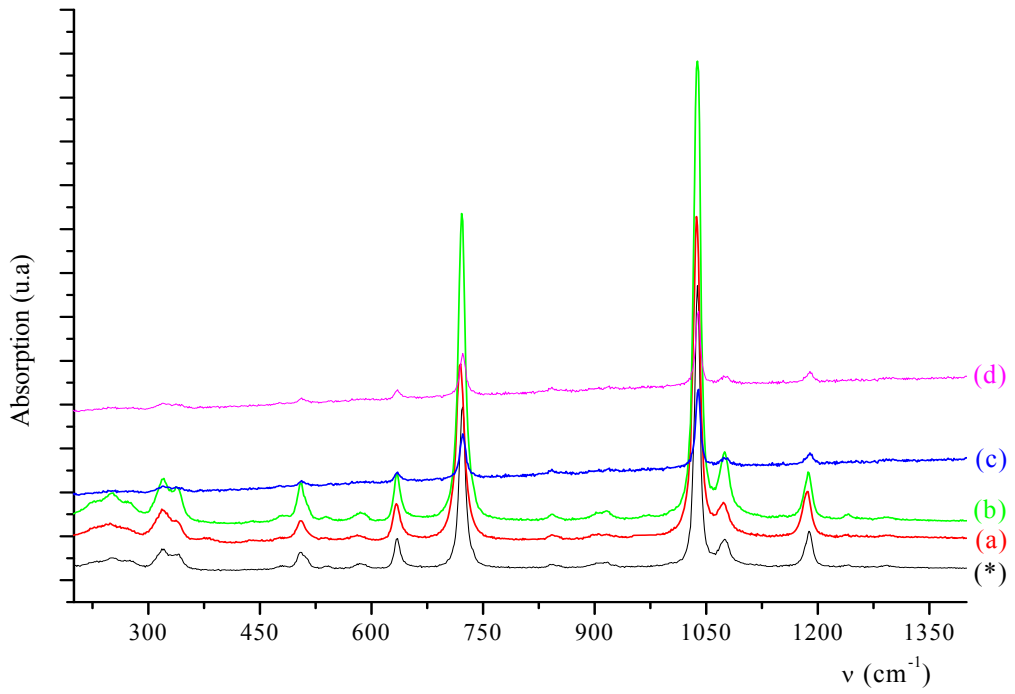


Figure II-12 : Spectres Raman des cristaux *NZPO*

(*) : *NZPO* pur (non dopé), (a) : dopé Co^{2+}, (b) : dopé Ni^{2+}, (c) : dopé Mn^{2+}, (d) : dopé Eu^{3+}

Les différentes valeurs des spectres IR & Raman et leurs attributions de bandes sont rassemblées dans le tableau II-6.

Modes de vibration (cm^{-1}) de $Na_2ZnP_2O_7$ (Cristaux)								
pur		Dopé par $Co2^+$		Dopé par $Ni2^+$		Dopé par $Mn2^+$		Attributions
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
	1188		1187		1187		1189	$\nu_{as}(PO_3)$
1184		1184		1184		1184		$\nu_{as}(PO_3)$
1149		1155		1149		1155		$\nu_{as}(PO_3)$
	1075		1073		1075		1073	$\nu_s(PO_3)$
	1038		1037		1038		1039	$\nu_s(PO_3)$
1034		1034		1034		1034		$\nu_{as}(POP)$
1016		1016			1016	1016		$\nu_s(PO_3)$
983		983			983	983		$\nu_s(PO_3)$
	917		917		915			$\nu_{as}(POP)$
	844		843		842		842	$\nu_{as}(POP)$
767		785		787		779		$\nu_{as}(POP)$
	723		720		721		723	Valence : $\nu_s(POP)$
677		685		683		686		$\nu_s(POP)$
	635		633		633		635	$\nu_s(POP)$
619		619		619		619		$\delta_{as}PO_3$
600		600		600		600		$\delta_{as}PO_3$
	583		583		585			$\delta_S(PO_3)$
580		580		580		580		Déformation : $\delta_S(PO_3)$
	542							$\delta_{as}PO_3$
522		522		522		521		$\delta_{as}PO_3$, δ_sPO_3
	505		505		505		506	$\delta_{as}PO_3$, δ_sPO_3
462		465		465		465		$\delta_{as}PO_3$
	340		337		337		337	Modes externes
	318		318		319		319	Modes externes

Tableau II-6 : Données IR & Raman et attribution des bandes observées

Les résultats obtenus en infrarouge et en Raman permettent de confirmer la symétrie locale de l'entité P_2O_7 d ans le réseau solide NZPO.

II.4.7 Spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE)

L'étude de résonance paramagnétique électronique (RPE) pour $Na_2ZnP_2O_7$ (zinc diphosphate disodium) monocristal et poudres purs (non dopés) et dopés par Mn^{2+}, Co^{2+} , Ni^{2+} ont été enregistrés dans la plage de température : 4-300 K, grâce à un spectromètre Bruker en bande-X comportant un système cryogénique. Les dimensions des monocristaux utilisés pour les mesures sont 2x2x0,5mm. La masse de poudre utilisée dans le tube test est d'environ ~0,02g.

Les paramètres de l'Hamiltonien de spin des monocristaux dépendent de la variation angulaire pour les deux plans **zx** et **xy**. Comme montré dans [16], on a six positions non équivalentes de l'ion Zn^{2+} dans la matrice *NZPO*. Deux positions tétraédriques sont non distordues, la troisième position est un tétraèdre ou distordu le long de l'axe **c** (avec différentes valeurs des distances Zn-ions oxygène), et les trois dernières sont complètement distordues avec les distances Zn-O non-équivalentes. En plus il y a certaines positions dans la matrice qui peuvent être occupées par des ions d'impuretés. En conséquence, toutes leurs positions magnétiquement non-équivalentes sont mises en évidence par les analyses RPE, ce qui rend les spectres (RPE) très compliqués et difficile à interpréter, à fortiori avec l'existence de twins.

Tout d'abord, les monocristaux "purs" (non dopés) ont été étudiés dans l'intervalle de température 4–300 K. Aucun spectre RPE n'a été observé, ce qui signifie que certaines impuretés inévitables, si elles sont bien présentes, sont en quantités trop faibles pour être détectées par RPE, ou bien qu'elles ne sont pas dans un état paramagnétique.

Les spectres RPE relevés sur *NZPO* monocristal dopé par : Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, sont interprétés selon les résultats obtenus sur des systèmes similaires et publiés dans la littérature [21-22].

<u>Dopage par le manganèse</u>

Les mesures RPE ont été accomplies en utilisant un spectromètre standard BRUKER ER200 caractérisé par une fréquence fixe (υ= 9,4 GHz), et une longueur d'onde de 3cm. Les spectres RPE sont enregistrés entre 4K et 300K grâce à un système

cryogénique de type Oxford Instrument ESR 900. Une modulation de 100 kHz du champ magnétique (0– 8,5kG) a été appliquée.

Pour les mesures sur monocristal, un échantillon est monté sur un porte- échantillon en quartz. Les dépendances angulaires ont été enregistrées selon les 2 plans (zx) et (xy).

Le manganèse se trouve naturellement en abondance à l'état d'isotope ^{55}Mn, ayant le spin nucléaire I=5/2. On s'attend donc à ce que le spectre RPE présente un sextuplet de raies hyperfines. Les électrons $3d^5$ sont localisés sur la couche externe de l'atome et interagissent fortement avec le champ cristallin, il en résulte un grand éclatement des niveaux d'énergie des orbitales d, et seulement les niveaux les plus bas sont peuplés.

Les niveaux excités sont séparés de l'état fondamental par des énergies largement supérieures à l'énergie micro-onde appliquée (λ=3cm), par conséquent le spectre RPE peut être facilement observé de la température de l'hélium liquide à la température ambiante.

Dans l'approximation du champ cristallin et du fait que l'interaction spin-spin est plus forte que celle du champ cristallin, le niveau d'énergie le plus bas pour l'ion Mn^{2+} correspond à un état fondamental électronique $^6S_{5/2}$ (S=5/2).

Le mécanisme responsable de l'éclatement des niveaux d'énergie provient de l'action commune du champ cristallin et de l'interaction spin-orbite, chaque effet pris séparément ne peut être à l'origine de l'éclatement.

L'éclatement du niveau S peut être vu comme dû au mélange des états excités de la configuration $3d^5$ et de l'état fondamental. Ceci implique l'apparition de niveaux doublement et quadruplement dégénérés conduisant à la structure fine de quintuplets de transitions de spin permises $\Delta M_S = \pm 1$.

Les transitions fines permises, selon la théorie, devraient présenter des rapports d'intensité 5:8:9:8:5 [23]. Dans cette étude, elles ne peuvent pas être observées directement à cause :

– du recouvrement partiel des transitions interdites,

– de la désorientation des axes x et y,

– de l'inclinaison de l'axe z du centre paramagnétique avec la direction de l'axe cristallographique [001],

– de recouvrement de résonances issus de plusieurs centres paramagnétiques de symétrie différente.

Les spectres RPE enregistrés à température ambiante pour plusieurs orientations zx et xy du monocristal de NZPO : Mn dans le champ magnétique externe sont représentés sur les figures II-13 et 14. θ est l'angle que fait le champ magnétique appliqué avec l'axe z du cristal. θ=0° correspond à un champ magnétique externe parallèle à la direction cristallographique [001]. ψ est l'angle entre le champ magnétique externe et l'axe x du cristal, et ψ=0° correspond à un champ magnétique orienté parallèlement à la direction cristallographique [100].

Dans le cas du manganèse, l'analyse des spectres RPE montre que les ions Mn^{2+} se substituent à l'ion $Zn2^{+}$ en environnement tétraédrique, comme dans le cas de $MgAl_2O_4$: Mn^{2+} [24], et une partie à l'ion Na^{+} en coordination de type octaédrique (8).

Les spectres RPE consistent en cinq groupes de structures fines, chacun d'entre eux étant éclaté en six composantes hyperfines. De plus, d'autres résonances sont observées au voisinage de la transition centrale (±1/2), pour toutes les orientations du monocristal, même lorsque le champ magnétique est orienté selon les axes cristallographiques principaux (B//**c** and B//**a**).

Cela démontre que d'autres centres paramagnétiques sont présents dans le composé. Néanmoins, la contribution de ces centres à l'éclatement est nettement plus faible, et toutes les transitions visibles dans le spectre sont proches les unes des autres, situées dans une fourchette étroite de champs magnétiques comprise entre 2600 et 4200 G.

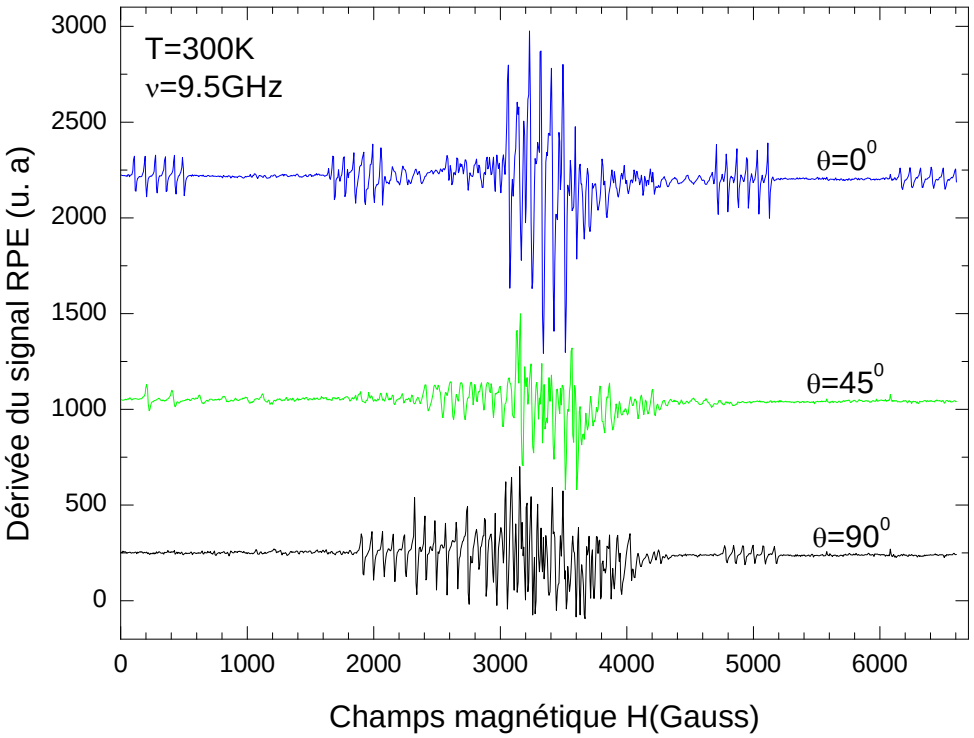


Figure II-13 : Spectres RPE enregistrés à température ambiante dans le plan cristallin **zx** sur un monocristal de NZPO : Mn^{2+}

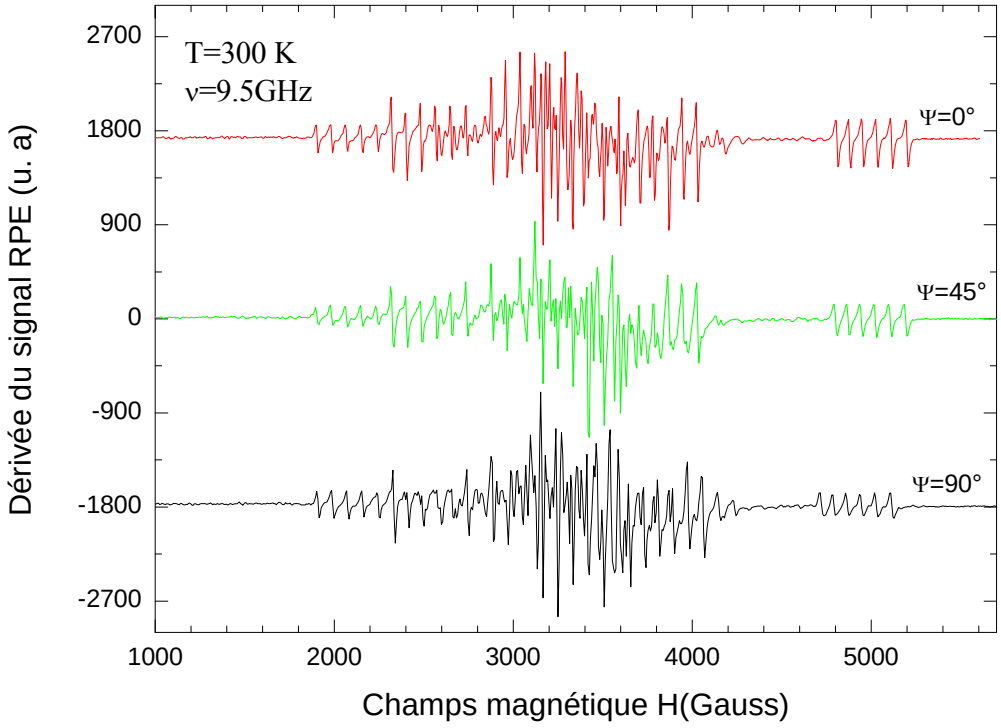


Figure II-14 : Spectres RPE enregistrés à température ambiante dans le plan cristallin **xy** sur un monocristal de NZPO : Mn^{2+}

Toutes les résonances correspondantes montrent des raies étroites de largeurs : 6-18G. En plus de ces résonances situées dans le plan xz, à θ =45° on observe d'autres résonances avec des écartements de 30-48G dans le domaine de champs magnétiques 1800–4600G. Pour le spectre enregistré dans le plan xz apparaissent quelques raies supplémentaires visibles à champ magnétique faible et fort, mais avec des intensités beaucoup plus faibles que celles des transitions permises.

Un trait caractéristique des résonances observées est la forte dépendance angulaire de ces raies correspondant à des transitions fines dans le plan zx, alors qu'au contraire dans le plan xy, la position des raies les plus intenses est à peu près constante.

La valeur du paramètre A de l'éclatement hyperfin pour les divers sextuplets est différent pour chaque orientation du monocristal. De plus, alors que cet éclatement est constant pour certains groupes de raies du spectre RPE, pour d'autres, il dépend fortement de l'intensité du champ magnétique. En se basant sur ces observations préliminaires, on peut raisonnablement expliquer le spectre expérimental comme provenant de la superposition de différentes configurations magnétiquement non-équivalentes, qui se différencient par l'environnement local que voit l'ion Mn^{2+} dans la matrice hôte $Na_2ZnP_2O_7$.

Supposons, en première approximation, que le facteur g ainsi que les constantes hyperfines structurales sont isotropes. L'hamiltonien de spin de l'ion Mn^{2+} (avec un spin électronique S=5/2, et nucléaire I=5/2) peut s'écrire comme suit (voir en annexe, [A1]):

$$H = g\beta \mathrm{H} \times S + \frac{a}{6}\left[\left(S_{x'}^4 + S_{y'}^4 + S_{z'}^4\right) - \frac{1}{S}S(S+1)(3S^2+3S-1)\right] + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right] + \frac{7F}{36}\left[S_z^4 - \frac{95}{14}S_z^2 + \frac{81}{16}\right] + AS \times I - g_I \beta H \times I \quad (2\text{-}2)$$

g et g_I sont les facteurs électronique et nucléaire. S et I sont les spins électronique et nucléaire ; β est le magnéton de Bohr, a est le paramètre cubique du champ cristallin, D et F sont les paramètres axiaux du champ cristallin, A est le paramètre cristallin du couplage de structure hyperfine. Le premier terme décrit l'interaction Zeeman ; les trois termes suivants décrivent l'éclatement du champ magnétique au zéro : le premier terme correspond à la symétrie cubique ordinaire, les deuxième et troisième correspondent aux termes axiaux du champ cristallin ; et les derniers termes décrivent le couplage magnétique hyperfin électronique –nucléaire, et l'interaction nucléaire Zeeman. Globalement, il y a 5 raies fines (quintuplets de transitions) permises par les règles de sélection ($\Delta M_S = \pm 1$, Δm_I

= 0), cependant les transitions interdites ($\Delta M_S \neq \pm 1$, $\Delta m_I \neq 0$) peuvent aussi être observés selon l'orientation du champ magnétique externe par rapport à l'axe [001] du monocristal. Ils proviennent de termes non diagonaux de la forme : $(S_zS_+)(S_-I_+)$ et $(S_zS_-)(S_+I_-)$, dont l'amplitude des coefficients est de l'ordre de DA/H, et dont l'intensité est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle des raies correspondant aux transitions permises. De telles résonances sont observées pour des angles de balayage effectués aussi bien dans le plan zx que xy.

L'analyse des dépendances angulaires des raies de résonance montre que le maximum d'intensité ainsi que l'éclatement maximum de la structure fine ont lieu lorsque le champ magnétique est orienté parallèlement à l'axe **c** du cristal (direction [001]).
Ce résultat est compatible avec l'hypothèse précédemment émise d'ions Mn^{2+} occupant les sites Zn^{2+} de tétraèdres déformés selon l'axe **c**, avec deux paires équivalentes d'ions oxygène (sup. et inf.) [16].

Suivant cette hypothèse, le spectre RPE expérimental, pour une orientation du champ magnétique appliqué parallèle respectivement aux axes **c** et **a** du cristal, est modélisé afin d'évaluer les paramètres de l'Hamiltonien de spin, regroupés dans le Tableau II-7.

	g-facteur	A, 10^{-4} cm^{-1}	D, 10^{-4} cm^{-1}	E, 10^{-4} cm^{-1}	a, 10^{-4} cm^{-1}	F, $10^{-4}cm^{-1}$
site 1	gx = 2,001 gy = 2,001 gz = 2,007	Ax = -74 Ay = -74 Az = -75	711		3.2	
site 2*	gx = 2,001 gy = 2,001 gz = 2,027	Ax = -78 Ay = -78 Az = -78	-702	-17		
site 3	gx = 1,991 gy = 2,002 gz = 2,0052	Ax = -76 Ay = -76 Az = -84	-180	25	6.2	1.1
site 4	gx = 2,002 gy = 2,021 gz = 2,0271	Ax = -79 Ay = -79 Az = -82	15	0	-3.2	0.5

Tableau II-7 : Paramètres utilisés pour ajuster les spectres expérimentaux de NZPO : Mn.

Ce modèle suppose que les paramètres d'Hamiltonien-spin résultent de la superposition linéaire de ligands de la forme suivante [25] :

$$b_n^m = \sum_i \overline{b_n}(R_i).K_n^m(\theta_i, \varphi_i) \qquad (2\text{-}3)$$

Avec, $K_n^m(\theta_i, \varphi_i)$: est l'angle polaire de la fonction harmonique sphérique ;

$\overline{b_n}(R_i)$: est le paramètre intrinsèque dépend de la distance ligand-métal ;

b_n^0 : les termes axiaux purs sont linéaires avec le rayon de l'ion hôte [26-27] ;

Les paramètres intrinsèques donnés par : $\overline{b_n}(R_i) = \overline{b_n}(R_0).(R_0 / R_i)^{t_n}$;

On peut calculer R_0 à l'aide de la valeur $\overline{b_n}(R_0)$ dans MgO où ($t_2 \approx t_4$=7) [28]

Les paramètres Hamiltinien-spin de b_n^m et D, E, a et F sont liés par :

$$D = b_2^0\,,\ E = \tfrac{1}{3}\, b_2^2\,,\ a = \tfrac{2}{5}\, b_4^4\,,\ F = 3b_4^0 - \tfrac{3}{5}\, b_4^4$$

Les paramètres calculés sont donnés par le tableau II-8 pour la petite maille étudiée par Erragh et al. [13].

Site	Zn	Zn*	Na_1 (z=0)	Na_2 (z=0.5)
D (10^{-4} cm^{-1})	785	490	-327	44
E (10^{-4} cm^{-1})	0	-98	0	0
a (10^{-4} cm^{-1})	2	-3	-3	3
F (10^{-4} cm^{-1})	-24	13	-4	-11

Tableau II-8 : Paramètres de spin-Hamiltonien calculés par le modèle de superposition de Newman.

La pertinence des paramètres d'ajustement obtenus a été testée en comparant les dépendances angulaires du spectre théorique (calculé par le modèle), avec le spectre RPE expérimental, aussi bien pour le plan zx que xy.

Les résultats obtenus, dans le cas de l'ion Mn^{2+} se substituant à l'ion Zn^{2+}, sont représentés sur la figure II-16. La concordance avec le spectre expérimental est manifeste, ce qui conforte l'hypothèse adoptée.

* calcul dans le site du Zn avec l'axe magnétique z le long de la direction $[\bar{1}01]$

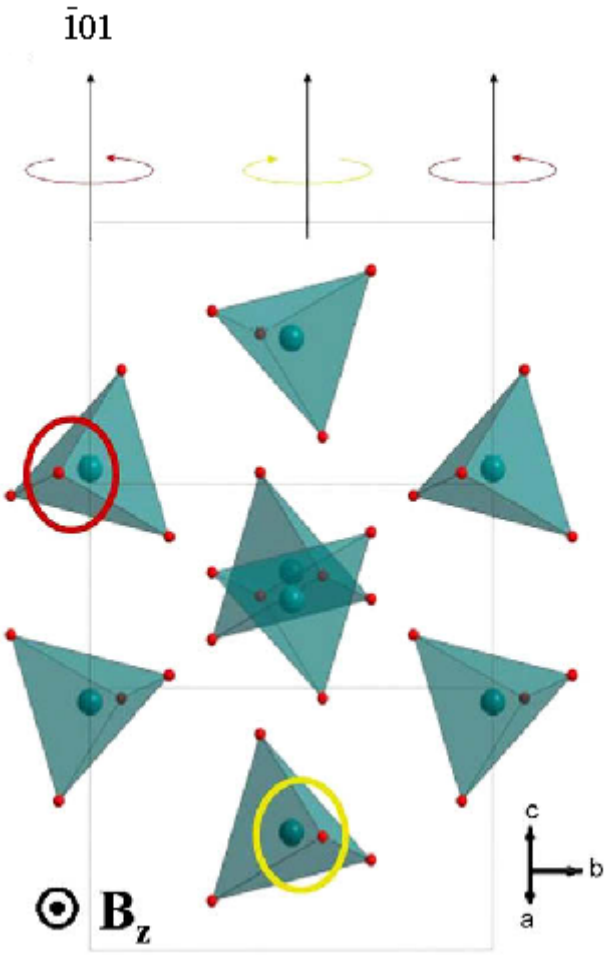


Figure II-15 : Représentation de l'axe z magnétique pour le site 2 du zinc.

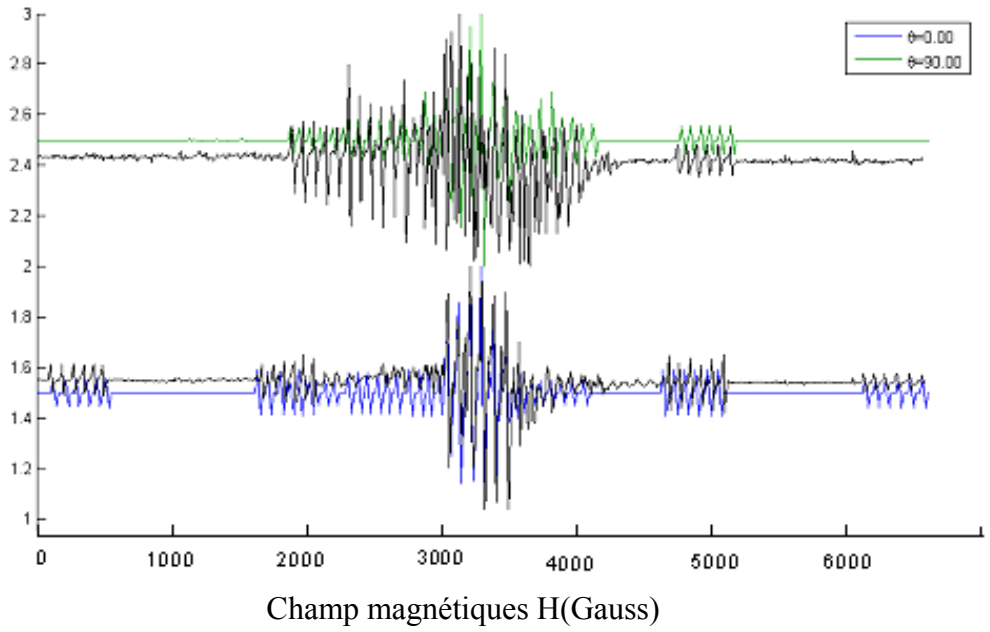


Figure II-16 : Spectres RPE théorique (vert et bleu) et expérimental (en noir) de l'ion Mn^{2+} dans NZPO

En plus de ces raies principales de résonance, de nombreuses raies supplémentaires sont visibles dans le spectre RPE. Elles sont aussi composées d'une structure fine en quintuplet, elle-même éclatée en un sextuplet de raies de transitions (structure hyperfine). Ce comportement est caractéristique d'un ion ayant comme spin électronique : S=5/2, et nucléaire : I=5/2. Il constitue donc une preuve de la présence de défauts d'ions Mn^{2+}, mais dans un environnement local différent.

Le spectre est constitué de quatre groupes de raies, chacun composé d'une structure en sextuplet parfaitement définie et régulièrement espacée, pour des champs magnétiques élevés (figure (II-16) (B//**c**)).

Comme prévu, dans le cas d'une simple distorsion axiale du réseau cristallin autour de l'ion Mn^{2+}, la moitié des raies correspondant aux transitions $M_S = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ sont décalées de 2D de part et d'autre de la position (en champ magnétique) de la transition principale ±1/2. L'autre moitié des transitions $M_S = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ est décalée de 4D. Ces résonances présentent une faible dépendance angulaire pour un balayage dans le plan xy, alors qu'elle est importante pour un balayage dans le plan zx.

En outre, pour B//**c**, les raies de la structure fine situées à faibles champs magnétiques sont plus intenses que les raies apparaissant pour des champs magnétiques plus élevés, dénotant ainsi une valeur négative du paramètre D (éq. 2-2).

Pour certaines orientations particulières du champ magnétique, le long et perpendiculairement à l'axe z du monocristal (H//**c** et H⊥**c**), les valeurs propres de l'Hamiltonien de spin peuvent facilement être calculées au moyen d'un traitement de perturbation. Dans la présente étude, la distance entre les raies hyperfines n'est pas constante, ce qui fait que notre analyse du calcul des positions exactes de ces raies prend également en considération, jusqu'au troisième ordre, les termes du paramètre **A**, i.e. les termes proportionnels à A^3/H^2 et A^2D/H^2.

L'estimation préliminaire faite à priori de ces deux paramètres (A et D), a été utilisée pour modéliser les spectres RPE à la fois dans le plan zx que xy. Ceci afin de déterminer les paramètres de structure fine et hyperfine. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II-7, et les dépendances angulaires calculées selon les plans zx et xy sont représentées sur la figure II-17.

L'amplitude des paramètres de la structure fine pour le centre en question est élevée. Pour l'expliquer, nous proposons que l'ion Mn^{2+} se substitue à l'ion Na^+ de la matrice d'accueil avec la présence, pour des considérations de compensation de charge, d'une lacune de sodium dans son voisinage le plus proche. Ces défauts peuvent par exemple être créés aux frontières de twins ou bien près de la surface du monocristal.

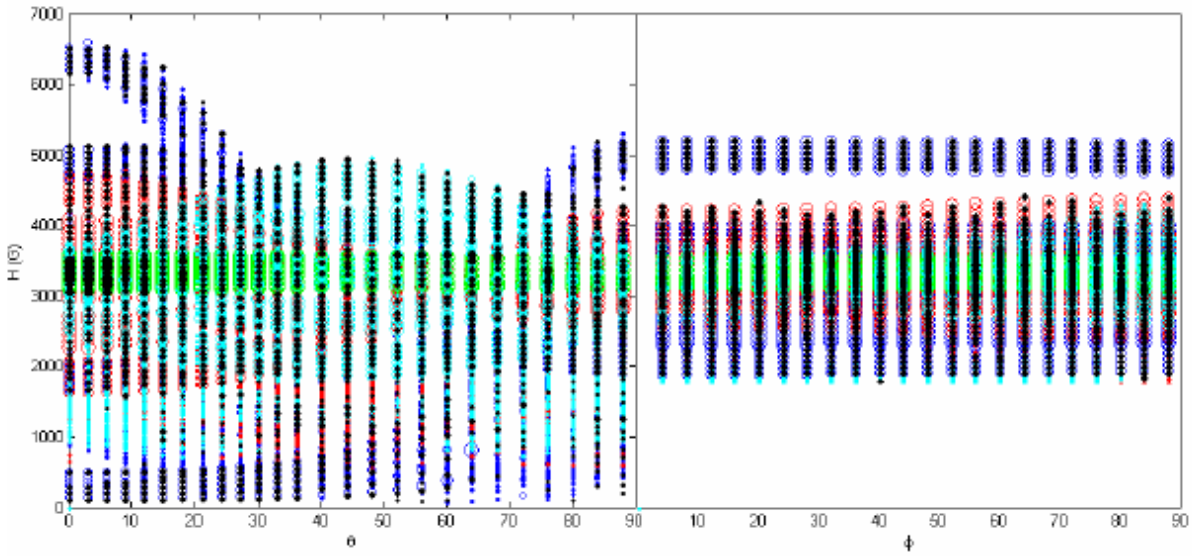
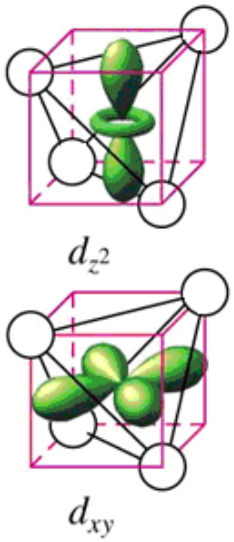


Figure II-17 : Dépendances angulaires théorique dans les plans zx et xy pour NZPO : Mn^{2+}

D'autres résonances présentant les mêmes caractéristiques sont également visibles à proximité des raies de la structure hyperfine principale. Compte tenu de l'environnement local des ions sodium et de la distribution de leur propre axe de distorsion dans la maille élémentaire, ces raies supplémentaires peuvent être interprétées comme résultant d'un certain nombre d'orientations de l'oxygène occupant des polyèdres entourant l'ion Mn^{2+} en substitution à Na^+ dans la matrice hôte (mais aussi, en partie, à des transitions interdites).

Des raies supplémentaires non-modélisées sont également visibles dans le spectre et ont très probablement pour origine des centres paramagnétiques de plus faible symétrie. En l'occurrence, ils seraient liés à la substitution du zinc en raison de l'importance de l'éclatement de la structure fine. Des expériences complémentaires, dans un domaine plus étroit de champs magnétiques appliqués, sont toutefois nécessaires pour une attribution sans ambiguïté de ces raies.

On peut considérer l'ion Mn^{2+} se substituant à l'ion Zn^{2+} dans la matrice hôte $Na_2ZnP_2O_7$, occupent les tétraèdres [ZnO_4]. La représentation des orbitales d_{z^2} et d_{xy} dans la symétrie tétraédrique est donnée figure II-18 selon les directions en symétrie cubique. Pour l'orbitale d_{z^2}, le maximum d'intensité du signal RPE ainsi que l'éclatement des raies de la structure fine seront observés quand le champ magnétique est orienté parallèlement à la direction [001], alors que dans le cas de l'orbitale d_{xy}, le maximum de l'intensité RPE sera observé quand le champ magnétique est parallèle (ou presque) à l'axe cristallin [011]. A partir de l'analyse des spectres RPE mesurés expérimentalement et dépendants de l'angle des lignes de résonance, nous pouvons conclure que l'intensité maximale et l'éclatement des raies de la structure fine ont été observées pour un champ magnétique parallèle à l'axe [001] du monocristal. Il est évident que les sites occupés par les ions Mn^{2+} dans la matrice $Na_2Zn_{1-x}Mn_xP_2O_7$ peuvent être considérée comme tétraédriques, avec des distorsions le long de l'axe cristallin [001], avec des paires (sup. et inf.) d'ions oxygène équivalentes. Le schéma de l'état D des niveaux d'énergie dans le champ cristallin en symétrie octaédrique est donné sur la figure II-19.



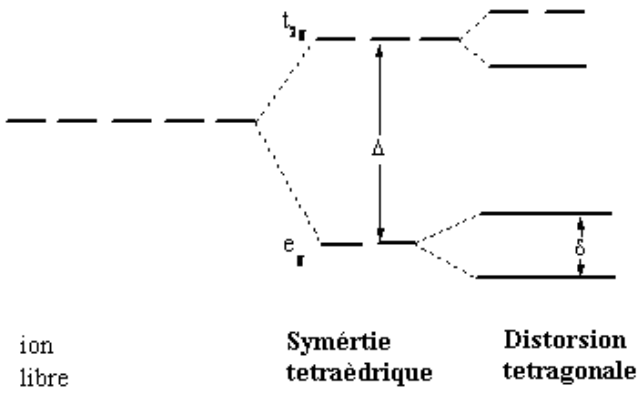


Figure II-18 : Représentation des orbitales d_{z^2} et d_{xy} dans le champ cristallin de symétrie tétraédrique avec l'orientation des axes cubiques

Figure II-19 : Eclatement des niveaux d'énergie de l'état D dans le champ cristallin de symétrie tétraédrique.

La valeur du facteur g obtenue à partir de l'analyse des spectres RPE est égale à 2.002, et correspond à l'état fondamental E_G de l'ion Mn^{2+} (état orbital : d_{z^2}).

Pour des cristaux en poudre, les ions sont orientés au hasard et absorbent sur une gamme de champs magnétiques qui correspond aux valeurs de θ comprises entre 0° et 90°. Pour une orientation aléatoire, la fraction d'ions qui ont l'angle θ dans la gamme $(\theta, \theta + d\theta)$ est : $\frac{1}{2}\sin(\theta)d\theta$

La fonction d'intensité de l'absorption pour la symétrie axiale peut être écrite sous la forme [23,29] :

$$A(H) = \frac{1}{2}\frac{h^2\nu_{\grave{a}}^2}{\beta^2 H^3}(g_{II}^2 - g_{\perp}^2)^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{h^2\nu_0^2}{\beta^2 H^2} - g_{\perp}^2\right)^{-\frac{1}{2}} \qquad (2\text{-}4)$$

On aura g_{II} deux fois plus petit que $g_{\perp}$.

Dans le cas de l'interaction hyperfine, le spectre devient plus complexe, mais pour une orientation spéciale et des caractéristiques spécifiques : pour θ = 90°, l'intensité des raies hyperfines devient infinie (2-5) :

$$H = \frac{h\nu_0}{g_\perp \beta} - \frac{B}{g_\perp \beta} M_I \qquad (2\text{-}5)$$

Et l'expression simplifiée (2-5) :

$$H = \frac{h\nu_0}{g_{II} \beta} - \frac{A}{g_{II} \beta} M_I \qquad (2\text{-}6)$$

On aura ($2M_I+1$) courbes superposées l'une sur l'autre.

Dopage par le cobalt

Les spectres RPE de NZPO: Co^{2+}, enregistrés à différentes températures (30, 50, 120, et 300 K), sont représentés sur la figure II-20. A basse température (T<120 K) deux bandes larges sont observées avec des valeurs de g de 9,275 et 2,27 L'étendue de ces résonnances est due à la structure hyperfine non résolue (l'isotope ^{59}Co a un spin nucléaire I=7/2 avec une abondance naturelle de 100%. Dans le cas où la structure hyperfine est résolue on attend 8 raies hyperfines dans le spectre RPE. Au dessus de ~180 K, le spectre devient isotrope donnant une résonance à température ambiante à g=2,07. Ces résonances correspondent à l'ion Co^{2+} substitué à Zn^{2+} en coordination tétraédrique [30-31]. De plus dans un champ cristallin tétraédrique l'état fondamental $^4A_2$ est éclaté en deux doublets kramers. Dans le cas d'un champ de faible symétrie, la valeur réelle du spin électrique (S=3/2) de l'ion $Co2^+$ doit étre pris en compte pour résoudre l'hamiltonien de spin- (2-7).

$$H = g_{\square}\mu_B H_z S_z + g_\perp \mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) \qquad (2\text{-}7)$$

Ceci est notre cas où l'ion $Co2^+$ substitué à l'ion Zn^{2+} ions dans des sites tetragonaux distordus le long de l'axe c (avec des distances différentes avec les deux paires d'ions O^{2-} dans le tétraèdre).

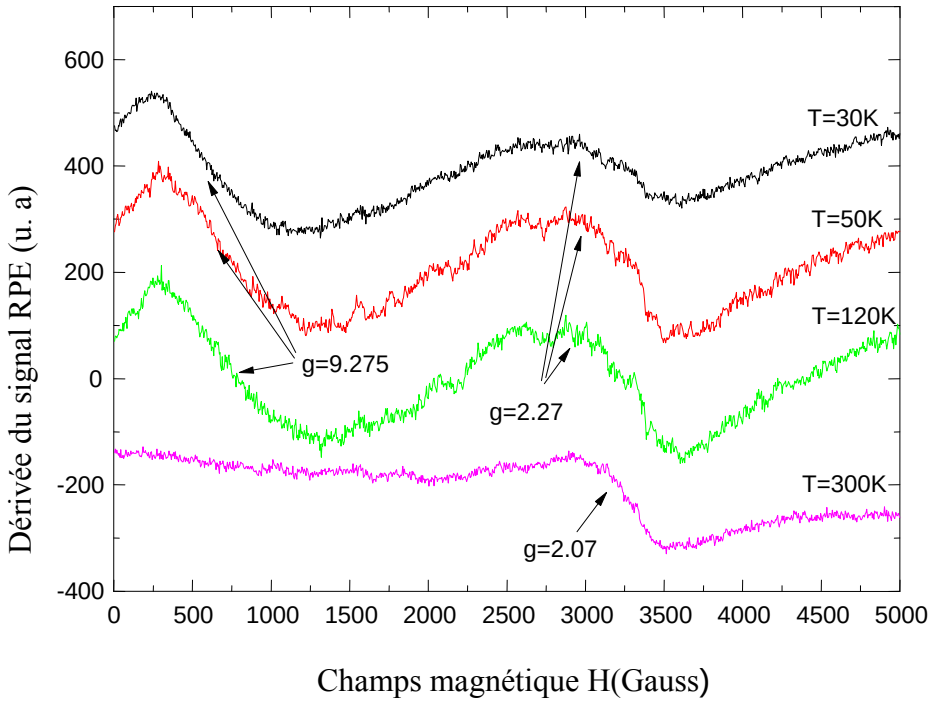


Figure II-20 : Spectres RPE de NZPO: Co^{2+} mesurés à différentes températures

.

<u>Dopage par le nickel</u>

Le spectre RPE de NZPO:Ni monocristal pour diverses orientations de l' échantillon dans le champ magnétique externe (rotation dans le plan ab) à température de l'hélium liquide, est présenté à la figure II-21. L'état fondamental $^3A_2$ de l'ion Ni^{2+} ($3d^8$) dans un champ cristallin de symétrie tétraédrique est éclaté en un singulet et un doublet résultant du spin électronique S=1, caractérisé par un hamiltonien de spin de la forme (2-7) :

:

$$H = g_{\square}\mu_B H_z S_z + g_{\perp}\mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + D(S_z^2 - S(S+1)/3) \qquad (2\text{-}7)$$

Les paramètres d'interaction hyperfine ne sont pas inclus, même ceux de l'isotope ^{61}Ni avec un spin non nul de 3/2. Le faible niveau d'abondance naturel (seulement 1.13%) rend difficile voire même impossible d'identifier l'éclatement des niveaux hyperfins à basse température

L'analyse spectrale de la dépendance angulaire à la fois dans plans xy et zx permet d'identifier deux positions pour Ni^{2+} dans la maille de NZPO: (i) ions Ni^{2+} substitués au Zn^{2+} au sein de tétraèdres non distordues (ii) ions Ni^{2+} substitués au Zn^{2+} au sein de tétraèdres distordues le long de l'axe z avec des distances différentes Ni-O aux deux paires d'ion oxygène au sein du tétraèdre. Pour les deux sites, les valeurs principales du tenseur g se situent dans le domaine 2,25-2,10, typique pour un ion d dans un champ cristallin de symétrie tétraédrique.

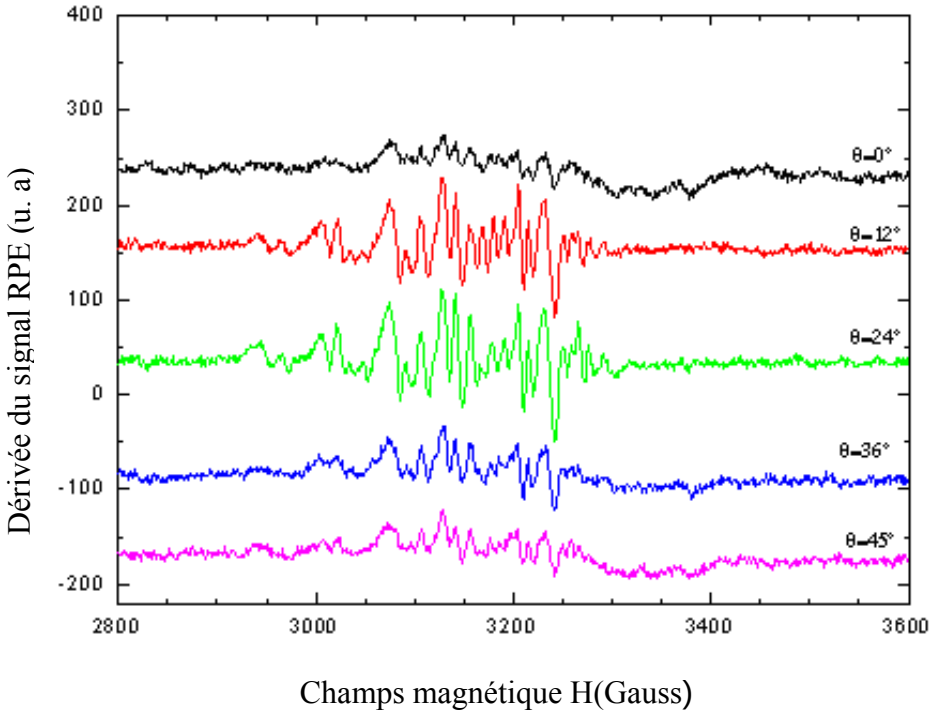


Figure II-21 : Spectre RPE dans le plan ab pour diverses orientations d'un monocristal de NZPO : Ni à 4 K

II.4.8 Propriétés optiques

Définition du coefficient d'absorption :

On définit la densité optique DO(λ), par le rapport entre l'intensité incidente $I_0(\lambda)$ et celle transmise par l'échantillon It(λ)**:**

$$DO = \log \frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)} \qquad (2\text{-}8)$$

D'un autre coté, le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ (cm^{-1}) d'un échantillon d'épaisseur d est défini par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda).e^{-\alpha(\lambda).d} \quad (2\text{-}9)$$

Soit :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d}.DO(\lambda).\ln 10 \quad (2\text{-}10)$$

II.4.8.1 Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des monocristaux sont enregistrés à température ambiante et sont donnés aux figures (II-22a, b, c et d).

a) **<u>Dopage par le cobalt</u>**

L'ion Co^{2+} ($3d^7$) dans le composé NZPO peut occuper le site du Zn en coordinence tétraédrique.

Le spectre d'absorption est représenté sur la figure II-22.

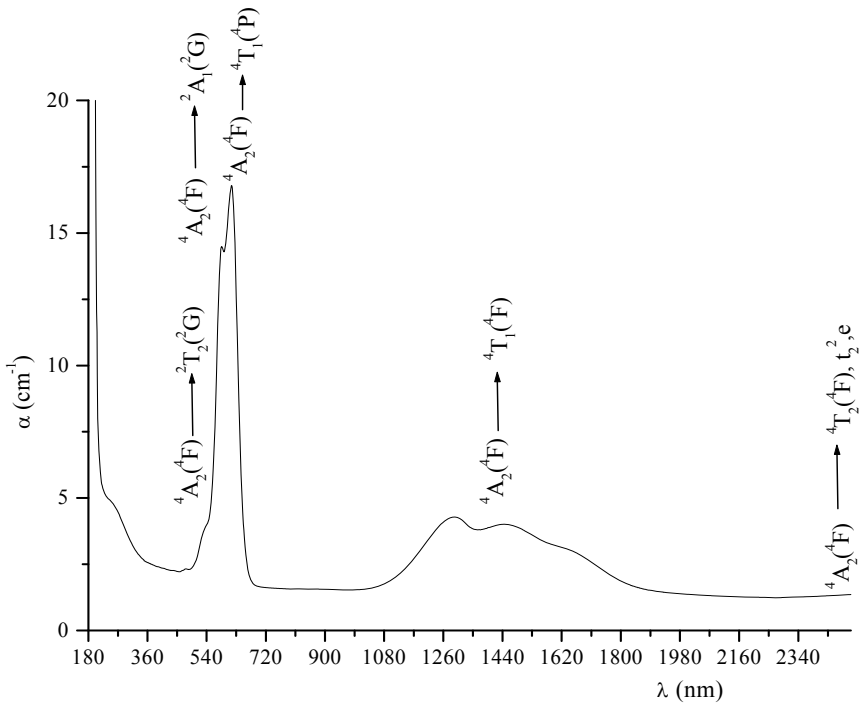


Figure II-22 : Spectre d'absorption du monocristal NZPO : Co^{2+} d'épaisseur 0,137cm, enregistré à température ambiante.

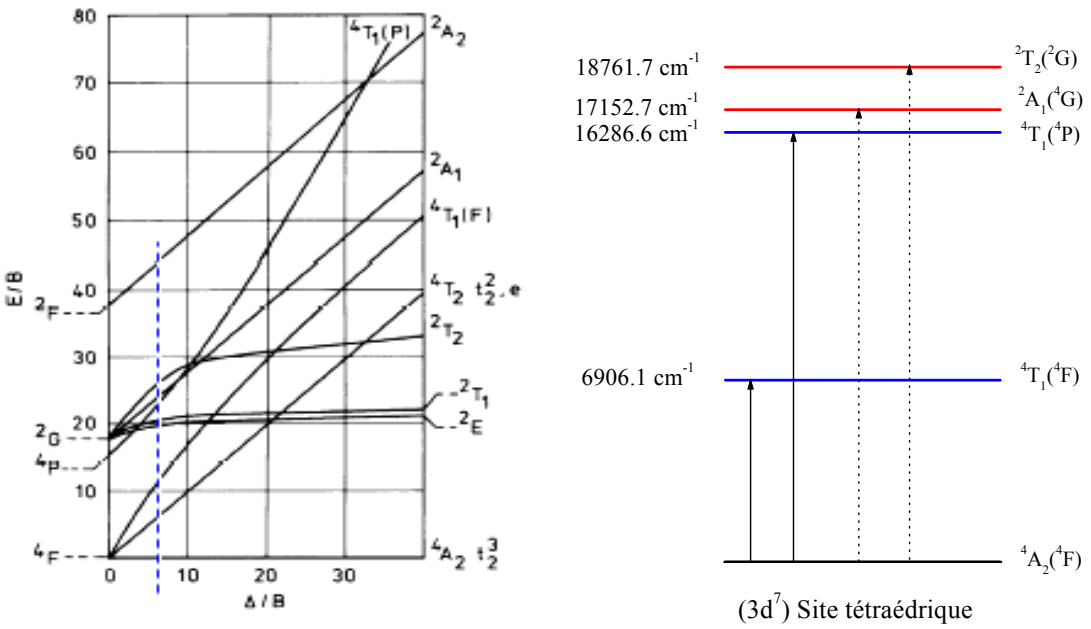


Figure II-23 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion d^7 en symétrie tétraédrique

L'ion cobalt divalent est un ion de configuration d^7. L'éclatement des niveaux est caractérisé en site tétraédrique et en site octaédrique par les diagrammes de Tanabe-Sugano (configuration $3d^7$ et $3d^3$ respectivement) (figure II-23) Le niveau fondamental est $^4A_2(^4F)$. Les transitions autorisées au sens de la multiplicité de spin sont, dans l'ordre croissant d'énergie :

- la transition $^4A_2(^4F)\rightarrow{}^4T_2(^4F)$: située vers 3957 cm^{-1} ($\approx 2{,}53\ \mu m$), on ne l'observe pas dans le spectre d'absorption expérimental.
- Pour $^4A_2(^4F)\rightarrow{}^4T_1(^4F)$: la transition de cette bande d'absorption est située dans le proche infrarouge (IR) le diagramme indique 6906,1 cm^{-1} (1448 nm), on observe une large bande qui s'étale de 1200 à 1800nm.
- $^4A_2(^4F)\rightarrow{}^4T_1(^4P)$: le diagramme indique 16286,6 cm^{-1} (614 nm). Cette dernière est constituée d'une raie fine due aux faibles oscillations [24].

On remarque aussi les faibles valeurs des coefficients d'absorption.

Les transitions $^4A_2(^4F)\rightarrow{}^2A_1(^2G)$ et $^4A_2(^4F)\rightarrow{}^2T_2(^2G)$ interdites par la règle de Laporte (interdiction de transitions d-d), donnent des bandes étroites dans la zone 500-600 nm.

Le spectre d'absorption est corrélé par les expressions de l'énergie donné par Knöx et al [32], qui peuvent être écrites comme suit :

$$^4T_2(^4F) = 10Dq, \tag{2-11}$$

$$^4T_1(^4F) = \frac{1}{2}(15B + 30Dq) - \frac{1}{2}\left[(15B - 10Dq)^2 + 12B.10Dq\right]^{1/2}, \tag{2-12}$$

$$^4T_1(^4P) = \frac{1}{2}(15B + 30D_q) + \frac{1}{2}\left[(15B - 10D_q)^2 + 12B.10D_q\right]^{1/2}. \tag{2-13}$$

Nous pouvons maintenant déterminer les paramètres du champ cristallin Dq et le paramètre de Racah, B et C :

$$B = \frac{1}{510}\left[\left(7(^4T_1(^4F) + {}^4T_1(^4P)\right) \pm \left\{49\left(7(^4T_1(^4F) + {}^4T_1(^4P)\right)^2 + 680\left(^4T_1(^4F) - {}^4T_1(^4P)\right)^2\right\}^{1/2}\right],$$

$$10Dq = \frac{1}{3}\left(^4T_1(^4F) + {}^4T_1(^4P)\right) - 5B. \tag{2-14}$$

Ceci soit par l'utilisation le diagramme de Tanabe-Sugano d^7 (Td) soit par le calcul. La valeur moyenne de B obtenue est B = 759,7 cm^{-1}, correspondant à 78,24 % de la valeur de B pour l'ion libre (971 cm^{-1}) et C=3418,5 cm^{-1}. La valeur du champ cristallin est Dq= 395,7 cm^{-1}. Ces valeurs sont similaires à celles de l'ion Co^{2+} dans la matrice $ZnGa_2O_4$ [33]. Dans le tableau II-9 sont reportées les transitions et leurs attributions depuis le niveau fondamental $^4A_2(^4F)$:

Niveaux excités	Longueur d'onde (nm)	Nombre d'onde (cm^{-1})
$^4T_1(^4F)$	1448	6906,1
$^4T_1(^4P)$	614	16286,6
$^2A_1(^2G)$	583	17152,7
$^2T_2(^2G)$	533	18761,7

Tableau II-9 : Attributions des niveaux excités pour NZPO: Co^{2+}

Les électrons d ou f n'ont plus un caractère purement métallique mais sont, jusqu'à un certain point, délocalisés sur les ligands. Cette délocalisation augmente la séparation moyenne entre les électrons d ou f et réduit B. C. K. Jørgensen a défini le rapport β tel que :

$$\beta = \frac{B \ \ dans \ complexe}{B \ dans \ ion \ libre} \qquad (2\text{-}15)$$

Plus le paramètre néphélauxétique β est grand (proche de 1), plus la liaison métal-ligand est ionique. Plus ce paramètre n'est petit, plus la liaison métal-ligand est covalente.

Le tableau II-10 rassemble les paramètres de Racah B, C, et du champ Dq cristallin dans différents matériaux cristallins :

Cristal	site	Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	Dq/B	Reference
$Na_2ZnP_2O_7$	T_h	395,7	759,7	0,52	Ce travail
$ZnGa_2O_4$	T_h	402	765	0,52	[33]
$MgAl_2O_4$	T_h	400	730	0,55	[34]
$SrLaGa_3O_7$	O_h	475	720	0,66	[35]
$BaLiF_3$	O_h	936	875	1,07	[36]
$Mg_3B_2O_6$	O_h	943,3	821,6	1,15	[37]

Tableau II-10 : Comparaison des paramètres de Racah, et de champ cristallin Dq pour différents composés

On constate que l'ion Co^{2+} dans le composé NZPO se trouve en site tétraédrique en bon accord avec les résultats de la RPE. (paragraphe II.4.7).

b) **<u>Dopage par le nickel</u>**

Le spectre de l'absorption de NZPO : Ni^{2+} enregistré à température ambiante de couleur bleue est donné dans la figure II-24.

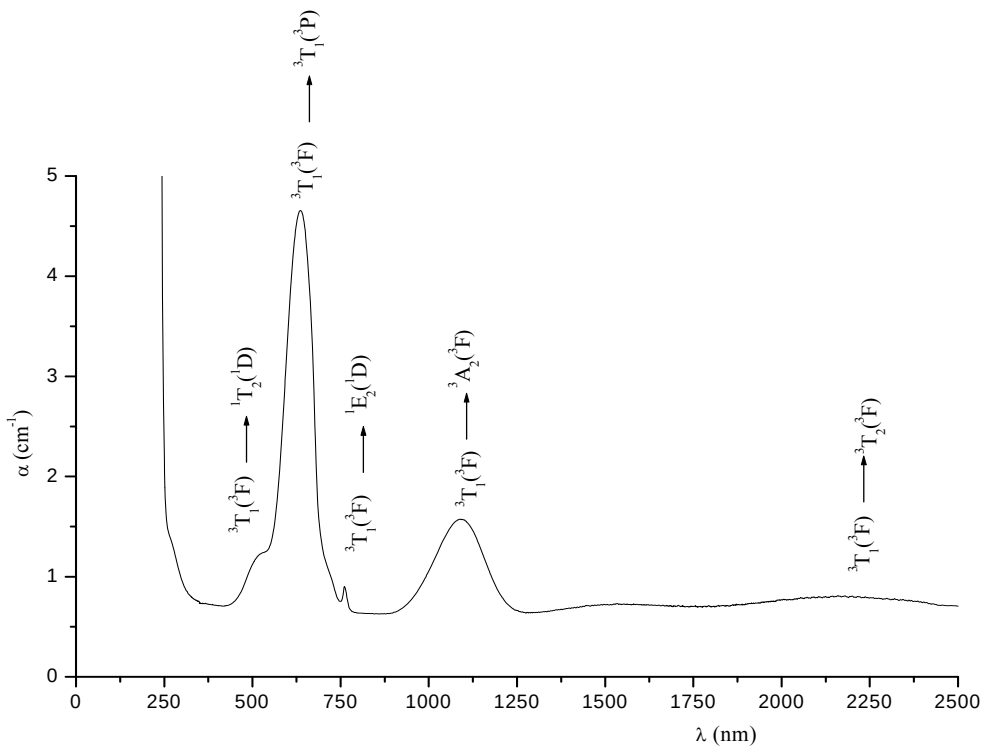


Figure II-24 : Spectre d'absorption du cristal NZPO : Ni^{2+} d'épaisseur 0,129cm, à température ambiante.

Le spectre comprend trois bandes permises situées à : 2350nm, 1090nm et 635nm ainsi que deux bandes interdites à 800nm et 760nm. Elles peuvent être attribuées aux transitions suivantes, permises par la règle de spin selon le diagramme de Tanabe-Sugano pour d^8 en tétraédrique (d^2 en octaédrique) [33] (figure II-24):

$$E(^3T_2) = 2D_q \tag{2-16}$$

$$E(^3A_2) = 12D_q \tag{2-17}$$

Dans ces équations, Dq représente la force du ligand. La séparation énergétique entre les orbitales t_2 (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) et e (d_{x2-y2}, d_{z2}) est de 10Dq. Pour le nickel (II) en coordination octaédrique, l'état fondamental est de symétrie $^3A_2$, et en coordination tétraédrique l'état fondamental est un des deux états $^3T_1$. L'énergie des deux états triplets de symétrie T_1 ne peut être calculée séparément à cause de l'interaction de configuration. Leurs énergies sont déterminées par le déterminant séculaire suivant:

$$\begin{vmatrix} -6D_q - E_{T_2(F)} & 4D_q \\ 4D_q & 15B - E_{T_1(P)} \end{vmatrix} = 0 \qquad (2\text{-}18)$$

Le paramètre de Racah B est une mesure pour la répulsion inter électronique. La différence d'énergie entre les termes ^3F et ^3P pour un ion libre correspond à 15B. Dans un complexe, la valeur de B est plus faible que pour l'ion libre. Le couplage entre les états T_1 est de $4D_q$ et leurs énergies sont :

$$E_{T_2\,5F,P)} = 7.5B - 3D_q \pm \frac{1}{2}\sqrt{225B^2 + 100D_q^{\ 2} + 180D_qB} \qquad (2\text{-}19)$$

Où d'après le diagramme de Tanabe-Sugano pour d^8 en tétraédrique ce que fait en d^2 en octaédrique (figure II-25), on peut attribuer ces bandes aux transitions suivantes, permises par la règle de spin :

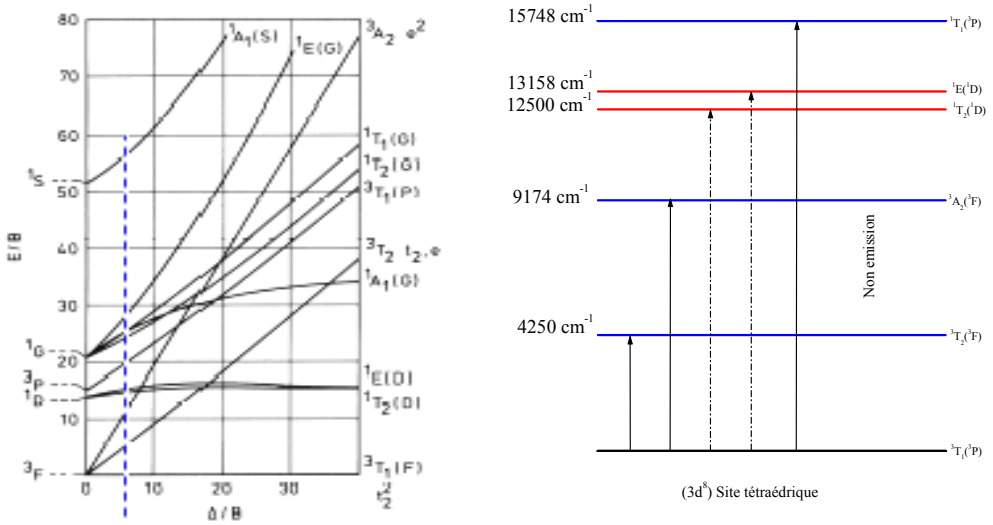


Figure II-25 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion d^2 en symétrie T)

Les bandes d'absorption situées à : 4250 cm^{-1}, 9174 cm^{-1} et 15748 cm^{-1}, 12500 cm^{-1} et 13158 cm^{-1} (figure II-25), peuvent être attribuées aux transitions suivantes, permises par la règle de spin selon le diagramme de Tanabe-Sugano pour d^8 en tétraédrique (d^2 en octaédrique) :

$$^3T_1(^3F) \rightarrow {}^3T_2(^3F),\ {}^3T_1(^3F) \rightarrow {}^3A_2(^3F),\ {}^3T_1(^3F) \rightarrow {}^3T_1(^3P)$$

On peut également noter les faibles valeurs des coefficients d'absorption pour les transitions :
$^3T_1(^3F) \rightarrow {}^1T_2(^1D)$ et $^3T_1(^3F) \rightarrow {}^1E(^1D)$, dues au fait qu'elles sont interdites par la règle de Laporte (transitions d-d).

On peut alors déterminer la valeur moyenne de B= 815 cm^{-1}, correspondant à 79.3 % de la valeur de B de l'ion libre (=1041 cm^{-1}), et C= 3455,6 cm^{-1}. La valeur du champ cristallin est : Dq= 497 cm^{-1}. Ces valeurs sont similaires à celles de l'ion Ni^{2+} dans la matrice $Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}$ [22], en site tétraédrique. Dans le tableau II-11 sont reportées les transitions et leurs attributions issues du niveau fondamental $^3T_1(^3F)$.

Niveaux excités	Longueur d'onde (nm)	Nombre d'onde (cm^{-1})
$^3T_2(^3F)$	2350	4250
$^3A_2(^3F)$	1090	9174
$^1T_2(^1D)$	800	12500
$^1E(^1D)$	760	13158
$^3T_1(^3P)$	635	15748

Tableau II-11 : Attributions des niveaux excités pour NZPO : Ni^{2+}

Le tableau II-12 rassemble à titre de comparaison les paramètres de Racah B, C, et du champ Dq cristallin, de différents matériaux cristallins dopés Ni^{2+} :

Cristal : dopé Ni^{2+}	Groupe	Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	Dq/B	Référence
$MgAl_2O_4$	O_h	1040	865	1,2	[39]
$MgGa_2O_4$	O_h	980	841	1,16	[40]
$LiGa_5O_8$	O_h	977	900	1,08	[41]
$Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}$	O_h	764	935	0,82	[22]
$Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}$	T_h	512	823	0,62	[22]
ZnO	T_h	319	872	0.36	[38]
$Na_2ZnP_2O_7$	T_h	497	815	0,61	Ce travail

Tableau II-12 : Comparaison des paramètres de Racah et de Champ cristallin Dq dans les différents composés

Les paramètres Dq et B sont plus petits pour le Ni^{2+} en site tétraédrique qu'en site octaédrique. Cette diminution de B reflète l'augmentation de la covalence des liaisons lorsqu'on passe de sites hexacoordonnés à des sites tétra- coordonnés. Nous constatons que le nickel divalent se trouve en général en site octaédrique, mais dans le cas présent, il occupe un site tétraédrique.

c) Dopage par le manganèse

Les spectres d'absorption et de transmission de NZPO : Mn^2 sont reportés sur les figures (II-26, 27).

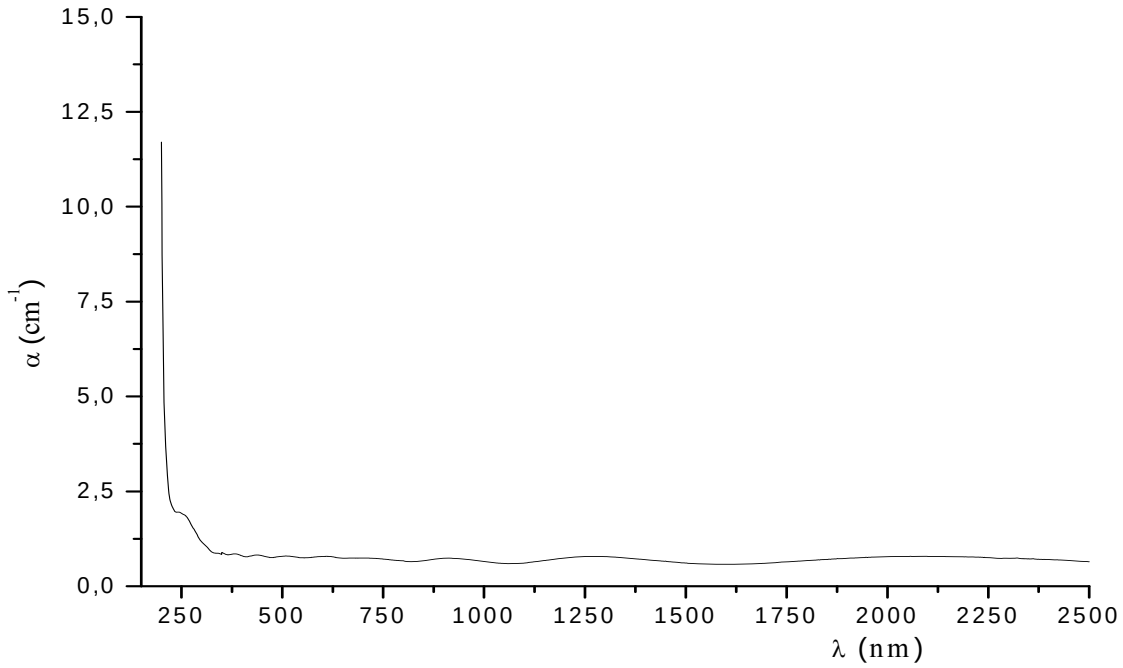


Figure II-26 : Spectre d'absorption du cristal NZPO : Mn^{2+} d'épaisseur 0,162cm, enregistré à température ambiante.

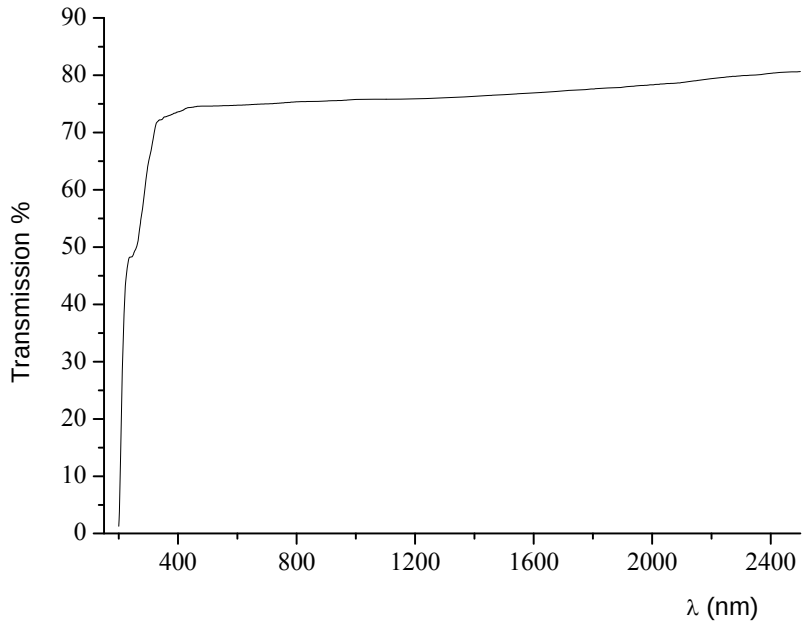


Figure II-27 : Spectre de transmission du cristal NZPO : Mn^{2+} d'épaisseur 0,162cm, enregistré à température ambiante.

On voit que l'absorption est minimale entre 350 nm et 2500 nm, la bande de transfert de charge se situe en dessous de 300 nm.

d) **Dopage par l'europium**

Le spectre d'absorption de NZPO : Eu^{3+} a été enregistré à température ambiante, sur un monocristal poli, d'épaisseur e= 0,188cm (figure II-28).

.

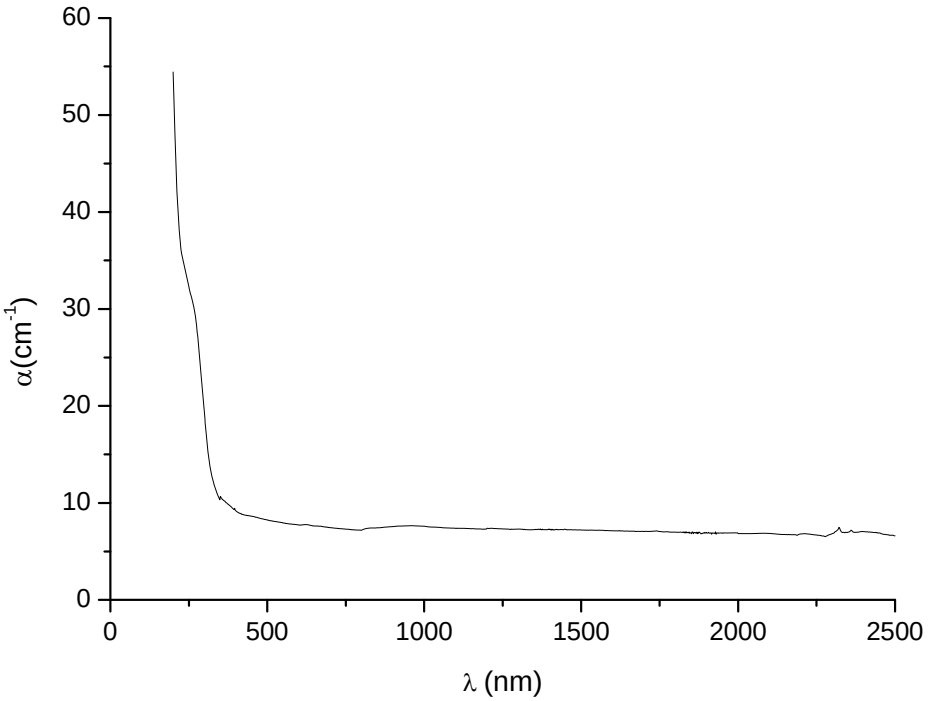


Figure II-28 : Spectre d'absorption du monocristal NZPO : Eu^{3+}

La transmission est maximale à partir de 400 nm jusqu'à 2500 nm (environ 70%). La bande de transfert de charge se situe vers 250cm^{-1}.

II.4.8.2 Excitation et émission

Les mesures de luminescences en excitation et en émission du composé $Na_2ZnP_2O_7$ dopés par : Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, et Eu^{3+} sont enregistrés à température ambiante.

Dopage par *a)* le cobalt *ou b)* le nickel

Si l'ion Ni^{2+} en coordinence octaédrique donne lieu à des bandes d'émission dans le vert, le rouge et l'infrarouge, Ni^{2+} en coordinence tétraédrique ne donne à notre connaissance aucune émission [22]. Ainsi l'excitation à l'aide d'une diode laser dans l'infrarouge ou à l'aide d'une lampe dans le visible ne donne aucune émission à température ambiante. Des essais à basse température se sont également avérés négatifs. Une tentative d'explication peut être reliée à l'extinction thermique. L'étude optique du composé cristallisé NZPO : Co^{2+} ou Ni^{2+} qui ne présente aucune fluorescence à température ambiante. Les ions Co^{2+} et $Ni2^{+}$ sont situés en site tétraédrique en substitution du Zn. Le modèle de courbe de configuration présenté dans la figure II-29 permet d'expliquer non seulement, l'augmentation du décalage de STOKES, mais aussi le phénomène d'extinction thermique observé. Une augmentation de la valeur de Δr est corrélée à une diminution de l'énergie d'activation ΔE. Ceci peut permettre de prévoir une extinction thermique. D'autres phénomènes comme la relaxation multi-phonon, l'absorption de l'état excité, la présence d'impuretés, ou de défauts qui piègent la luminescence peuvent également être invoqués.

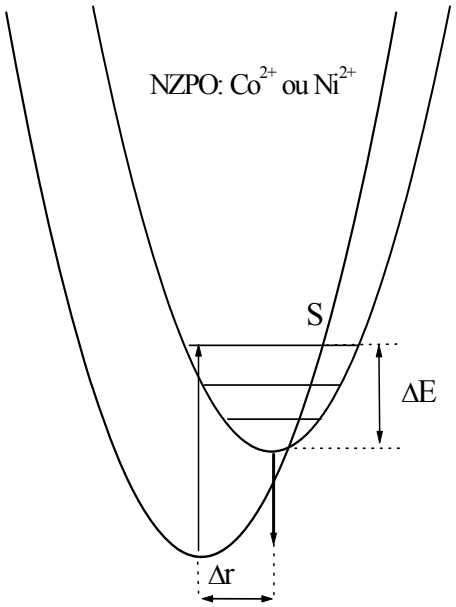


Figure II-29 : Représentation schématique du diagramme de configuration pour les cristaux NZPO : Co^{2+} ou N^{i2+}.

c) **Dopage par le manganèse**

Le spectre d'émission de Mn^{2+} ($3d^5$) consiste en général en une large bande située dans le vert ou le rouge dont la position dépend du champ cristallin de la matrice hôte. Le Mn^{2+} émet dans le vert quand il est en coordinence 4 (CN=4), dans le rouge en coordinence octaédrique (CN=6).

Les niveaux de l'ion libre $Mn2^+$, sont par énergie croissante ^6S, ^4G, ^4P, ^4D and ^4F, etc. Toutefois, les effets du champ cristallin sur les états électroniques de Mn^{2+} ($3d^5$) doivent être considérés en détail quand les Mn^{2+} ions sont introduits comme dopant dans un cristal. Tanabe Sugano et aussi Orgel ont calculé le diagramme d'énergie des niveaux de l'ion Mn^{2+} en champ cristallin tétraédrique (CN=4) ou octaédrique (CN=6) respectivement. Ces niveaux sont $^6A_{1g}$ (^6S), $^4T_{1g}$ (^4G), $^4T_{2g}$ (^4G), ^4E_g–$^4A_{1g}$ (^4G), $^4T_{2g}$ (^4D) and ^4E_g (^4D), etc…. Selon ce diagramme, les transitions ^4E_g–$^4A_{1g}$ (^4G) et ^4E_g (^4D) sont relativement peu influencées par rapport aux autres par le champ cristallin. On peut donc attendre des pics étroits dans le spectre d'absorption ou d'excitation, ceci facilite l'attribution de ces niveaux. Les transitions provenant d'autres niveaux de Mn^{2+} sont plus dépendantes du champ cristallin et apparaissent comme des bandes larges dans le spectre.

Le spectre d'émission des cristaux broyés de NZPO : Mn enregistrés à température ambiante est présenté à la figure II-30 pour une excitation dans le domaine UV-bleue à 417 nm. On observe deux bandes larges une verte dont le maximum se situe à 532 nm et une rouge à 617 nm.

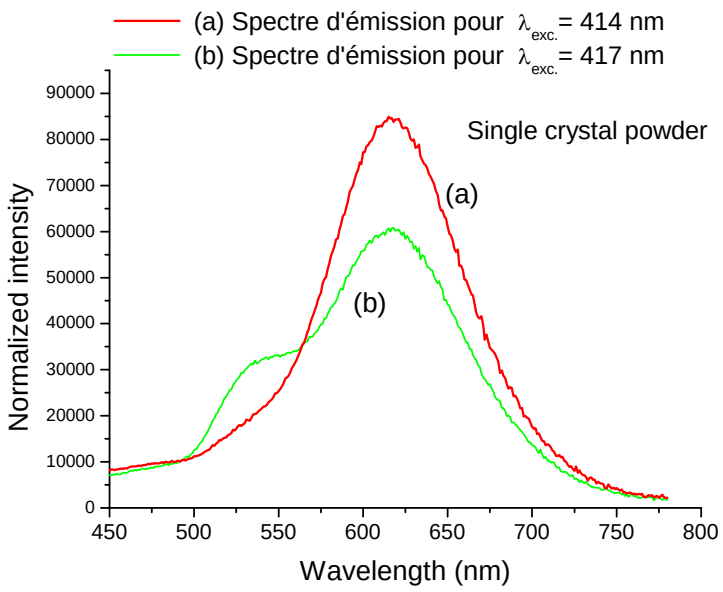


Figure II-30 : Spectres d'émission enregistrés à température ambiante pour le monocristal NZPO : Mn^{2+} 0,4 mol. % en poudre :

a) pour $\lambda_{exc.}$=414 nm

b) pour $\lambda_{exc.}$=417 nm

La figure II-31 présente le spectre d'excitation normalisée de ces deux émissions.

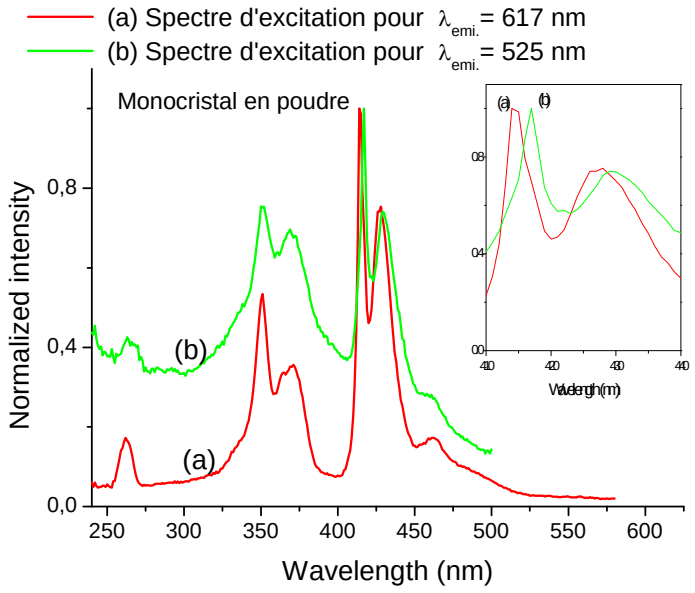


Figure II-31 Spectres d'excitation enregistrés à température ambiante pour le monocristal NZPO : Mn^{2+} 0.4 mol. % en poudre :

a) pour $\lambda_{em.}$=617 nm

b) pour $\lambda_{em.}$=525 nm

On peut noter que ces distributions spectrales sont conformes à celles attendues pour un spectre d'excitation des ions Mn^{2+}. Les pics les plus intenses peuvent être attribués à la transition $^6A_1$ (^6S) → ^4E, $^4A_1$ (^4G) Mn^{2+} de deux sites différents. Un pic pointe à 414 nm l'autre à 417 nm (encart figure II-31). La figure II-30 montre le spectre d'émission correspondant à ces deux excitations. Une excitation sélective n'a pas été possible car il y a du recouvrement entre ces deux bandes. Ces émissions sont faibles car elles sont doublement interdites (de spin et de parité). Il est à remarquer que l'excitation à 414 nm conduit principalement à une émission rouge alors que l'excitation à 417 nm favorise l'émission de vert. On peut en conclure que ces deux émissions proviennent bien de $Mn2^+$ et peuvent être attribués à la transition $^4T_1$ (^4G) → $^6A_1$ (^6S) de deux sites différents (de différentes coordinences).

Ces différences d'émission sont liées à la force du champ cristallin selon la coordinence. L'excitation à 414 nm correspond au champ cristallin le plus élevé donnant une luminescence rouge, l'excitation à 417 nm est associée à un champ cristallin plus faible et donc à une luminescence verte.

Les deux bandes d'émission de Mn^{2+} sont caractéristiques de l'occupation de Mn^{2+} dans différents sites de la matrice NZPO. L'émission verte est associée au $Mn2^+$ en site tétraédrique de Zn^{2+} alors que l'émission rouge est issue des ions Mn^{2+} en site du Na^+ que l'on peut considérer comme un site octaédrique distordu. Le rayon ionique du Mn^{2+} est plus petit que celui de l'ion Na^+, et en conséquence Mn^{2+} peut occuper les sites de coordinence 7 ou 8 de l'ion Na^+ et accommoder un site octaédrique.

Discussion

La configuration électronique d^5 de l'ion libre donne lieu à un seul terme sextet, ^6S, et à plusieurs termes quartets et doublets. Le terme ^6S n'est pas éclaté par le champ des ligands et l'état correspondant dans un champ octaédrique est $^6A_{1g}$, qui est l'état fondamental à champ faible ($\Delta/B < 28$).

Toutes les transitions vers les états quartets sont interdites au sens de la multiplicité de spin et leur intensité est donc très faible : les coefficients d'absorption sont environ 10 fois plus faibles que précédemment ($\varepsilon < 0{,}1$ cm^{-1}). Les transitions vers les états doublets sont encore plus interdites ($\Delta S = 4$) et ne sont pas observées. On dit parfois que ces transitions sont doublement interdites au sens de la multiplicité de spin.

Une propriété importante du diagramme d^5 est que les états $^4A_{1g}$(G), ^4Eg(G), ^4Eg(D) et $^4A_{2g}$(F) ont des énergies indépendantes du champ des ligands. La différence

d'énergie entre ces états est donc indépendante des vibrations du complexe et les bandes du spectre d'excitation associées à ces transitions seront étroites.

Une telle situation permet de mesurer très facilement et précisément la diminution du paramètre de Racah B par rapport à l'ion libre. Les bandes observées sur le spectre ont des énergies de 21645, 23364, 24155 (sous la forme d'un doublet), 26954 et 28490 cm^{-1}. Nous les attribuons aux transitions, vers les états quadruplets, suivantes :

$^4T_{1g}$ (G) ← $^6A^{1g}$: cette bande est située dans visible et est égale à 21645 cm^{-1},

$^4T_{2g}$ (G) ← $^6A_{1g}$: celle-ci est située dans le visible et est égale à 23364 cm^{-1},

$^4A_{1g}$ (G), ^4E_g (G) ← $^6A_{1g}$: celle-ci est située dans le visible et est égale à 24155 cm^{-1},

$^4T_{2g}$ (D) ← $^6A_{1g}$: celle-ci est située dans le plus proche ultraviolet et est égale à 26954 cm^{-1},

^4E_g (D) ← $^6A_{1g}$: celle-ci est située dans le plus proche ultraviolet et est égale à 28490 cm^{-1},

Le diagramme nous indique que l'énergie des états ($^4A_{1g}$(G), ^{4}Eg(G) et ^{4}Eg(D) est constante quelque soit Δ_O/B, ce qui nous permet de calculer B (figure II-32):

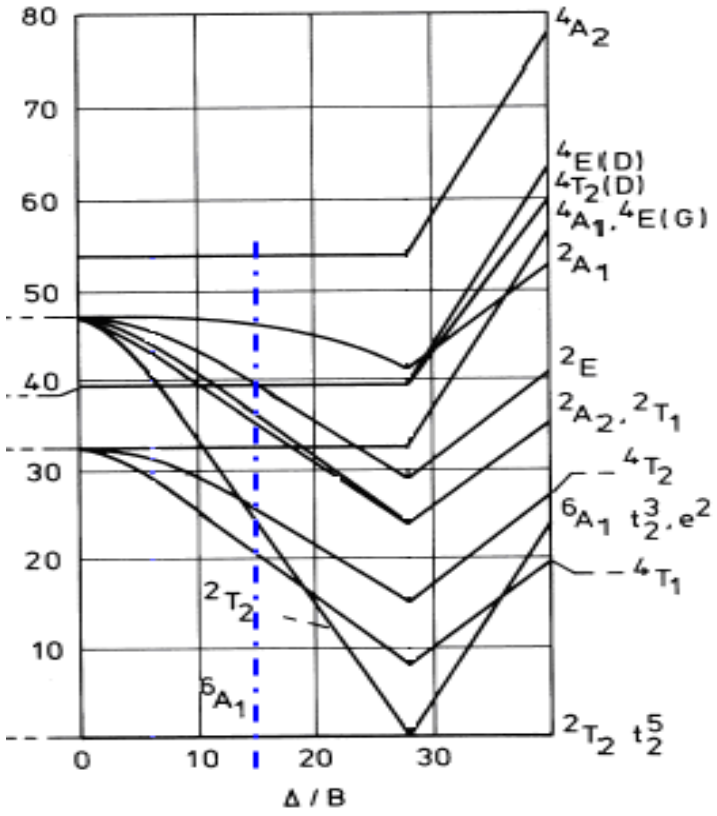


Figure II-32 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion d^5 en symétrie O_h (ou l'ion d^5 en symétrie T)

Le diagramme de Tanabe-Sugano en d^5 (O_h) nous permet de déterminer la valeur moyenne B = 741 cm^{-1} correspondant à 77,19 % de la valeur de B pour l'ion libre (960 cm^{-1}) et C=3295 cm^{-1}. La valeur du champ cristallin Dq=1086,9 cm^{-1} est similaire à celle ci de l'ion Mn^{2+} dans la matrice β-$Zn_3(PO_4)_2$:Mn^{2+} [42]. Dans le tableau II-8c sont reportés les transitions de bandes et les sections d'absorption du niveau fondamental $^6A_1(^6S).t_2^3, e^2$:

Dans le tableau II-13 sont reportés les transitions de bandes ainsi que leurs attributions à partir du niveau fondamental $^6A_1(^6S)\ t^3_2\ ,e^2$:

Niveaux excités	Longueur d'onde λ (nm)	Nombre d'onde ν (cm^{-1})
$^4E(^4D)$	351	28490
$^2T_2(^4D)$	371	26954
$^4A_1,^4E(^4G)$	414	24155
$^4T_2(^4G)$	428	23364
$^4T_1(^4G)$	462	21645

Tableau II-13 : Attributions des niveaux excités pour NZPO : Mn^{2+}

Sous excitation à 414 nm, une seule bande a été observée couvrant la gamme de longueur d'onde de 550 nm à 700 nm. Le spectre d'excitation correspondant à la luminescence a été enregistré pour une longueur d'onde d'émission de 617 nm. Celle-ci correspond à la transition de $^4A_{1g}(^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}(^6S)$ en site octaédrique de coordination (NC=6) [43], ce qui indique le rapport Dq/c=1,46 est supérieur de 1, signature d'un site octaédrique comme décrit dans la littérature.

Etude des durées de vie :

Si le milieu est dilué en ions actifs, il n'y a pas d'interactions entre les ions luminescents. La majorité des ions occupe un site octaédrique, de même environnement. Les autres ions minoritaires sont en site tétraédrique. La courbe de déclin de fluorescence (I_f=f(t)) d'un certain niveau peut être déconvoluée par une somme d'exponentielles [44] :

$$I_f\ (t) = A_m\ exp(-t/\tau_m) + A_i\ exp\ (-t/\tau_i) \qquad (2\text{-}20)$$

Où τ_m est le temps de montée, caractérisant la cinétique de peuplement du niveau émetteur, τ_i est la durée de vie de ce niveau émetteur, A_m est une constante (<0), et A_i est une constante (>0).

Les déclins de luminescence ont été enregistrés à température ambiante, sous excitation pulsée à 417 nm (figure II-33)). Le meilleur ajustement représenté sur la même figure en rouge par la décomposition en deux exponentielles (2-18), est obtenu pour les valeurs : τ_C=2.74 ms et τ_L=11.90 ms. On constate qu'il y a une durée de vie courte, et une autre longue.

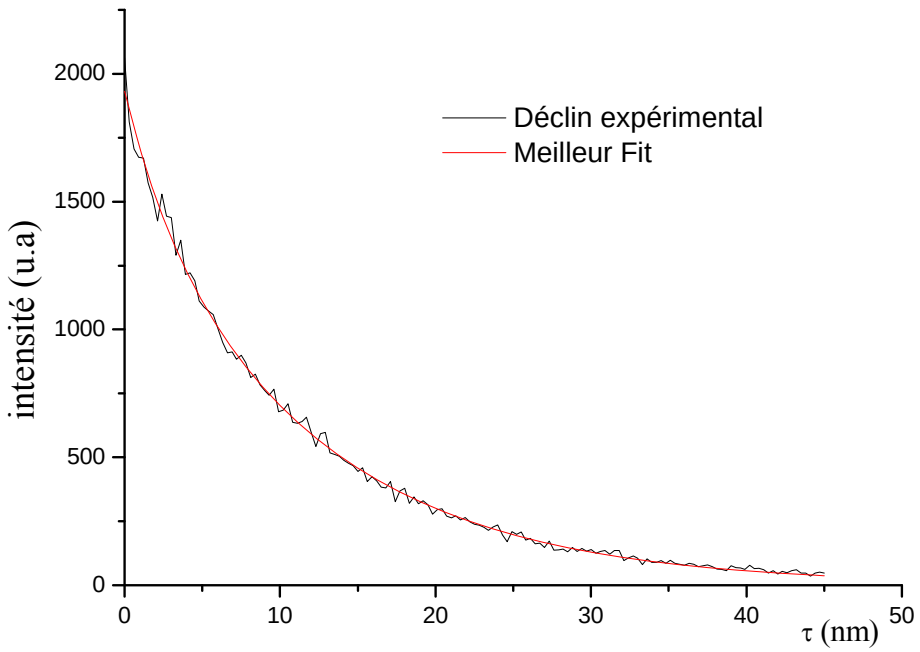


Figure II-33 : Spectre de déclin du cristal NZPO : Mn^{2+}, à température ambiante.

d) <u>Dopage par l'Europium</u>

Les ions lanthanides trivalents $4f^n$ sont tous dans la situation de champ très faible car les électrons 4f sont protégés des effets du potentiel du champ des ligands par les sous-couches $5s^2$ $5p^6$ pleines comme indique le tableau II-14 [44]. Les transitions optiques des ions correspondent à des réorganisations des n électrons dans les sous–couches 4f, elles s'effectuent entre les différents niveaux énergétiques $^{2s+1}L_j$, qui sous l'influence du champ cristallin peuvent éclater en différentes composantes Stark. La symétrie de l'ion terre rare

peut agir sur les probabilités de transition en permettant une levée partielle des interdictions des règles de sélection. Ainsi les transitions dipolaires électriques sont normalement interdites par la règle de parité. En l'absence de centre de symétrie un mélange des orbitales de parité opposée à celle des orbitales 4f permet l'existence de ces transitions.

Les spectres d'émission de l'europium trivalent sont principalement constitués de transitions issues du niveau $^5D_0$ vers le multiplet fondamental ^7Fj. Le terme fondamental ^7F (S = 3, L = 3) est éclaté par le couplage spin-orbite en 7 niveaux spectroscopiques (J = 0-6). Un diagramme d'énergie partiel (Eu^{3+} comporte 119 termes, 295 niveaux et 3003 sous-niveaux) est présenté sur la figure II-34**.**

Terme de L'ion libre		Niveau spectrosc.	Représentations irréductibles en symétrie octaédrique O_h
L	Γ	J	
0	S	0	A_{1g}
1	P	1	T_{1g}
2	D	2	$E_g + T_{2g}$
3	F	3	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$

Tableau II-14 : Effet d'un champ des ligands sur les termes de l'ion libre (champ faible)

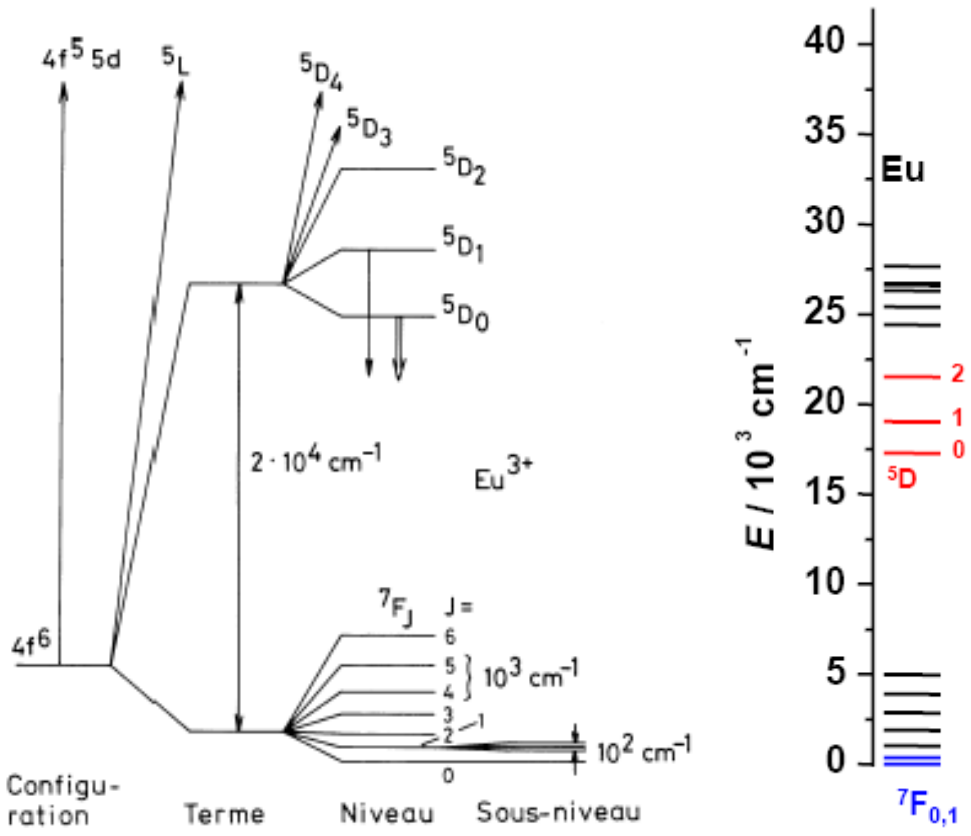


Figure II-34 : Diagramme énergétique partiel pour l'ion europium trivalent

Les spectres d'émission et d'excitation de NZPO : Eu^{3+} sont représentés sur la figure (II-35 et II-36), enregistrés à température ambiante.

Le spectre d'émission pour une excitation à 395 nm présente cinq bandes que l'on peut attribué aux transitions :

- $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ au voisinage de 578 nm de faible amplitude, transition interdite mais observable en raison de mélanges de fonctions d'onde avec des niveaux caractérises par J=2, ou 4. Cette transition renseigne sur la symétrie ponctuelle de l'ion Eu^{3+}. Cette valeur à 578nm est favorable à un site de coordination élevée, 8 dans le cas de Na^+ dans NZPO.

- $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ situé vers 585-600 nm, maxima à 593 nm d'intensité moyenne.

- $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ la plus intense situé entre 600 et 6 30 nm ave un maximum à 612 nm. Cela signifie que l'ion Eu^{3+} occupe un site sans centre d'inversion. Dans le cas contraire, c'est la transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ qui devient prédominante,

- $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ bande de faible intensité qui présente un maximum à 653 nm,

- $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ dans le domaine de longueur d'onde 680 à 710 nm avec un maximum à 700nm.

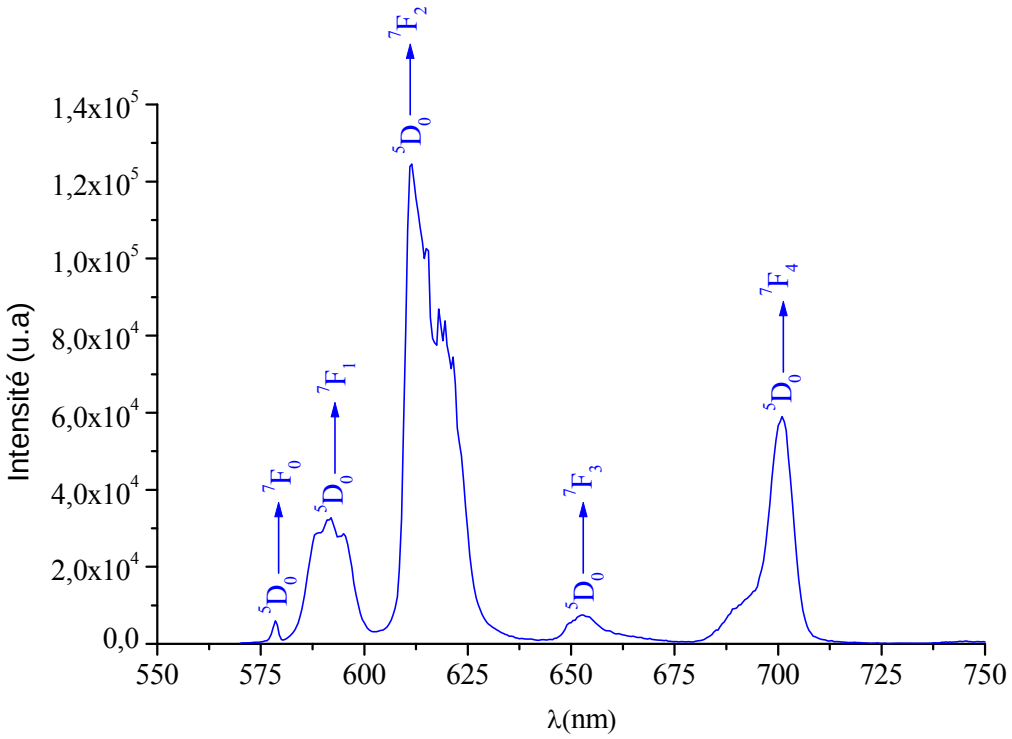


Figure II-35 : Spectre d'émission à du cristal NZPO : Eu^{3+}, à l'air($\lambda_{exc.}$ = 295 nm)

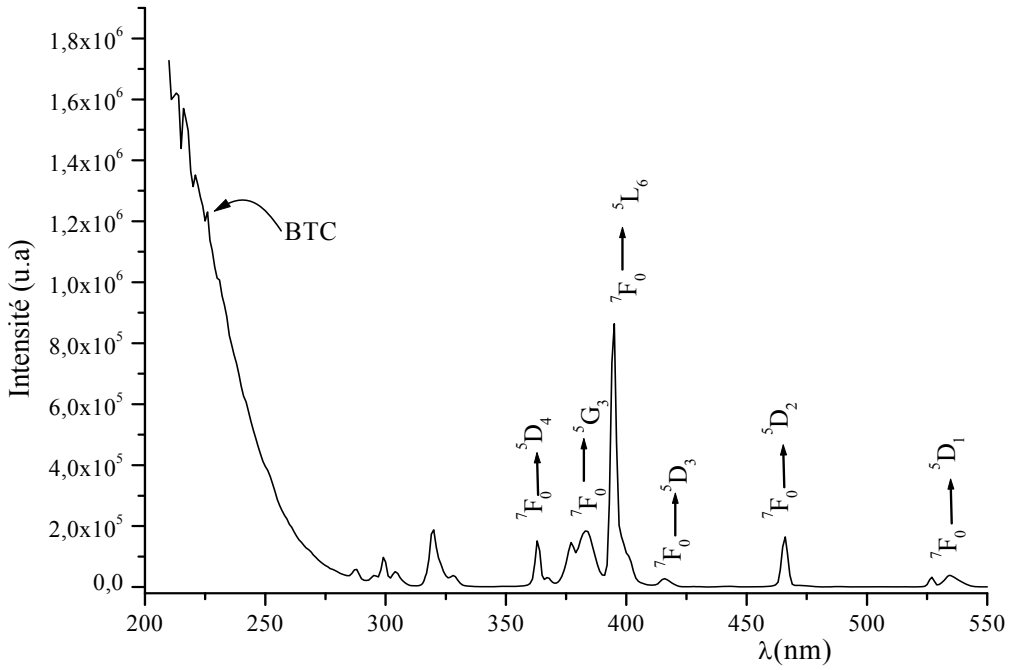


Figure II-36 : Spectre d'excitation du cristal NZPO : Eu^{3+} ($\lambda_{em.}$ = 612 nm)

Les transitions et leurs positions sont données par le tableau II-15, depuis le bas de l'état excité $^5D_0$.

Transition $^5D_0$ ----- ^5F_J	Longueur d'onde λ (nm)	Nombre d'onde ν (cm^{-1})
$^5F_4$	578	17301
$^5F_3$	593	16863
$^5F_2$	612	16340
$^5F_1$	653	15314
$^5F_0$	700	14286

Tableau II-15 : Attributions des transitions pour NZPO : Eu^{3+}.

Le spectre d'excitation de NZPO : Eu^{3+} correspondant au maximum de l'émission (λem = 612 nm), est représenté en détail à la figure II-36.

Il est formé par la bande de transfert de charge (BTC) [45-46] et les raies des transitions 4f-4f de l'ion europium qui s'étend de l'UV au visible. La BTC se situe dans l'ultraviolet vers 220 -230 nm et correspond au transfert d'un électron des orbitales 2p pleines de l'oxygène à une orbitale 4f de l'ion terre rare Eu^{3+}. Cette position à relativement basse longueur d'onde est caractéristique d'une coordinence élevée de Eu^{3+}.

Si l'on se réfère au rayons ionique des différents ions de $Zn^{2+}<Na^{1+}<Eu^{3+}$, et la coordinence préférentielle des ions Ln^{3+} (8 à 12), l'ion Eu^{3+} occupera le site de l'ion sodium Na^{1+}. Cette occupation se traduit par la présence de lacunes sur les sites du sodiurm pour conserver la neutralité électrique ($3Na^+ = Eu^{+3} + 2\square$). Toutefois dan l'état actuel de l'étude, nous ne pouvons conclure sur l'occupation préférentielle de l'un des sites possibles de Na^+ dans la structure de NZPO –GM- (polyèdres de coordinence sept (*Na_3, Na_4, Na_6 et Na_7*) et huit (*Na_1, Na_2, Na_5, et Na_8*) répartis dans l'espace inter-feuillet et partageant des faces ou des arêtes).

II.5 Conclusion

L'élaboration des matériaux monocristallins $Na_2ZnP_2O_7$ dopés avec les ions de transition 3d (Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}), et l'ion terre rare (Eu^{3+}) a été réalisée par la méthode de croissance Czochralski. Des cristaux de plusieurs cm de long et de 1cm de diamètre ont pu être ainsi obtenus. Ils présentent un clivage préférentiel selon (001) et sont transparents et colorés, selon l'ion dopant.

L'étude par absorption optique a permis d'attribuer les divers niveaux de transition dans le cadre de la théorie du champ cristallin, via les paramètres de Racah et la constante du champ cristallin. Ainsi dans le cas des ions Ni^{2+} et Co^{2+}, l'interprétation des spectres d »absorption optique et des spectres RPE a permis de conclure à la présence des ces ions en site tétraédrique en substitution du Zn^{2+} dans NZPO L'étude de la fluorescence des centres Co^{2+} et Ni^{2+} n'a rien révélé aussi bien à température ambiante qu'à basses températures. Par contre, le centre Mn^{2+} donne naissance à une fluorescence relativement intense dans le rouge avec une autre moins intense dans le vert. Ceci est la conséquence de divers sites occupés dans la matrice NZPO. En effet, les mesures RPE laissent entrevoir l'existence d'au moins 2 types de sites qui ont été confirmés par l'étude optique. Le déclin de l'émission de Mn^{2+} mesuré, peut être décomposé en deux exponentielles, une de durée courte : τ_C= 2.74 ms attribuée à l'ion Mn^{2+} en site octaédrique, l'autre plus longue τ_L=11.90 ms pour les ions Mn^{2+} occupant un site tétraédrique.

Dans le cas de Eu^{3+}, l'étude optique a montré que le site occupé correspondait à un site de basse symétrie. L'intensité de la transition dipolaire électronique ($^5D_0 \rightarrow {}^5F_2$) est plus intense que celle de la transition dipolaire magnétique ($^5D_0 \rightarrow {}^5F_1$). Eu^{3+} occupe donc un site du sodium, impliquant la présence de lacunes pour assurer la neutralité électrique.

Références bibliographiques du chapitre II

[1] D.W. Hewak, Curr. Opin. Solid State Ma ter. Sci. 5 (6) (2001) 469–470.

[2] D. Ehrt, J. Non-Cryst. Solids 348 (2004) 22–29.

[3] J.S. Neal, L.A. Boatner, D. Wisniewski, J.O. Ramey, Proc. SPIE 6706 (2007).

[4] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin, 1994..

[5] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, Editors. Topics in Phosphate Chemistry. (1996).

[6] A. Boukhari, A.Moqine and S. Flandrois, J. Solid State Chem. 87 (1990) 251-256.

[7] A. Elmaadi, A. Boukhari and E.M. Holt, J. Chem. Cryst. 25 (9) (1995) 531-536.

[8] A. Elmaadi, A. Boukhari, EM. Hot and S. Flandrois, C. R. Acad. Sci. Paris 318 (II) (1994) 765-770.

[9] F. Erragh, A. Boukhari, F. Abraham and B. Elouadi, J. Solid State Chem. 120 (1995) 23-31.

[10] F. Erragh, A. Boukhari, B. Elouadi and E.M. Holt, J. Crystallogr. Spectr. Research 21 (3) (1991) 321.

[11] A.P. Mokeeva, E. S. Makarov, Geokhimiya 10 (1979) 1541-1544.

[12] J. Majling, S. Palco, F. Hanic and J. Petrovic, Chem. Zvesti. 28 (3) (1974) 294-297.

[13] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel and E. M. Holt, Acta Cryst. C54 (1998) 1373-1376.

[14] I. Belharouak, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, N° 2110, (1999).

[15] M.T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, J. Solid State Chem., 49 (1983) 341-352.

[16] I. Belharouak, P. Gravereau, C. Parent, J.P. Chaminade, E. Lebraud and G. le Flem, J. Solid State Chem. 152 (2000) 466-473.

[17] V.P. Mahadevan Pillai, B. R. Thomas, V.U. Nayer, Kwang-hwa Lii, Spectrochimica Acta Part A 55 (1999) 1809-1817.

[18] V. Vincent, C. Breandon, G. Nihol and J.-R. Gavarri, Eur. J. Solid State Inorg. 34 (6) (1997) 571-587.

[19] N. Khay, A. Ennaciri and M. Harcharros, Vibration. Spectrosc. 27 (2001) 119-126.

[20] M. Férid and K. Harchani-Naifer, Materials Research Bulletin 39 (2004) 2209-2217.

[21] J.F. Dongegan, F.J. Bergin, T.J. Gllunn and G.F. Imbusch, J. Lum. 35 (1986) 57-63.

[22] E. Zannonia, E. Cavallia, A. Toncelli, M. Tonelli and M. Bettinelli, J. Phys. and

Chem. of Sol. 60 (1999) 449-.455.

[23] A. Abragam and B.Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarington Press, Oxford, (1970).

[24] A. Tomita, and al., Journal of Luminescence 109 (2004) 19-24.

[25] D.J. Newman, W. Urban, Advances in Physics 24 (1971) 793.

[26] S.K. Misra, P. Mikolajczak, S.Korczak, J. Chem. Phys. 74 (1981) 922.

[27] J. Rubio, S. Murrieta, G. Aguilar, J. Chem. Phys. 71 (1979) 4112

[28] D.J. Newman, E. Siegel, J. Phys. C: Solid State Phys. 9 (1976) 4285

[29] C.M. Brodbeck, J. of non-crystalline solids 40 (1980) 305-313.

[30] J. M. Baker, L. J. C. Bluckt, B. Cockaynet and W. R. MacEwen, S. J. Phys. C: Soli State Phys. 14 (1981) 399-3956.

[31] L. Beaury, and al., Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 1437-1443.

[32] K. Knox, R.G. Shuman and S. Sugano, Phys. Rev. 130 (1963) 512-516.

[33] X.L. Duan, D.R. Yuan, L.H. Wang, F.P. Yu, X.F. Cheng, Z.Q. Liu and S.S. Yan, J. Crys. Growth 296 (2006) 234-.238.

[34] N.V. Kuleshov, V.P. Mikhailov, V.G. Scherbitsky, P.V. Prokoshin and K .V. Yumashev, J. Lumin. 55 (1993) 265-269.

[35] S.M. Kaczmarek and G. Boulon, Optical Materials 24 (2003) 151-162.

[36] Duarte, Marcos; Martins, Evely; Baldochi, Sonia L.; Morato, Spero P.; Vieira, Nilson D., Jr.; Vieira, Martha M. F. Optics Communications 151 (1998) 366-373.

[37] Wang, H.; Jia, G.; Wang, Y.; You, Z.; Li, Jianfu; Z., Zhaojie; Yang, F.; Wei, Y.; Tu, C., Optical Materials 29(12), (2007), 1635-1639.

[38] K. Ullrich, S. Locmelis, M. Binnewies, K.D. Becker, Phase Transitions 76 (1-2) (2003) 103-116.

[39] Brik, M. G., J. Lumin. 124(1), (2007), 23-27.

[40] T. Suzuki, G.S. Murugan, Y. Ohishi and G.Brik, J. Lumin.113 (2005) 265-270.

[41] Brik, M. G.; Avram, C. N.; Avram, N. M. J. Phys. Chem. Solids 69(10), (2008), 2613.

[42] B. Lei, B. Li, X. Wang and W. Li, J. Lumin. 118 (2006) 173-178.

[43] Pan, Y.; Zhang, Q.; Jiang, Z. Mat. Sci. Eng B: Solid-State Materials for Advanced Technology 133(1-3), (2006), 186-190

[44] C. Kittel, Introduction to solid state physics, I. John Wiley & sons Ed, (1976).

[45] H. Zhang, M. Lue;; Xiu Z.; Wang S. Zhou G., Zhou Y., Wang S., Qiu, Z., Zhang, A.., Mat. Res. Bull. 42 (2007) 1145-1152.

[46] P.A.M. Berdowski, G. Blasse, Chem. Phys. Lett., 107 (3) (1984) 351-354.

CHAPITRE III

LE VERRE DIPHOSPHATE $Na_2ZnP_2O_7$ PUR ET DOPÉ

III.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude des diphosphates désordonnés (état vitreux), en l'occurrence le diphosphate de zinc et de sodium (NZPO), et à certaines de ses propriétés optiques (photoluminescence de verres dopés) [1-4]. Plus précisément, dans ces verres NZPO, nous cherchons à comprendre la structure locale au voisinage des ions actifs (ions luminescents) [5]. Ces verres NZPO sont élaborés par le procédé classique de trempe, à partir de l'état fondu.

Ces études s'inscrivent dans le cadre de la recherche d'une meilleure connaissance de l'environnement des ions actifs (métaux de transition, terres rares) dans les matrices vitreuses et, in fine pour leurs applications, telles que : télécommunication, optique laser...

III.2 Elaboration des verres

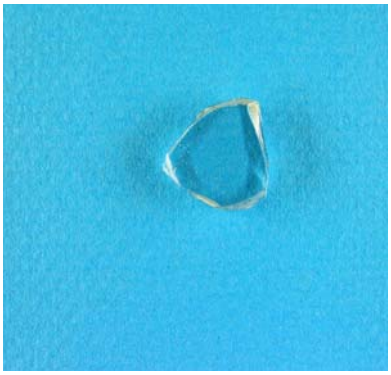
Les verres de diphosphates sont traditionnellement obtenus en chauffant, jusqu'à la température de fusion, divers constituants. Après un palier d'affinage de quelques heures à haute température, le mélange liquide est coulé dans un moule. Le verre obtenu est ensuite recuit à une température proche de la température de transition vitreuse Tg afin de minimiser les contraintes mécaniques dues à la trempe. La qualité du verre dépendra de la pureté finale, en majeure partie, des éléments utilisés pour former le polycristal. Il est donc important de choisir des produits chimiques de haute pureté.

Ainsi des verres de composition $Na_2ZnP_2O_7$ contenant diverses concentrations de dopants ont pu être obtenus. Le tableau III-1 résume leurs caractéristiques chromatiques.

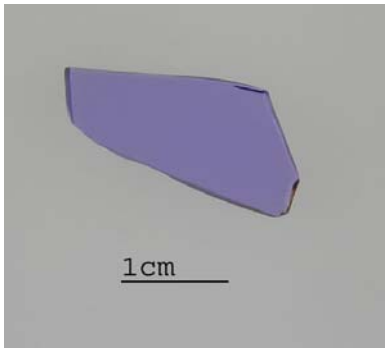
Verre	Dopant (x en mol. %)	Atmosphère	Couleur
NZPO : Co^{2+}	1	Air	Bleu
NZPO : Ni^{2+}	1	Air	Jaune
NZPO : Mn^{2+}	1, 2, 5	Air	rose
NZPO : Eu^{3+}	1, 2	Air	incolore

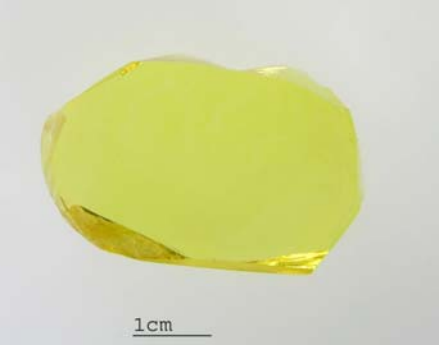
Tableau III-1 : Caractéristiques des verres obtenus.

Les photographies suivantes montrent des échantillons de verre taillés et polis **(**figure III-1), pour subir les diverses caractérisations qui vont suivre.

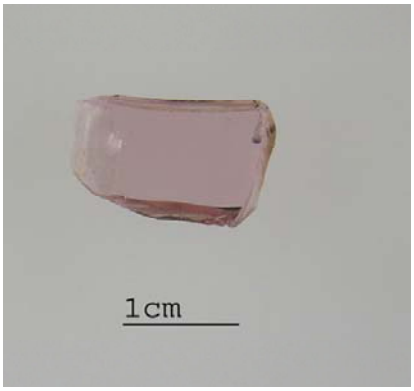


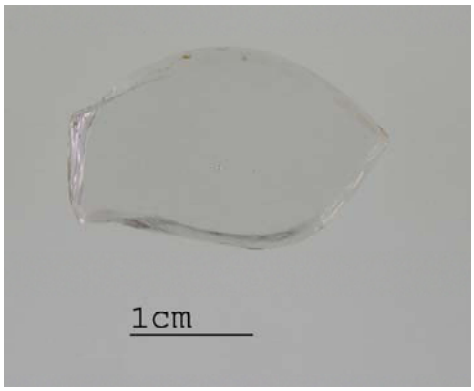
a) NZPO: pur (non dopé) , incolore





b) NZPO: Co^{2+} bleu, e=1,49mm **c) NZPO: Ni^{2+} jaune, e=2,25mm**





c) NZPO: Mn^{2+} rose, e=3,15mm **d) NZPO:Eu^{3+} incolore, e=2,26mm**

Figure III-1 : Photographies des verres NZPO

a) NZPO : pur, dopé par b) Co^{2+}, c) Ni^{2+}, d) Mn^{2+}, e) Eu^{3+}

Les concentrations des ions Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, et Eu^{3+} dans les verres, mesurées par analyse ICP, correspondent aux concentrations initiales (1%molaire).

III.2.1 Mesures thermiques

Les échantillons sont chauffés jusqu'à 550°C avec une vitesse de 10°C/min, à l'air. Les courbes de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) caractéristiques des verres étudiés sont présentées sur la figure III-2a, b, c, et d). Le point d'inflexion correspond à la température de transition vitreuse T_g, température à partir de laquelle les atomes commencent à bouger dans le verre. Le pic exothermique est représentatif de la cristallisation des composants du verre car, en cristallisant, le système se stabilise libérant de l'énergie. Le pic endothermique caractérisant la fusion de la phase cristallisée est donné aux références [6-7].

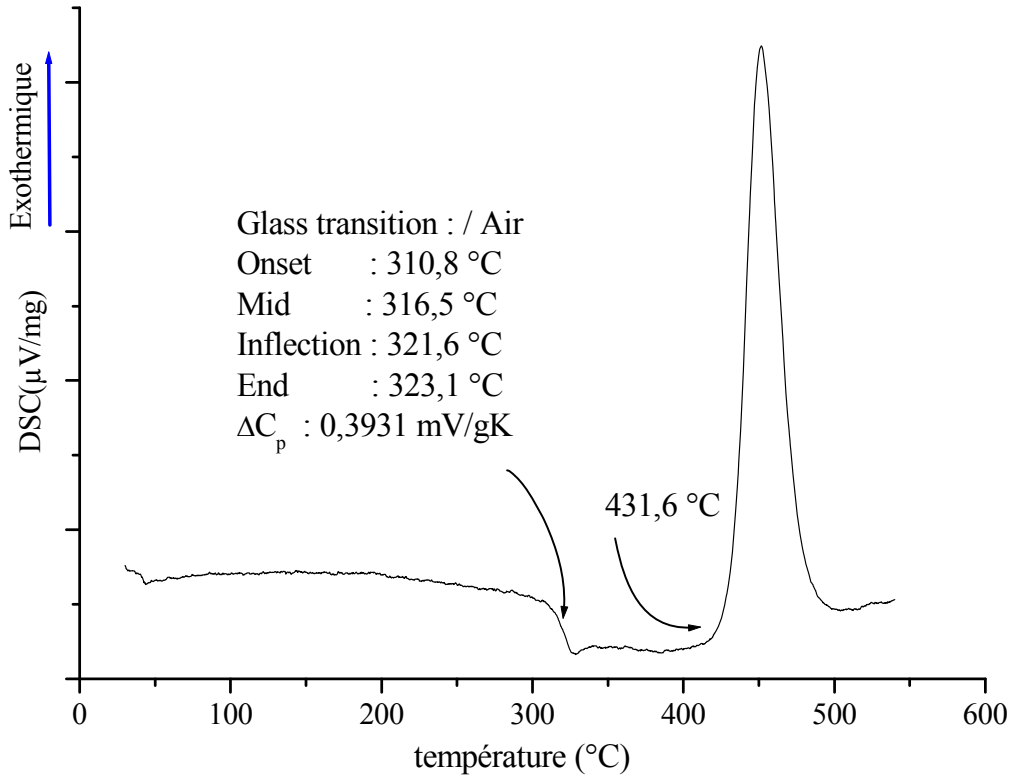


Figure III-2a : DSC d'un verre NZPO: Co^{2+} 1 mol.%

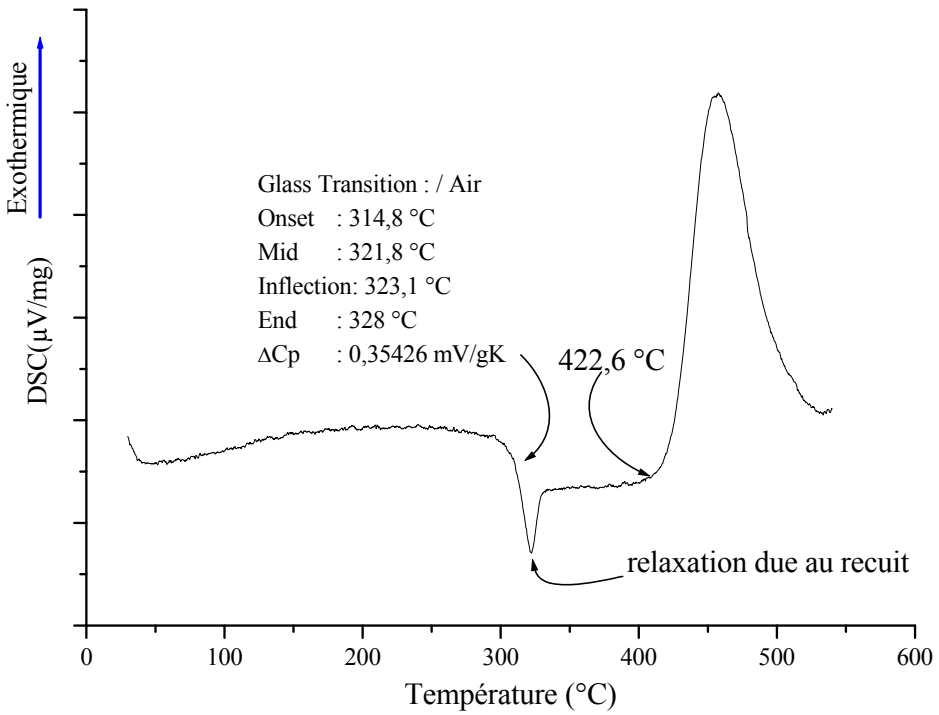


Figure III-2b : DSC d'un verre NZPO : Ni^{+2} 1mol.%

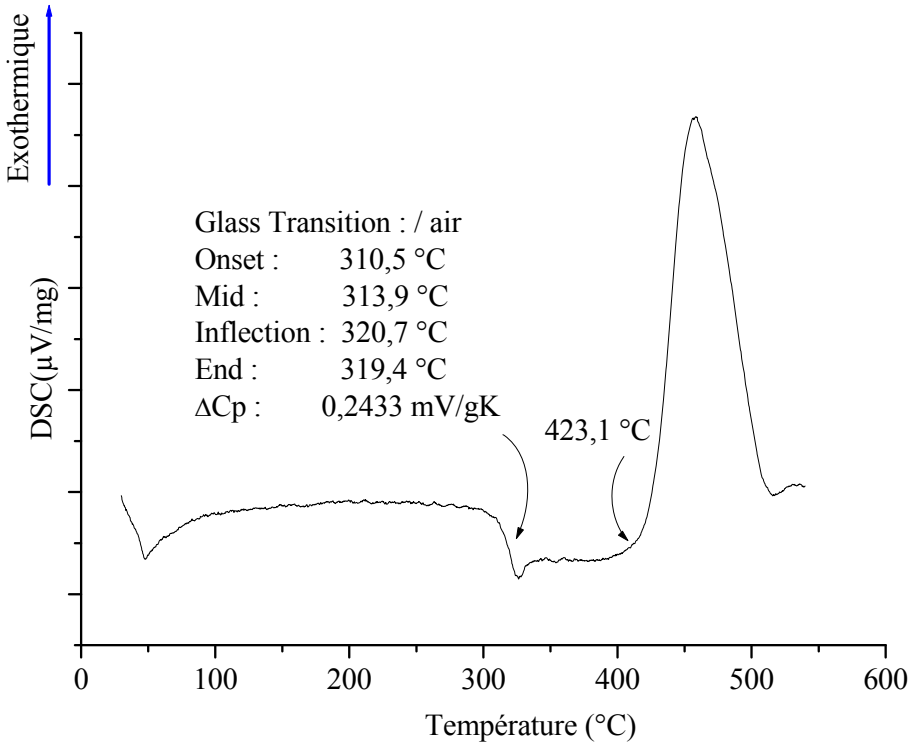


Figure III-2c : DSC d'un verre NZPO : Mn^{+2} 1 mol.%

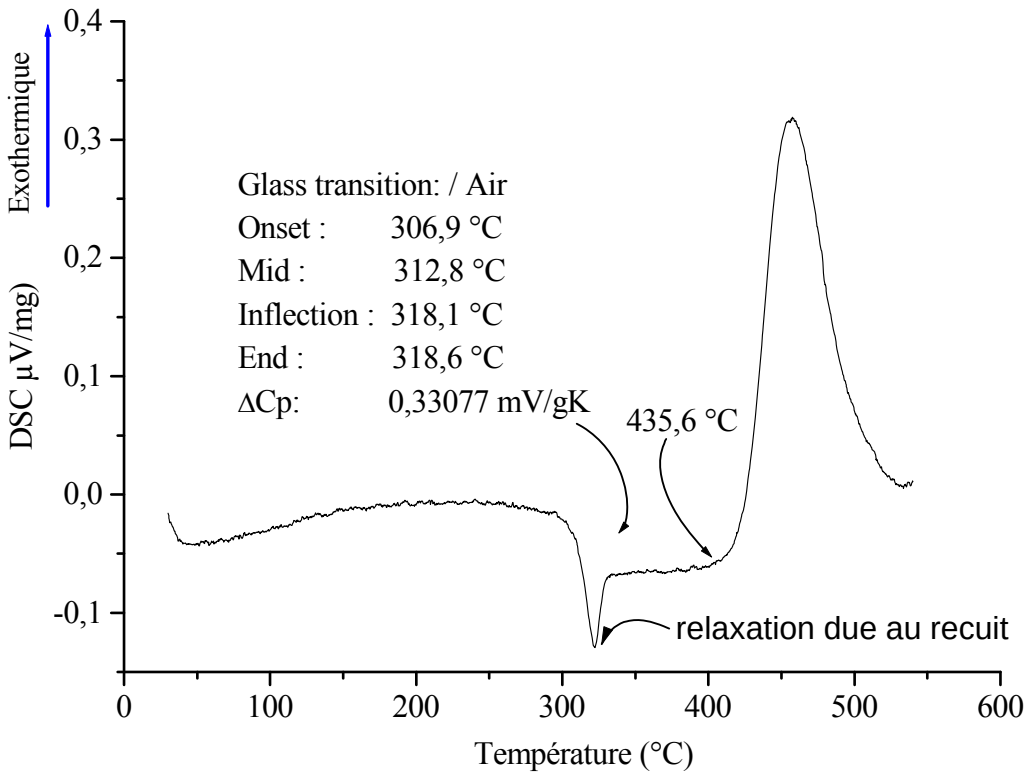


Figure III-2d : DSC d'un verre NZPO : Eu^{+3} 1 mol.%

Les températures caractéristiques, déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC), sont regroupés dans le tableau III-2 :

Echantillon			Tg (°C)	Tc (°C)	ρ (±0,3g/cm^3)
$Na_2ZnP_2O_7$	pur		315,3	430,3	3,16
	Dopé 1 mol.%	$Co2^+$	316,5	431,6	3,12
		Ni^{2+}	321,8	422,6	3,12
		Mn^{2+}	307,3	423,1	3,12
		Eu^{3+}	312,8	435,6	3,11

Tableau III-2 : Températures de transitions vitreuses, température de cristallisation et densités des verres étudiés.

On constate une légère variation (minime) de la densité à T_g, quelque soit le dopant.

III.2.2 Mesures des densités

La masse volumique du verre est une donnée physique importante et nécessaire pour calculer diverses propriétés des matériaux, notamment le module d'Young. La masses volumique a été mesurée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède subie part l'échantillon immergés dans l'orthophtalate de diethyle ($C_6H_4(COOC_2H_5)_2$ pur 99% [8]. Cette opération consiste à peser l'échantillon à l'air (m_{air}) puis dans ODE (m_{ODE}). La masse volumique de l'échantillon est calculée selon l' équation (3-1) :

$$\rho = \left(\frac{m_{ais}}{m_{air} - m_{ODE}} \right) . \rho_{ODE} \qquad (3\text{-}1)$$

Avec ρ_{ODE} : masse volumique de l'Orthophtalate de diethyle ($C_6H_4(COOC_2H_5)_2$.

Les valeurs des densités ont été obtenues par détermination de la poussée hydrostatique que subissent les échantillons immergés dans l'orthophtalate de diéthyle [9]. Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau III-2. On peut constater essentiellement que lorsque la concentration de dopage est faible la densité reste presque constante.

III.3 Caractérisations physico-chimiques du verre

La composition de tout phosphate peut s'écrire sous la forme : $a.P_2O_5 + \sum_i b_i M_m O_n$

Le rapport : $R = \frac{\sum_i b_i}{a}$ caractérise le type du phosphate étudié [10].

R=2 correspond aux diphosphates groupement $[P_2O_7]$ isolés.

III.3.1 Analyse par diffraction X

Cette technique a été systématiquement utilisée d'une part pour contrôler les produits de départ, d'autre part pour vérifier la nature vitreuse des échantillons élaborés.

Le DRX montre que le verre est un amorphe (figure III-3).

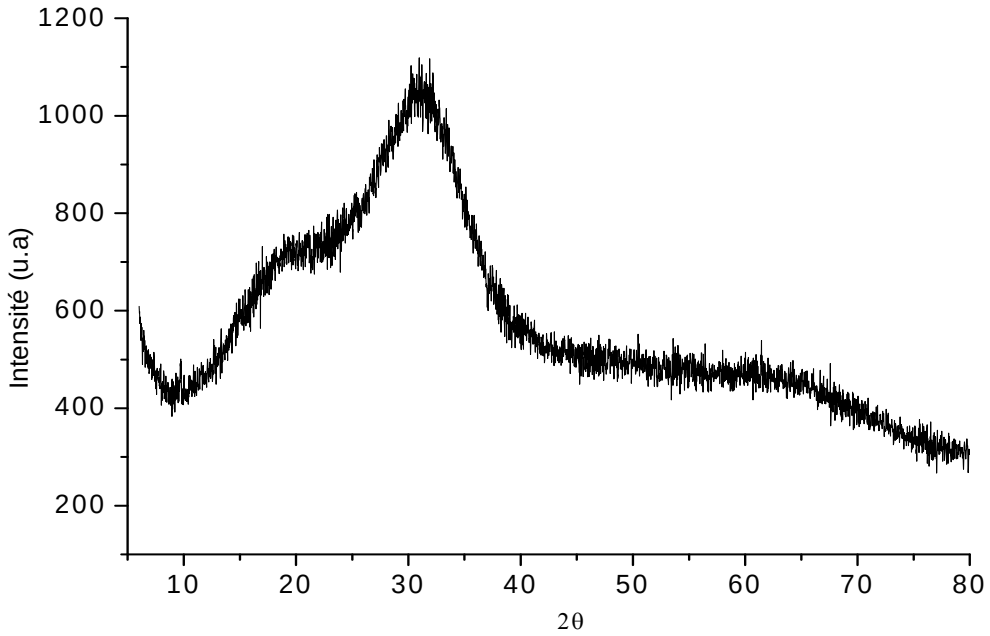


Figure III-3 : Diagramme de diffraction X d'un verre

III.3.2 Spectroscopie de vibration Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge, est une technique expérimentale très largement utilisée. Elle constitue en quelque sorte l'empreinte digitale du composé que l'on souhaite étudier. La position des bandes d'absorption permet de réunir d'importants renseignements sur la structure de la molécule ou des motifs élémentaires si on se place dans l'état solide. En effet chaque type de liaison absorbe dans une région bien définie, caractéristique du spectre. Cette technique est, de plus, très intéressante car elle permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectable par diffraction des rayons X. Ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques.

Les deux principaux modes de vibrations que l'on trouve, dans une molécule ou motif, et qui peuvent donner lieu à l'absorption sont les suivantes:

- vibrations de valence (stretching),
- vibrations de déformation (bending).

Ces modes et leurs localisations sont en corrélation directe avec les caractérisations cristallographiques des composés. En effet, le nombre de bandes liées à un mode donné est en rapport étroit avec la symétrie ponctuelle de la molécule, du motif ou de l'ion étudié. Seules les vibrations entraînant une modification du moment dipolaire seront actives en IR.

Des études relatives à la spectroscopie infrarouge sont données au chapitre précédent (II.4.2.2 Spectroscopie de vibration IR).

Les spectres IR sont représenté par les figures (III-4,*, a, b, c, et d)

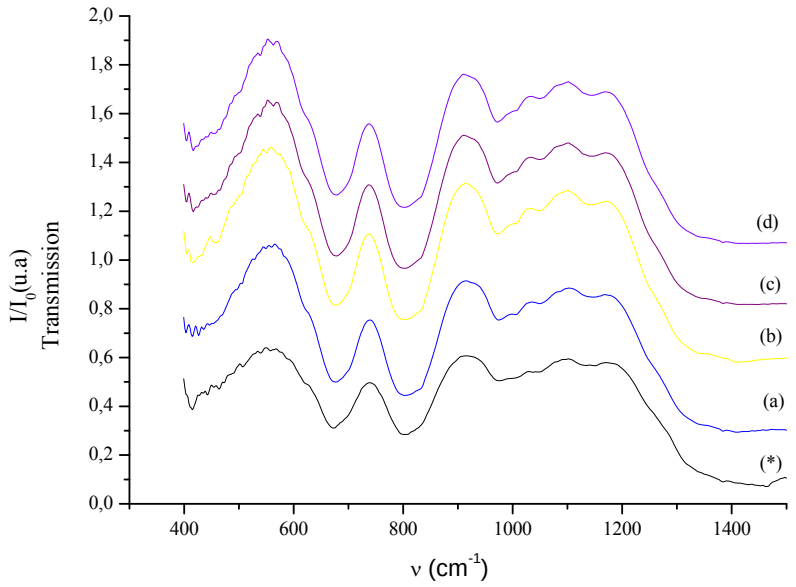


Figure III-4: Spectres infrarouge de verre NZPO pur et dopés

(*): NZPO pure (non dopé)

(a): NZPO dopé par 1 mol.% de Co^{2+}

(b): NZPO dopé par 1 mol.% de Ni^{2+}

(c): NZPO dopé par 1 mol.% de Mn^{2+}

(d): NZPO dopé par 1 mol.% de Eu^{3+}

Ce dénombrement s'accorde bien avec l'expérience sachant que les composantes ν_s(POP) sont situées vers 745 cm^{-1}, les composantes ν_{as}(POP) vers 978-802 cm^{-1}, les composantes $\nu_s(PO_3)$ vers 1045 cm^{-1}, et les composantes $\nu_{as}(PO_3)$ vers 677 cm^{-1}.

La conclusion est donc que les forces de couplages vibrationnels inter-diphosphates sont très faibles et négligeables et surtout dans les verres.

III.3.3 Spectroscopie de vibration Raman

L'étude par la spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge. En effet, elle fait intervenir les modifications de la polarisation électronique induite par les entités moléculaires qui, sous l'effet d'une irradiation, provoquent une émission présentant un caractère vibrationnel.

La comparaison des résultats obtenus en infrarouge et en Raman permet de confirmer la symétrie locale d'une entité dans un réseau solide. Notamment, on sait que, dans le cas

d'un site centrosymetrique, les vibrations actives en Raman sont inactives en infrarouge et vice versa. Les échantillons étudiés en spectroscopie Raman sont représentés en figure (III-5,*, a, b, et c), pour la matrice $Na_2ZnP_2O_7$.

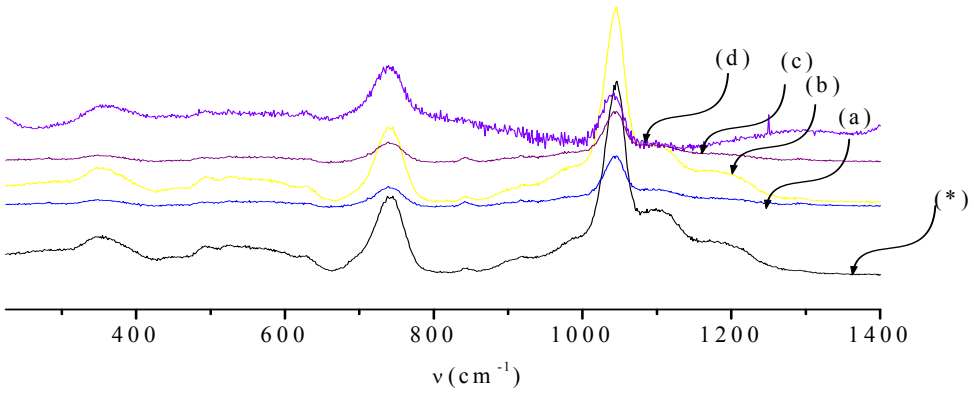


Figure III-5 : Spectres de Raman de verres NZPO put dopés

(*): NZPO pure (non dopé)
(a): NZPO dopé par 1 mol.% de Co^{2+}
(b): NZPO dopé par 1 mol.% de Ni^{2+}
(c): NZPO dopé par 1 mol.% de Mn^{2+}
(d): NZPO dopé par 1 mol.% de Eu^{3+}

Ce dénombrement s'accorde bien avec l'expérience sachant que les composantes ν_s(POP) sont situées vers 745 cm^{-1}, les composantes ν_{as}(POP) vers 845 cm^{-1}, les composantes $\nu_s(PO_3)$ vers 1046 cm^{-1}, les composantes $\delta_{as}(PO_3)$ vers 550 cm^{-1} et les modes externes vers 355 cm^{-1}. Les attributions des vibrations sont données par le tableau III-3 :

Modes de vibrations (cm^{-1}) de verres $Na_2ZnP_2O_7$:								
pur		*Dopé $Co2^+$ (1 mol. %)*		*Dopé Ni^{2+} (1 mol. %)*		*Dopé Mn^{2+} (1 mol. %)*		*Attributions*
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
1151		1147		1144		1142		$\nu_{as}(PO_3)$
1045		1049		1051		1049		$\nu_s(PO_3)$
	1046		1046		1045		1046	$\nu_s(PO_3)$
978		973		974		972		$\nu_{as}(POP)$
	843		845		843			$\nu_{as}(POP)$
802		802		802		802		$\nu_{as}(POP)$
	745		740		745		745	$\nu_s(POP)$
673		677		677		677		$\delta_{as}(PO_3)$
	545		552		540			$\delta_{as}(PO_3)$
414		414		415		417		Déformation : γ POP
	354		347		350		355	Modes externes

Tableau III-3 : Fréquences et attributions des vibrations relevées sur les spectres Raman et infrarouge de NZPO : pur et dopés

On constate que, comparées aux diphosphates cristallisés, les verres présentent des vibrations d'élongation et de déformation très larges. Cette étude confirme l'existence de groupements $(P_2O_7)^{4-}$ dans la structure du verre. Toutes les bandes caractéristiques des vibrations de déformation et d'élongation des ponts POP et des groupements terminaux PO_3 sont présentes dans le verre de NZPO.

III.4 Propriétés optiques

III.4.1 Absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante, par transmission à travers des lames vitreuses parallèles et soigneusement polies (voir la figure III-6a, b, c, et d).

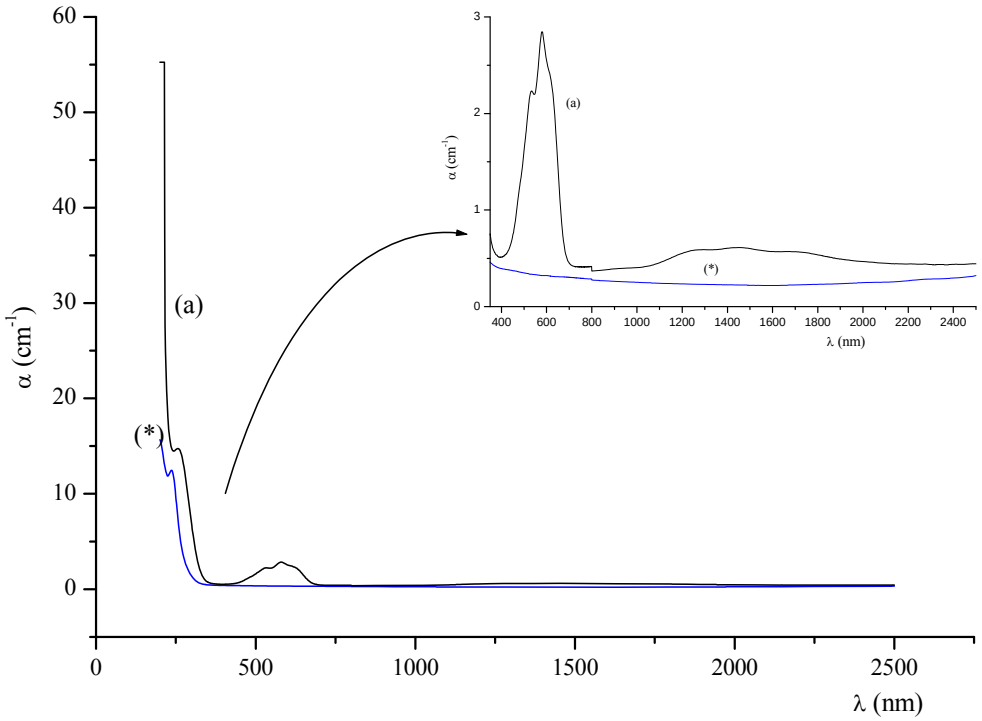


Figure III-6a: Spectres d'absorption des verres:
(*) NZPO (pur), (a) NZPO (dopé par Co^{2+} 1 mol. %)

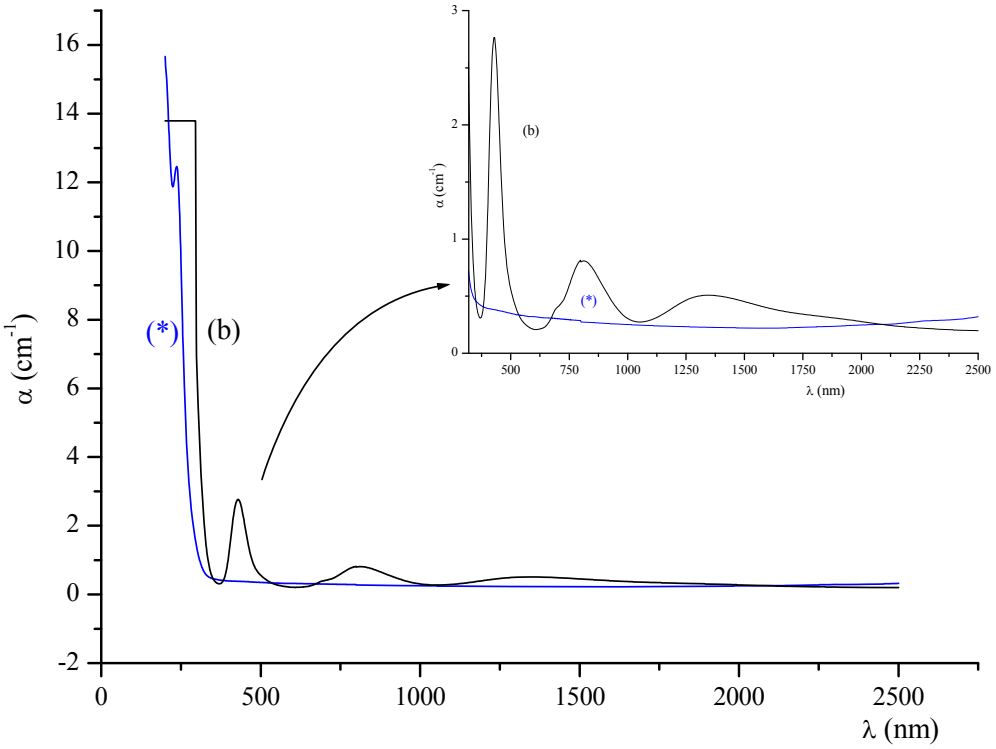


Figure III-6b: Spectres d'absorption des verres:
(*) NZPO (pur), et (b) NZPO (dopé par Ni^{2+} 1 mol. %)

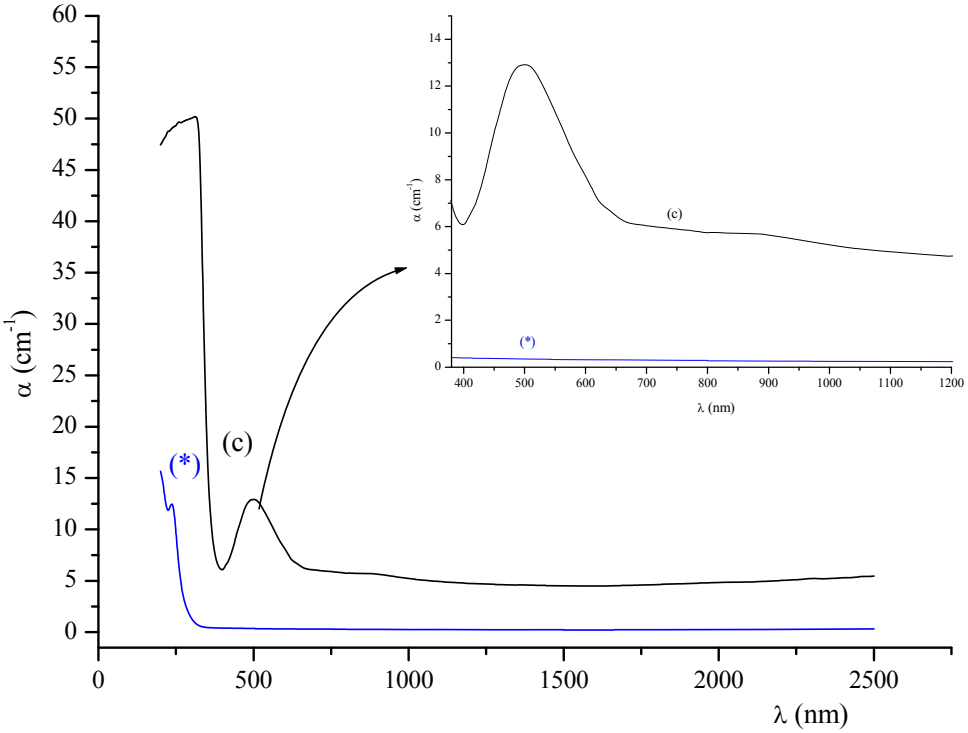


Figure III-6c: Spectres d'absorption des verres:(*) NZPO (pur), (c) NZPO (dopé par Mn^{2+} 1 mol. %)

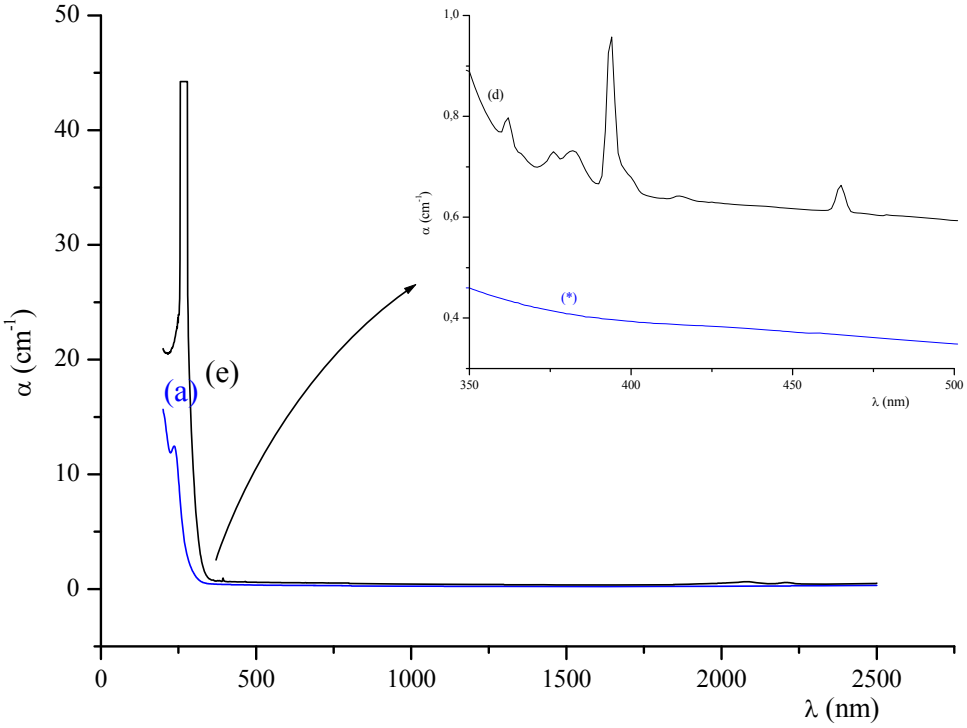


Figure III-6d: Spectres d'absorption des verres:
(*) NZPO (pur), et (d) NZPO (dopé par Eu^{3+} 1 mol. %)

a) <u>Dopage par le cobalt</u> :

On note que l'introduction du cobalt (couleur bleue [11]), conduit à l'apparition de deux bandes d'absorption à 1436nm, 624nm et deux bandes à 535 nm, 582nm. Elles peuvent être attribuées aux bandes de transition électronique de l'ion Co^{2+}. Le cobalt^{+2} ($3d^7$) se trouve soit en site tétraédrique ou octaédrique. L'attribution des bandes est effectuée selon le diagramme Tanabé et Sugano (figure III-7a), on détermine ainsi les paramètres du champ cristallin Dq=409 cm^{-1} et les paramètres de Racah B=786 cm^{-1}, et C=3535 cm^{-1}

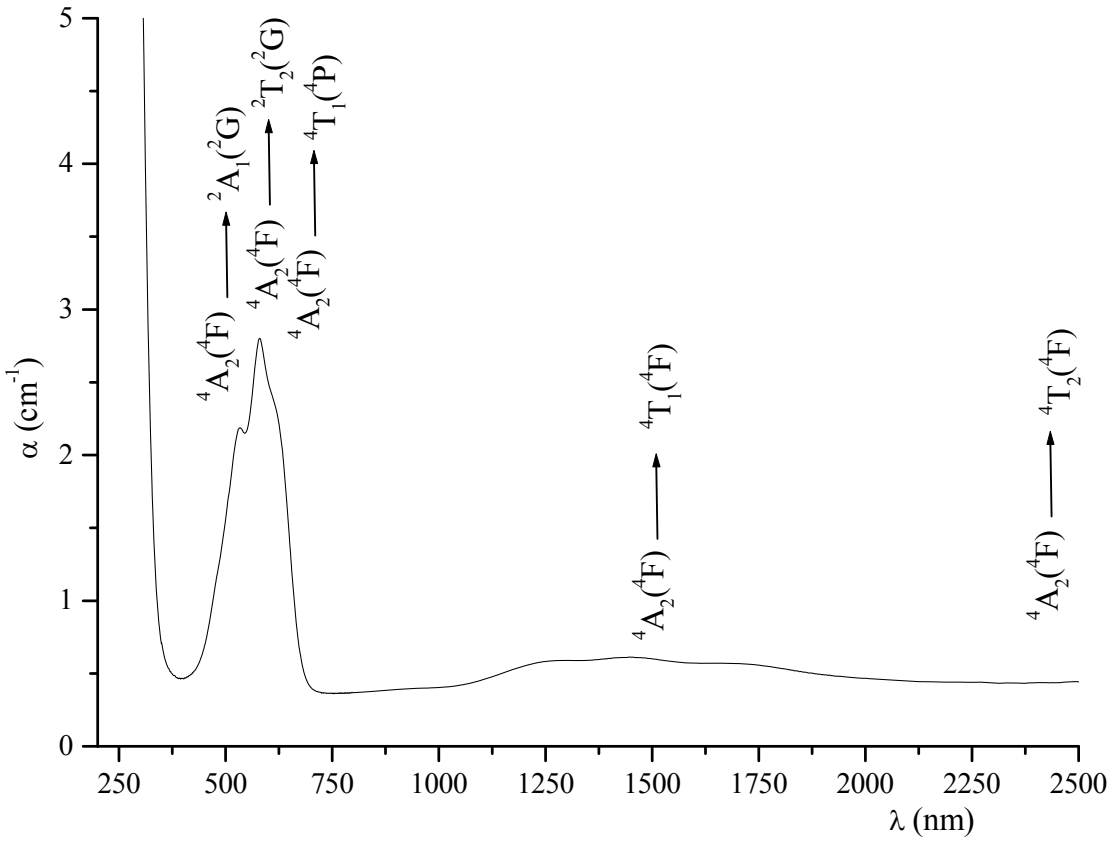


Figure III-7a : Spectre d'absorption de NZPO: Co^{2+} avec attributions des transitions

Ce spectre présente de grandes similitudes avec celui de la phase cristallisée NZPO: Co^{2+} **(**Figure II-22, Chap. II). On note un élargissement des bandes provenant du désordre structural inhérent à la phase vitreuse. Les niveaux d'énergie sont donnés dans le tableau III-4a. à partir du niveau fondamental $^4A_2(^4F)$. L'ion Co^{2+}, dans le verre comme dans le cristal NZPO, occupe un site de coordinence 4.

Niveaux excités	Longueur d'onde λ (nm)	Nombre d'onde ν (cm^{-1})
$^4T_1(^4F)$	1436	6963,8
$^4T_1(^4P)$	624	16025.6
$^2A_1(^2G)$	582	17182.1
$^2T_1(^2G)$	535	18691.6

Tableau III-4a : Niveaux d'énergie et attributions

On constate que le cobalt a deux bandes permises, $^4T_1(^4F)$, et $^4T_1(^4P)$ et deux bandes interdites $^2T_1(^2G)$, $^2A_1(^2G)$ [12].

b) ***Dopage par le nickel :***

On note un changement de couleur quand on passe du cristal (couleur bleue) au verre (couleur jaune). Cette modification manifeste vraisemblablement un changement de coordination de l'ion Ni^{2+}. Du cristal vers le verre, le nickel (II) passe d'une coordination tétraédrique à octaédrique.

L'introduction du Nickel, se traduit par l'apparition d'au moins quatre bandes d'absorption à 1342nm, 812nm, 429nm et une bande très faible à 704 nm (figure III-7b). Elles peuvent être attribuées aux bandes de transition électronique de l'ion Ni^{2+}. La symétrie des états électroniques est donnée par la théorie des groupes [13-14]. L'ion Ni^{2+} ($3d^8$) se trouve en site octaédrique. L'attribution des bandes, selon le diagramme Tanabé et Sugano, permet de déterminer les paramètres du champ cristallin : Dq=732,6 cm^{-1}, ainsi que les paramètres de Racah : B=908 cm^{-1} et C=4280 cm^{-1}.

La comparaison des spectres d'absorption de ZNPO : Ni^{2+} verre et cristal (Figures II-24, chap.II et III-7b), illustre leurs différences.

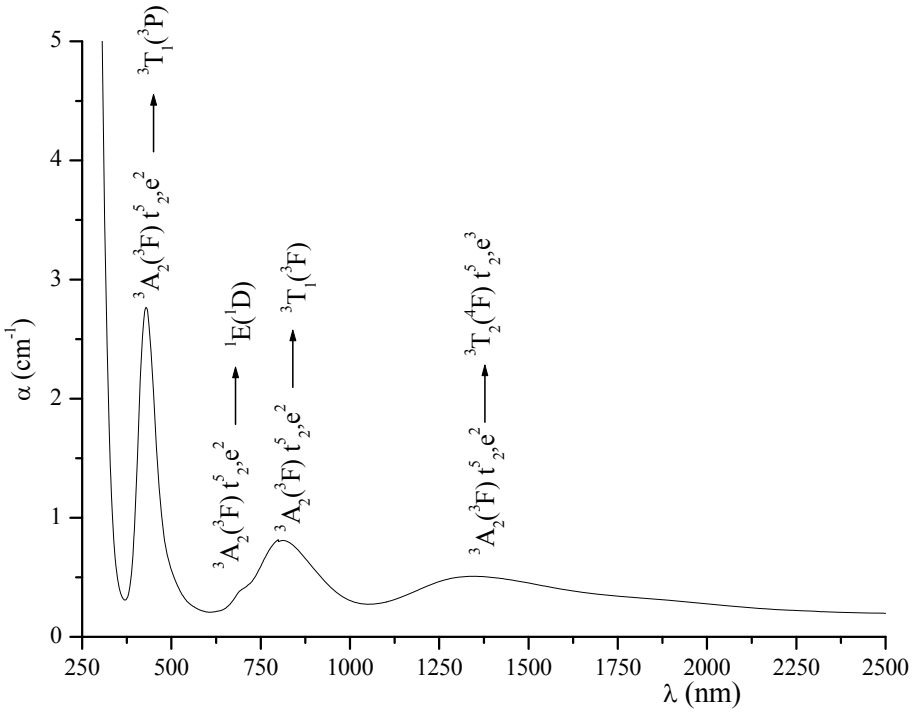


Figure III-7b : Spectre d'absorption de NZPO: Ni^{2+} avec attributions des transitions

Les niveaux d'énergie sont donnés dans le tableau III-4b, à partir du niveau fondamental $^3A_2(^3F)\ t^5_2\ ,e^2$. On constate que le nickel a trois bandes permises : $^3T_1(^3P)$, $^3T_1(^3F)$, et $^3T_2(^3F)\ t^5_2,\ e^3$, et une bande interdite $^1E_1(^1D)$.

Niveaux excités	Longueur d'onde λ (nm)	Nombre d'onde ν (cm^{-1})
$^3T_1(^3P)$	429	23310
$^1E_1(^1D)$	704	14204
$^3T_1(^3F)$	812	12315
$^3T_2(^3F)\ t^5_2,\ e^3$	1342	7452

Tableau III-4b : Niveaux d'énergies et attributions

c) *Dopage par le manganèse* :

Le manganèse +2 ($3d^5$) se trouve en site octaédrique (CN=6) ou tétraédrique (CN=4) [15-16]. L'attribution des bandes s'effectue selon le diagramme Tanabé-Sugano à partir du

spectre d'absorption. On a déterminé les paramètres du champ cristallin Dq=446,4 cm^{-1} et les paramètres de Racah B=741 cm^{-1}, et C=3317cm^{-1}.

III.4.2 Excitation, émission

Les mesures de luminescences ont été réalisées sous excitation continue sur des échantillons poudres (verre finement broyées).

***Dopage par** : **a) le cobalt** ou **b) le nickel** :*

Il n'a pas été possible dans nos conditions d'expérience -*excitation à l'aide d'une diode laser*- de mettre en évidence une émission, et ceci pour les échantillons dopés Co^{2+} et Ni^{2+}. Ce comportement est identique à celui des phases équivalentes cristallisées (monocristaux)..

c) Dopage par le manganèse :

En général, l'émission de luminescence de Mn^{2+} ($3d^5$) consiste en une large bande située dans le vert ou le rouge ; sa position dépend du champ cristallin de la matrice hôte. Quand l'ion Mn^{2+} est en coordinence tétraédrique (CN=4), il émet dans le vert, alors qu'il émet dans le rouge en coordinence octaédrique (CN=6).

La luminescence de NZPO : Mn^{2+} a été mesurée sur des échantillons poudre (verres broyés) pour une excitation à 409 nm. L'émission observée correspond à une large bande située dans le rouge, et centrée à 632 nm (figure III-8). L'émission observée est relativement faible car elle est en fait doublement interdite (de spin et de parité). Pour une excitation à 409 nm, l'émission dans le rouge correspond à la transition : $^4T_1$ (^4G) → $^6A_1$ (^6S). La plus intense et étroite des bandes d'excitation peut être attribuée à la transition : $^6A_1$ (^6S) → ^4E, $^4A_1$ (^4G) Mn^{2+}. Si l'on compare l'émission observée dans le verre, à celle dans le cristal et plus décalée dans le rouge (figure II-27, chap. II), on peut en déduire que le champ cristallin est plus fort dans le verre.

Si l'on fait varier la longueur d'onde d'excitation entre 400 et 420 nm, on obtient dans le cas du matériau vitreux qu'une seule émission situé dans le rouge. Ceci montre bien que le Mn^{+2} occupe un seul site de la structure avec un champ cristallin fort et une coordinence de type octaédrique.

Pour différentes concentrations en manganèse (x=0,01, x=0,02, et x=0,05), on observe une seule bande à 632 nm. Le maximum d'intensité est atteint pour la valeur de 1%, l'augmentation de la concentration se traduit par un abaissement de l'intensité de l'émission (extinction par concentration).

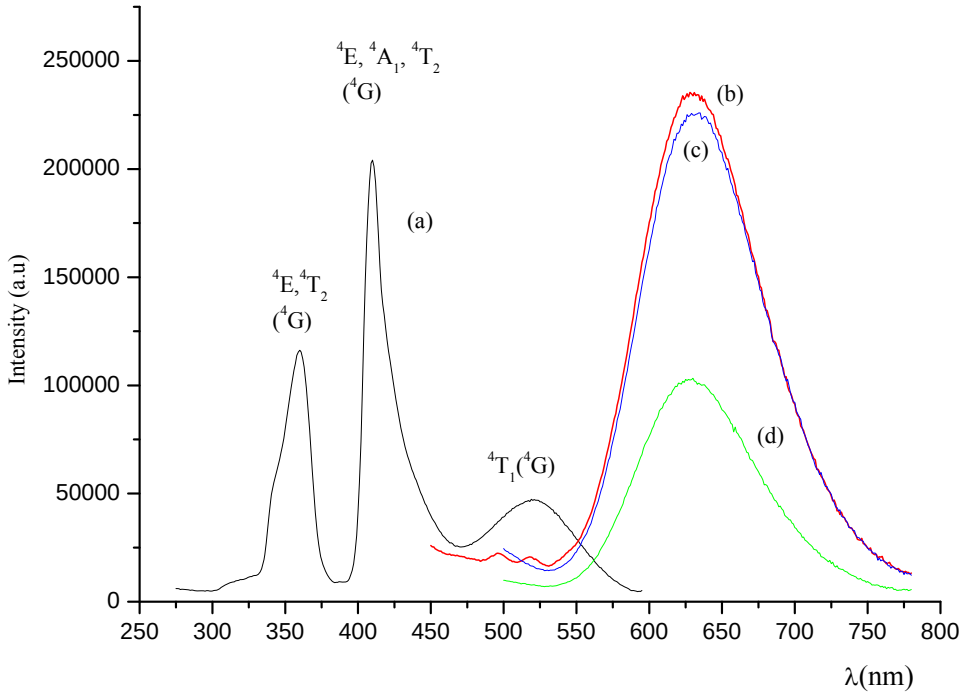


Figure III-8 : Spectres d'excitation et d'émission enregistrés à T° ambiante pour les verres :

(a) NZPO: Mn^{2+} ($\lambda_{em.}$ = 632 nm.)

(b) NZPO: Mn^{2+} 1 mol. %; **(c)** NZPO: Mn^{2+} 2 %; **(d)** NZPO: Mn^{2+} 5 % ($\lambda_{exc.}$ = 409 nm).

Les niveaux d'énergie sont donnés dans le tableau III-4c**,** à partir du niveau fondamental : $^6A_1(^6S)\ t^3_2\ ,e^2$

Niveaux excités	Longueur d'onde λ (nm)	Nombre d'onde ν (cm^{-1})
$^4E(^4D)$	373	26810
$^2T_2(^4D)$	352	28409
$^4A_1, ^4E(^4G)$	416	24038
$^4T_2(^4G)$	429	23310
$^4T_1(^4G)$	464	21552

Tableau III-4c : Niveaux d'énergie et attributions

d) <u>Dopage par l'europium</u> :

Les spectres d'excitation et d'émission à température ambiante sont représentés par les figures (III-9 et III-10). Le spectre d'excitation enregistré pour une longueur d'onde d'émission de 612 nm correspond aux transitions depuis le niveau fondamental $^7F_0$ aux niveaux excités D et aux niveaux supérieurs. Le spectre d'émission pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc.}$=255nm (pied de la BTC) est constitué par les niveaux de transitions d'énergies à partir du niveau fondamental $^5D_0$, ils sont résumés dans le tableau III-4d [17-18]:

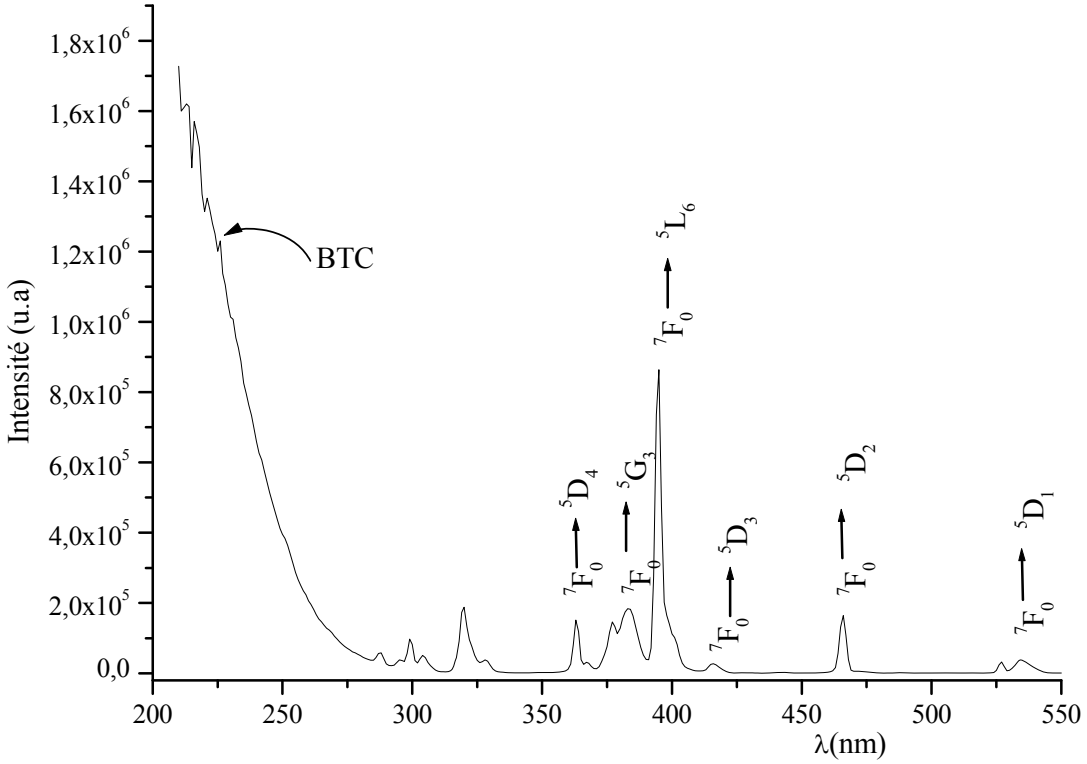


Figure III-9 : Spectre d'excitation d'un verre NZPO : Eu^{3+} 1 mol. % ($\lambda_{em.}$= 612 nm)

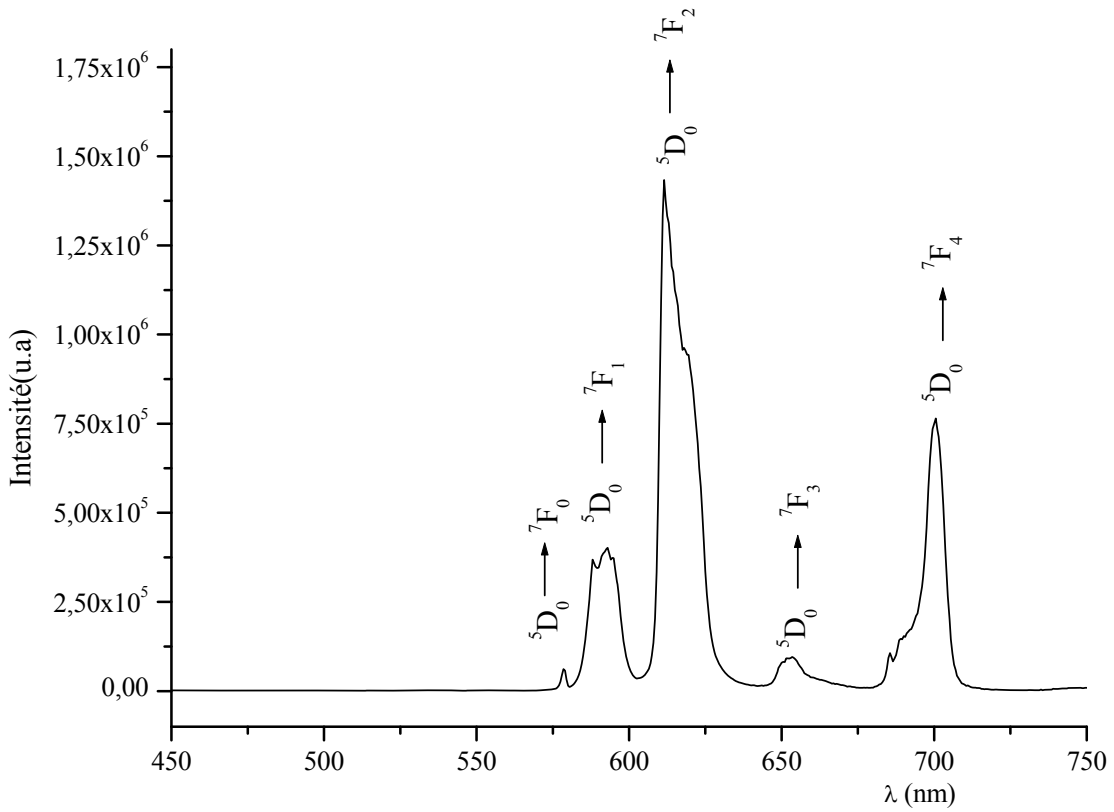


Figure III-10 : Spectre d'émission d'un verre de NZPO : Eu^{3+} 1 mol. % ($\lambda_{exc.}$=255nm)

Nous avons également étudié l'influence de la concentration des ions Eu^{3+} sur l'intensité de luminescence. Le maximum est atteint pour une concentration ~ 1%. A partir de 2% une baisse est constatée, induite par le phénomène d'extinction par concentration (voir figure III-11).

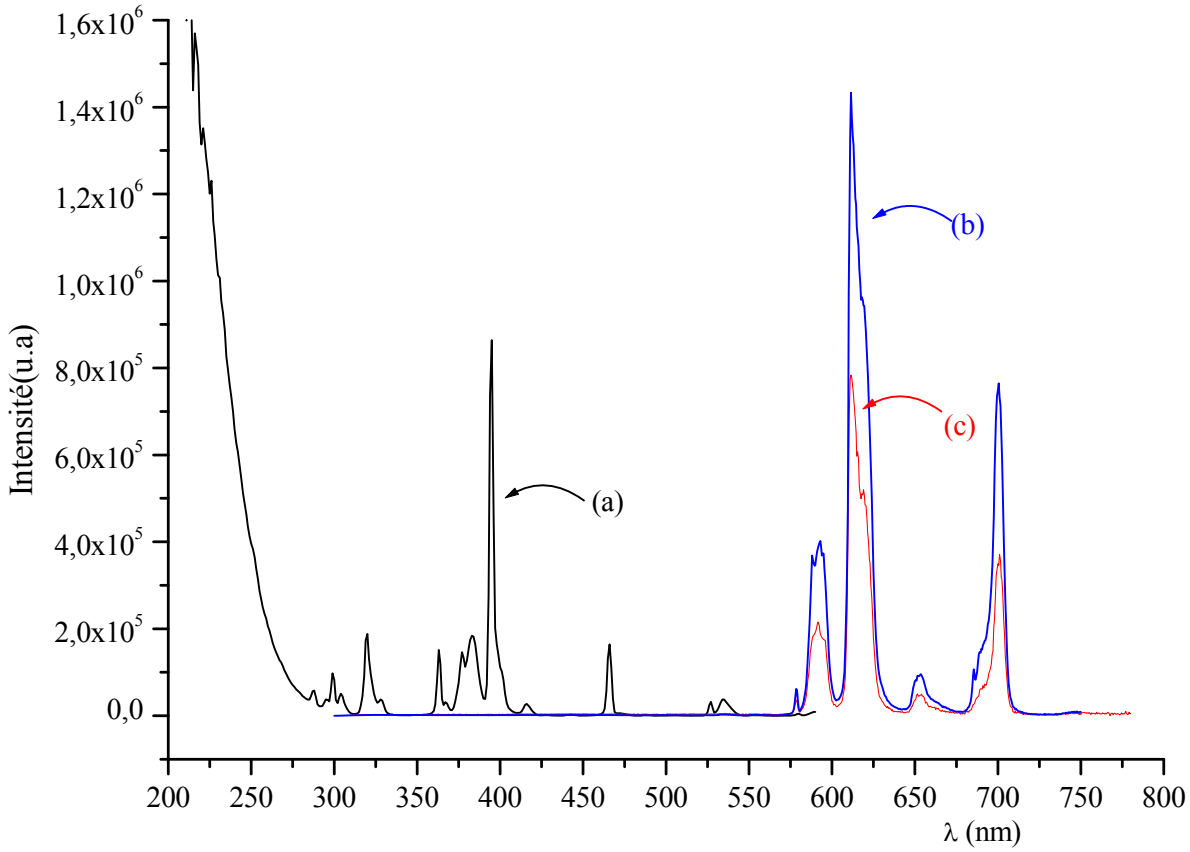


Figure III-11 : Spectres d'émission et d'excitation enregistrés à T° ambiante pour les verres : **(a)** NZPO: Eu^{3+} ($\lambda_{exc.}$=255 nm) ; **(b)** NZPO: Eu^{3+} 1 mol.%; **(c)** NZPO: Eu^{3+} 2 % (λ_{em} = 612 nm).

Transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$	Longueur d'onde λ (nm)	Nombre d'onde ν (cm^{-1})
$^7F_0$	578	17301
$^7F_1$	593	16863
$^7F_2$	612	16340
$^7F_3$	653	15314
$^7F_4$	700	14286

Tableau III-4d : Transitions et positions [19]

On retrouve des spectres d'émission et d'excitation dans la phase vitreuse, très proches de ceux du cristal. On peut noter cependant un léger élargissement des bandes

d'émission dans la cas du verre NZPO, provenant vraisemblablement de sites voisins mais d'orientations diverses (désordre du verre). L'ion Eu^{3+} s'entoure dans le verre et le cristal de son environnement le plus stable en coordinence 8. Une étude récente sur une phase vitreuse et cristallisée de borates de lanthane dopée par Eu^{3+} [20] a montré, dans ce cas, la formation de complexes Eu^{3+}-O^{2-}-B^{3+} dans la phase vitreuse alors que dans le cristal, le complexe est de type Eu^{3+}-O^{2}-La^{3+}. Ceci se traduit par une modification de la position de l'émission rouge (618 nm dans le verre, 696 nm dans le cristal). Une telle modification n'est pas observée dans notre cas, l'environnement de Eu^{3+} (verre et cristal) restant proche.

III.4.3 Gap électronique

La transmission dans les courtes longueurs d'onde est limitée par l'absorption optique due aux transitions électroniques entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) du verre. La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction correspond à la bande interdite (band-gap).

Rappels

La conversion Longueur d'onde / Energie est définie par la relation :

$$Eg = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1.24}{\lambda_g} \qquad (3\text{-}2)$$

Avec,

Eg : gap en eV ;

h : constante de Planck en eV.s ;

c : vitesse de la lumière en $\mu m.s^{-1}$;

λ_g : longueur d'onde en µm.

Nous avons calculé l'énergie de bande interdite Eg de nos verres à partir de la loi de Beer-Lambert qui définit l'absorption de la lumière dans un échantillon d'épaisseur x par :

$$I = I_0 e^{-\alpha . x} \qquad (3\text{-}3)$$

Nous déduisons :

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \qquad (3\text{-}4)$$

α : coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1}) ;

I : intensité transmise par le verre à une longueur d'onde donnée ;

I_0: intensité incidente.

Cependant, la réflectivité des verres de diphosphates due à leur important indice de réfraction, n'est pas prise en compte dans cette équation. Il est donc indispensable de faire intervenir la réflectivité du matériau dans le calcul du coefficient linéaire d'absorption :

$$\alpha = \frac{1}{x} \mathrm{Ln}\left[\frac{2TR^2}{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}\right] \qquad (3\text{-}5)$$

Avec : $T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2.e^{-(\alpha x)}}{1-R^2e^{(-2\alpha x)}}$ (III.6) et $R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2}$ (3-6)

Où : $K = \frac{\alpha.\lambda}{4\pi}$

n : indice de réfraction [21-22] ;

T : pourcentage de transmission à une longueur d'onde donnée ;

R : réflectivité du matériau ;

I_0: intensité incidente ;

T_o: Transmission maximale du verre.

L'énergie de bande interdite est généralement calculée pour une valeur de α égale à $10cm^{-1}$ [23-24], ou bien par l'équation suivante (3-6) [25-26] :

$$\alpha.E = B(E - E_g)^p \qquad (3\text{-}7)$$

où B est une constante qui dépend de la probabilité de transition; p est un exposant qui caractérise le processus d'absorption optique, théoriquement égal à : 2, 1/2, 3, ou 3/2 ; ce qui correspond respectivement aux transitions: indirecte permise, directe permise, indirecte interdite, ou directe interdite.

Par conséquent, E est donné par :

$$E = \hbar.\omega \qquad (3\text{-}8)$$

Pour notre cas p=1/2 (transition permise directe).

On peut donc écrire :

$$(\alpha E)^{1/2} = B^{1/2}(E - E_g) \qquad (3\text{-}9)$$

La représentation de l'équation (3-8) est illustrée sur les figures III-12 (*,a, b, c et d) : L'extrapolation de la ligne droite avec l'axe E : $(\alpha E)^{1/2} = 0$, donne les valeurs d'énergie (voir tableau III-5) :

composé	Indice de réfraction (*n*)	Gap (eV) (±1%)	Références
NZPO	1,63	3,47	Ce travail
NZPO : Co^{2+}	1,65	3,45	Ce travail
NZPO : Ni^{2+}	1,57	3,49	Ce travail
NZPO : Mn^{2+}	1,64	3,41	Ce travail
NZPO : Eu^{3+}	1,64	3,44	Ce travail

Tableau III-5 : Indice de réfraction et gap des verres NZPO : pur et dopés

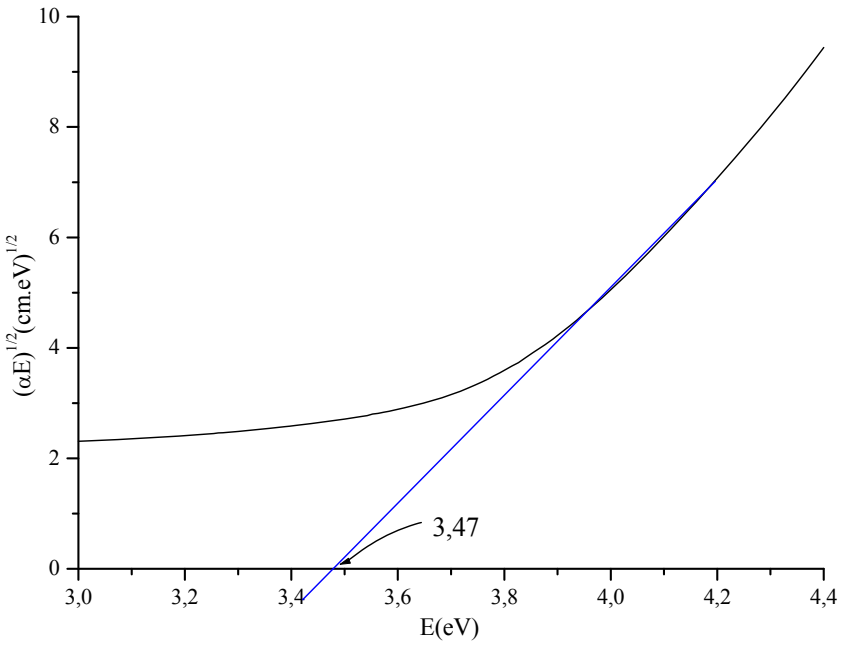


Figure III-12*: Extrapolation de la courbe $(\alpha E)^{1/2}(E)$ d'un verre NZPO pur

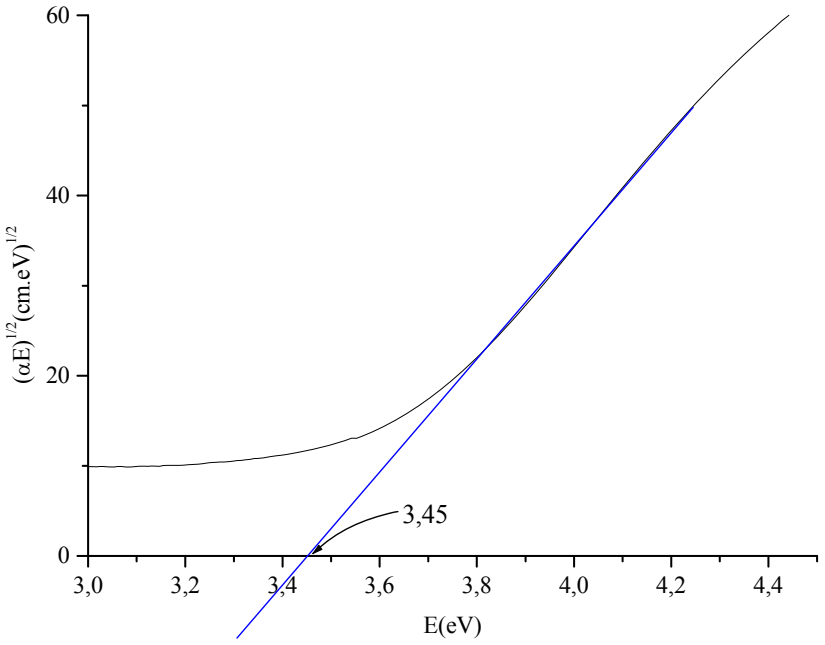


Figure III-12a : Extrapolation de la courbe $(\alpha E)^{1/2}(E)$ d'un verre NZPO : Co^{2+} dopé 1 mol.%

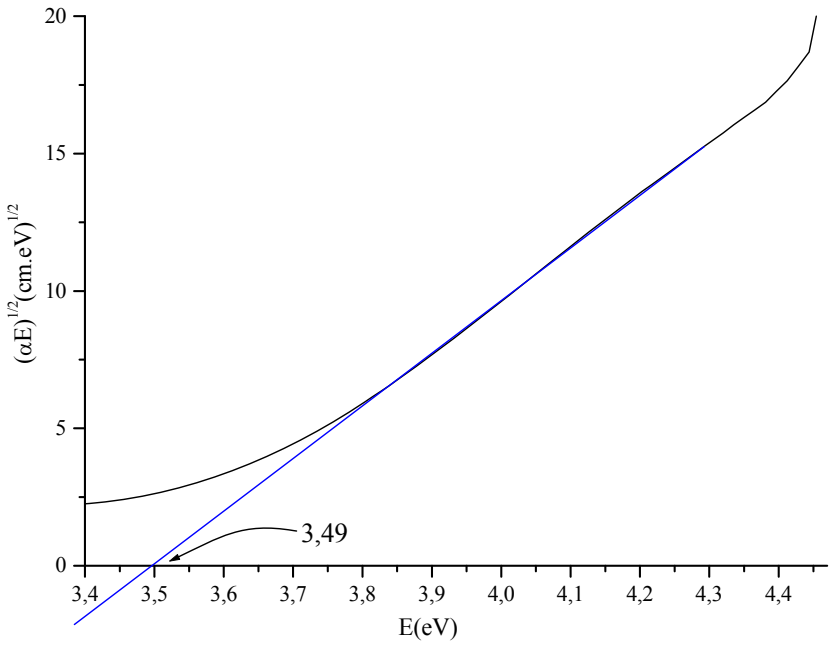


Figure III-12b : Extrapolation de la courbe $(\alpha E)^{1/2}(E)$ d'un verre NZPO : Ni^{2+} dopé 1 mol.%

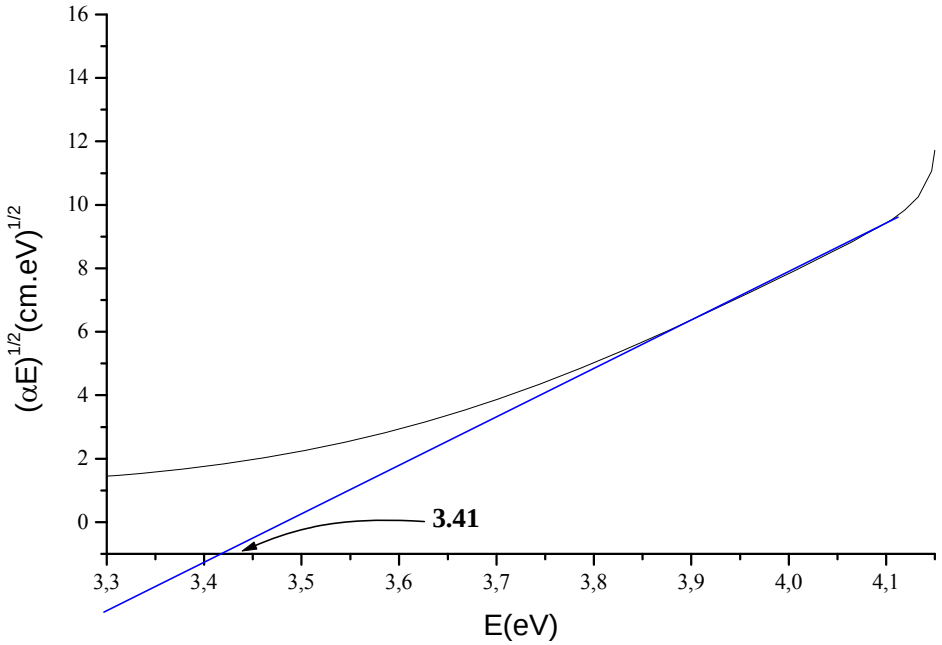


Figure III-12c : Extrapolation de la courbe $(\alpha E)^{1/2}(E)$ d'un verre NZPO : Mn^{2+} dopé 1 mol.%

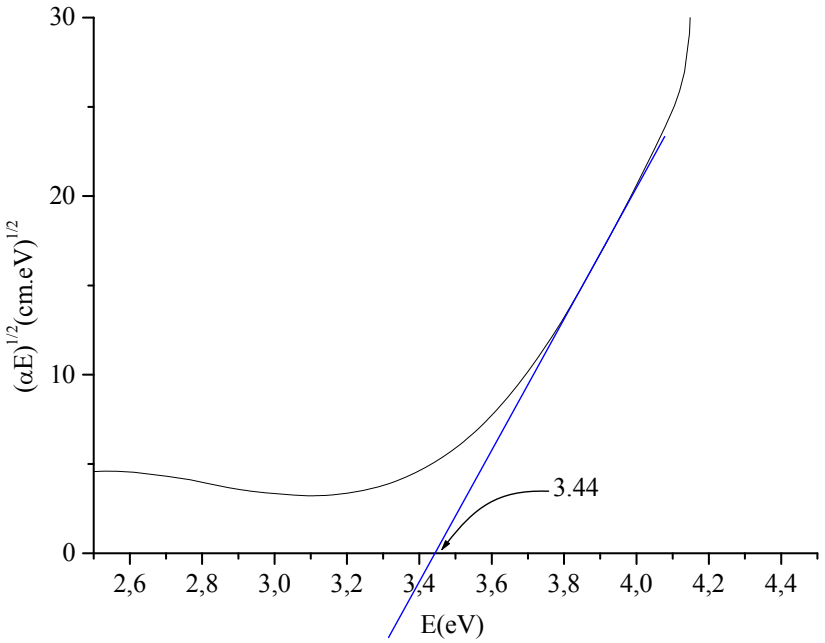


Figure III-12d : Extrapolation de la courbe $(\alpha E)^{1/2}(E)$ d'un verre NZPO : Eu^{3+} dopé 1 mol.%

On observe que la variation du gap est presque constante aux faibles taux de dopage. La valeur moyenne estimée est d'environ 3,45 eV.

III.4.4 Déclin de luminescence

Les déclins de luminescence des verres NZPO : Mn^{2+}, enregistrés à température ambiante.

Les déclins de la fluorescence du verre sont calculés à partir d'un modèle à une seule exponentielle. La figure III-13 montre les courbes de déclins de luminescence à différents taux de dopage. Elle met en évidence la diminution de la durée de luminescence avec l'augmentation de la concentration des ions Mn^{2+}dans la matrice NZPO. Le calcul est effectué selon la formule : $I = A\ exp(-t/\tau)$ [27-28]. Les constantes de temps déduites par ajustement des courbes expérimentales (figure III-13), sont données en fonction des concentrations: τ_1 (x=0,01) =12,86 ms, τ_2 (x=0,02) = 12,56 ms, et τ_3(x=0,05) = 4,12 ms (voir Tableau III-6).

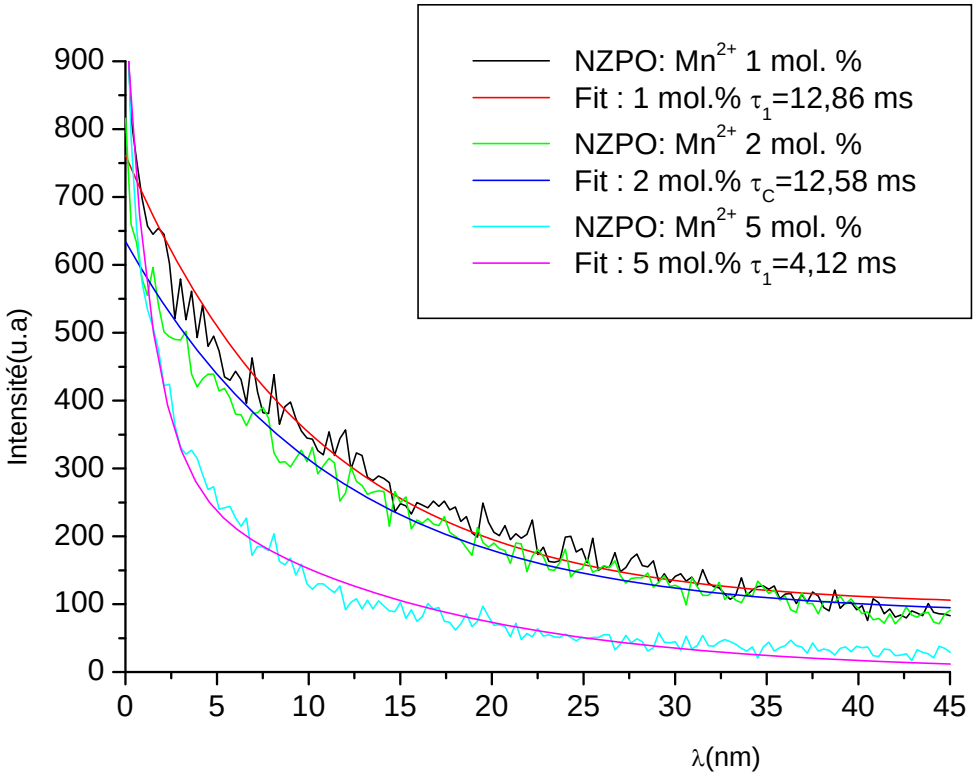


Figure III-13 : Meilleurs ajustements / Spectres du déclin pour verres (λ_{em}=632 nm): a) NZPO: Mn^{2+} 1 mol. %, b) Mn^{2+} 2 mol. %, c) Mn^{2+} 5 mol. %

Matériau	Concentration x (mol. %)	Constante de temps τ (ms)
NZPO : Mn	1	12,86
	2	12,58
	5	4,12

Tableau III-6 : Variation du temps du déclin en fonction de la concentration x

III.5 Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les spectres RPE ont été enregistrés entre 4K et 300K, en utilisant un spectromètre BRUKER ER 200tt fonctionnant en bande X, caractérisé par une fréquence fixe (υ= 9 à 10 GHz) et un champ magnétique variable. Les champs magnétiques appliqués (0 à 8,5 KG)

sont étalonnés à l'aide d'un gaussmètre RMN utilisant la résonance du proton. Un cryostat à circulation continue permet d'effectuer les mesures dans les domaines 4.2-300K.

Les spectres RPE NZPO : dopé- Mn, sont interprétés selon les résultats obtenus sur des systèmes similaires publiés dans la littérature [29-30]. La figure III-14 représente le spectre RPE de NZPO: dopé-Mn, enregistré sur poudre (verre écrasé). La différence principale entre NZPO: dopé-Mn monocristal et verre est sa couleur: le monocristal est transparent, tandis que le verre a une couleur rose claire. Ceci signifie que dans le monocristal, les ions Mn^{2+} occupent en même temps les sites tétraédriques (site Zn^{2+}) et octaédriques (site Na^{+}- en fait site de coordinence 7 et 8, référence 16 du chapitre II). En revanche, dans le verre les ions Mn^{2+} se trouvent uniquement dans un environnement octaédrique, correspondant à l'état haut de la rotation de l'ion Mn^{2+} (S=5/2) dans la coordination 6 de l'octaèdre.

Les spectres RPE de NZPO : dopé-Mn (verre et poudre polycristalline) sont représentés sur la figure III-14. Les valeurs du facteur g pour les raies les plus intenses dans le verre et la poudre, sont très différentes: g (verre) = 2,0271, alors que g (poudre) =2,0052. La largeur de ces raies pour le verre est 2,5-3 fois plus grande que pour la poudre. De plus, le spectre du verre a deux raies très intenses observées dans la région de faible champ magnétique (< 500 gauss), avec g~5 et g ~3. L'élargissement de ces raies est dû à la structure hyperfine non-résolue de l'ion Mn^{2+}. Pour la poudre, des raies supplémentaires ont été observées dans la région de champ magnétique : 2000- 4500G. Leur intensité est presque 15-16 fois plus faible que l'intensité de la raie principale.

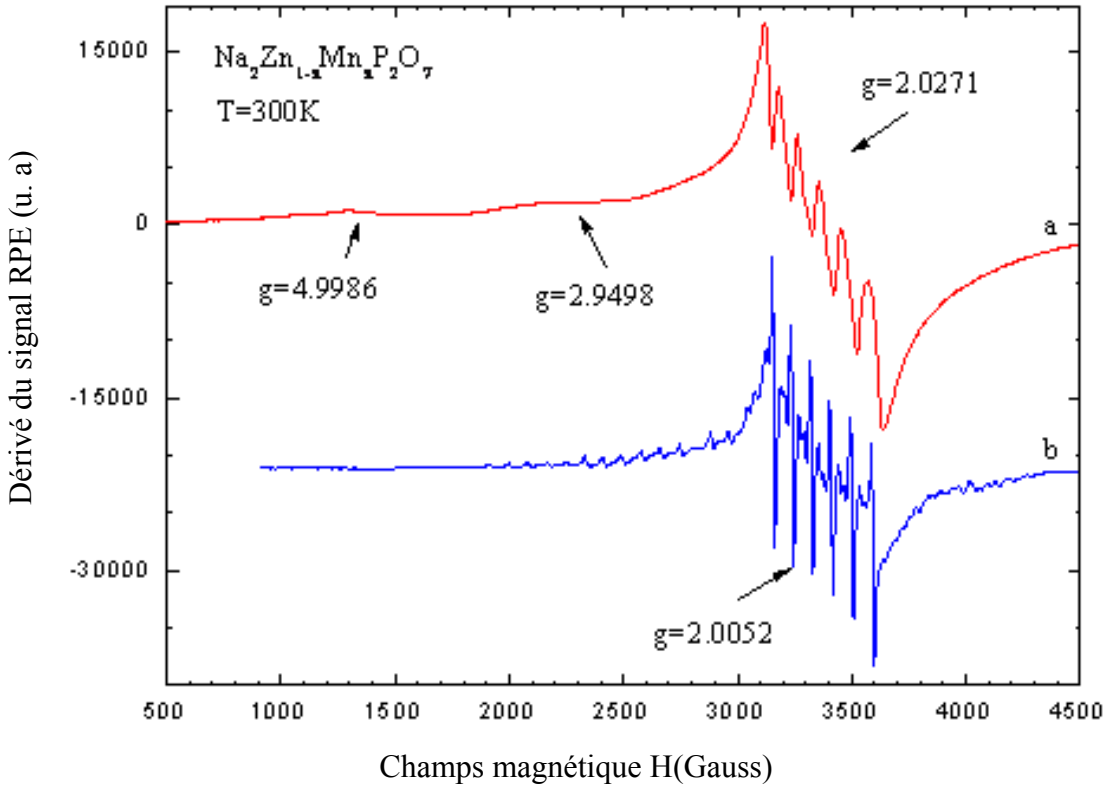


Figure III-14 : Spectres RPE enregistrés à température ambiante pour : NZPO : dopé-Mn: **a)** verre; **b)** poudre polycristalline.

L'analyse préliminaire des données obtenues a montré que les ions Mn^{2+} se substituent aux deux sites des ions Zn^{2+} et Na^{+} de la matrice NZPO.

Le spectre RPE de l'échantillon verre est représenté à la figure III-14 Il est comparé à celui de la poudre de cristaux broyés. Les deux spectres RPE de Mn^{2+} révèlent une structure hyperfine quintuplet éclatée en une structure hyperfine sextuplet. Dans le cas de poudre les centres paramagnétiques sont orientés de façon aléatoire par rapport au champ magnétique et le spectre représente la somme de toutes les orientations des axes cristallographiques par rapport au champ magnétique externe Le sextuplet le plus intense est centré sur g=2,0271. L'éclatement de ce sextuplet est à peu prés 10 fois plus intense que celui observé dans le sextuplet le plus intense de l'échantillon poudre (cristaux). Deux résonances additionnelles sont visibles dans la région de faible champ magnétique à g~5 et g~3; L'intensité pic à pic de ces résonances est très faible mais leur éclatement est de plus de 700 gauss. Un tel éclatement des composantes est du au spectre hyperfin non résolue de ^{55}Mn.

L'hamiltonien de spin suivant avec un spin effectif S=1/2 est utilisé pour décrire ce spectre :

$$H = g\beta \mathrm{H} \times S + AS \times I$$

Ce cas correspond à une approximation de champ cristallin fort où les cinq électrons occupent les orbitales t_{2g} donnant un spin de ½ et un large éclatement hyperfin. Les paramètres obtenus par simulation sont très proches de ceux calculés pour l'ion Mn^{2+} dans le site de Na^{+} dans le cas du cristal (paragraphe II.4.7) et on peut en conclure que le Mn^{2+} occupe un site octaédrique dans la phase vitreuse. L'éclatement très large observé pour la transition centrale dans le verre peut être expliqué par la superposition de résonances issues de centres paramagnétiques comportant des axes magnétiques non- équivalents. Les deux groupes de raies proviennent de transitions 3/2↔1/2 and 5/2↔3/2. Les autres transitions ne sont pas observables du fait de leur faible probabilité et de l'élargissement des raies provenant de la structure du verre NZPO.

Dopage par Ni^{2+}

Le spectre RPE de l'échantillon vitreux de NZPO: Ni obtenu à 4 K est présenté à la figure III-15. L'impureté Fe^{3+} a été détecté dans l'échantillon vitreux L'introduction des éléments de transition d comme le Co et le Ni contiennent souvent des impuretés de fer, de plus l'ion Fe^{3+} est très sensible en RPE. Ainsi les raies correspondant au champ magnétique de 1500 G et 3350 G (g=4.28 and g=2.002) sont la signature de Fe^{3+}. Les autres raies intenses du spectre pour g=2.21 proviennent de l'ion Ni^{2+} ion en champ cristallin de symétrie octaédrique pour lequel l'état fondamental ^3F éclate en deux triplets dégénérés et un triplet orbitaire non dégénéré. La faible distorsion axiale éclate le niveau le plus bas en un singulet et un doublet. Le singulet est à plus basse énergie et comme dans le cas d'un champ cristallin de symétrie tétraédrique il peut être décrit par le même hamiltonien de spin (chapitre II-4-7 (équation : 2-7)) avec un spin effectif de S=1/2. Pour le Ni^{2+} la sous couche d est plus qu'à moitié remplie aussi la constante d'l'interaction spin orbite (λ) est négative, et en conséquence le facteur g est plus grand que celui de l'électron libre ($g > g_e = 2.0023$).

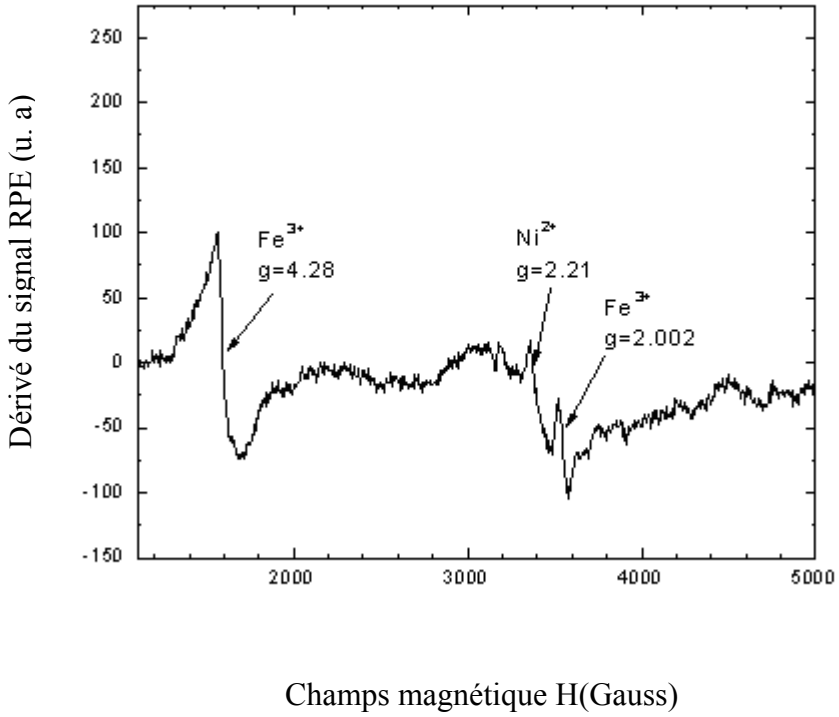


Figure III-15 : Spectre RPE observé à T = 7 K pour NZPO : Ni verre.

Dopage par Co^{2+}

Le spectre RPE obtenu à 4 K pour l'échantillon vitreux de NZPO: Co est présenté à la figure III-16. Dans cet échantillon, le signal le plus intense est caractéristique de l'impureté Fe^{3+} avec les facteurs g de 4.28 and 2.002 (observé dans le cas du Ni). Le jeu de raies dans le domaine de champ magnétique 3000-3800 G et la raie large à faible champ (600-1600 G) révèlent la même dépendance en température que les échantillons monocristallins NZPO: Co. Aussi ces résonances peuvent être attribuées aux ions Co^{2+} en champ cristallin de symétrie tétraédrique avec une faible distorsion quadratique qui correspond à Co^{2+} substitué à Zn^{2+} dan la maille de $Na_2ZnP_2O_7$.

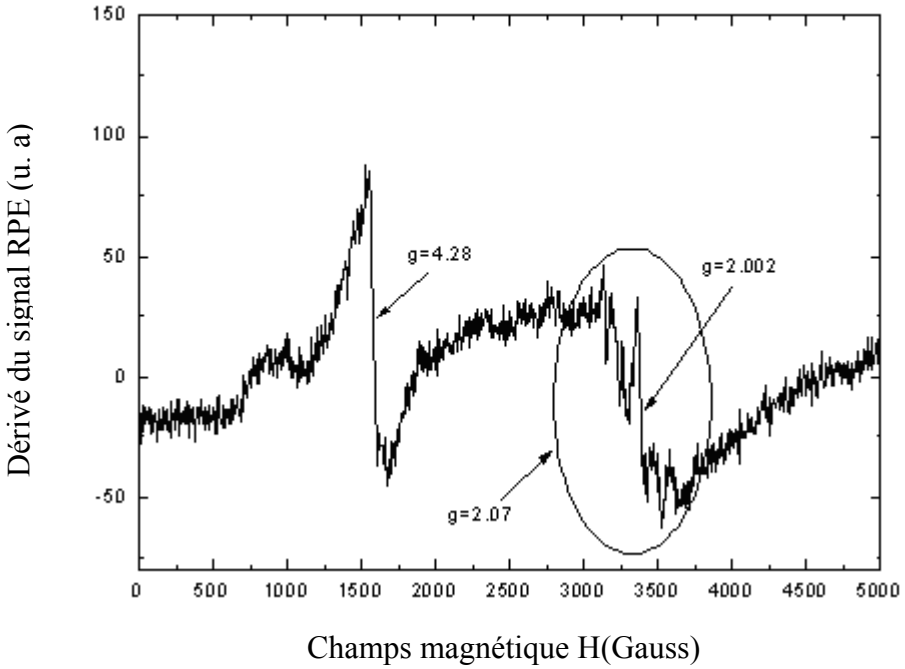


Figure III-16 : Spectre RPE observé à T = 4 K pour NZPO : Co verre.

III.6 Conclusion

La phase Na_2O-ZnO-P_2O_5 (NZPO) peut être obtenue sous forme vitreuse par trempe de la phase fondue à haute température. Différents dopages ont été réalisés avec les ions de transitions : Co, Ni, Mn, ainsi qu'avec les terres rares, en l'occurrence Eu.

Leurs caractérisations par différentes techniques spectroscopiques (absorption, RPE,…) ont été menées. Une comparaison avec les homologues cristallisés révèlent une différence de comportement selon les ions dopants envisagés:

- pour le Co^{2+} l'environnement tétraédrique révélé par l'étude sur cristal est

également celui observé dans le verre ainsi que le montrent les spectres d'absorption optique et les spectres RPE

- dans le cas du Ni^{2+}, l'ion dopant se stabilise dans un environnement différent : tétraédrique dans les matériaux cristallisés, octaédrique dans le cas du verre. Ceci se traduit par un changement de couleur (verre de couleur jaune, cristal de couleur bleue) et par la position des bandes des spectres d'absorption optique et par des spectres RPE différents

- un cas particulier est à relever, celui du Mn^{2+}, en effet nous avons pu

montrer que dans le composé cristallisé, le Mn^{2+} occupait plusieurs sites en substitution du Zn et du Na ; alors que dans l'échantillon vitreux, le Mn^{2+} se situe seulement dans un environnement octaédrique (émission de luminescence dans le rouge, spectre RPE)

- l'ion Eu^{3+} occupe dans les deux types d'échantillons le site du Na (proximité

des rayons ioniques et de la coordinence des éléments terres rares).

Ces matériaux présentent plusieurs types d'intérêt en terme d'applications, citons :

- les absorbants saturables dans le cas des verres et cristaux dopés au Co,
- les vitrocéramiques dans le cas du Ni pour fabriquer des guides d'onde ou pour le stockage d'énergie (génération de cristaux de tailles contrôlées par irradiation laser).
- comme luminophores dans les cas du Mn et de Eu.

Références bibliographiques du Chapitre III

[1] G.A. Sycheva, Glass Physics and Chemistry 24 (5) (1998) 406-410.

[2] G. Willot, F. Gomez, P. Vast and al., C.R. Chemie 5 (2002) 899-906.

[3] C. Mercier, G. Palavit, L. Montagne and C. Follet-Houttemane, C. R. Chimie 5 (2002) 693-703.

[4] T. Suzuki, and Y. Ohishi, Applied Physics Letters 84 (19) (2004) 3804-10.

[5] R.V.S.S.N., Ravikumar and al., J. Alloys and Compounds 364 (2004)176-179.

[6] G.G. Boiko, N.S. Andreev and A.V. Parkachev, J. Non-Crystalline Solid 238 (1998) 175-185.

[7] M. Abid, M. Et-tabirou, M. Taibi, Materials Scien. And Engineer. B97 (2003) 20-24.

[8] E. Zannonia, E. Cavallia, A. Toncellib, M. Tonellib and M. Bettinelli., J. Phys. and Chem. Sol. 60 (1999) 449-.455.

[9] L. Rabardel, M. Pouchard and P. Hagenmuller, Brevet CNRS N°72118 (1966).

[10] J. Barthe, T. Barthe and D. Blanc, Verres Réfract. 32 (6) (1978) 798.

[11] G. Lakshminarayana and S. Buddhudu, Spectr. Acta Part A 63 (2006) 295-304.

[12] S. Bruni, F. Cariati, A. Corrias and al., J. Phys. Chem. 99 (1995) 15229-15235.

[13] H. Bethe, Ann. Phys. 3 (1929) 133.

[14] C.J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York, (1962).

[15] Friedrich Schiller, J. Non-crystalline Solids 348 (2004) 22-29.

[16] R.V.S.S.N. Ravikumar and al., J. Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 2433.

[17] K. Annapurna and al., J. Molecular Structure 741 (1-3) (2005) 53-60.

[18] D. Wang and Y. Wang, Materials Science and Engineering B 133 (2006) 218-221.

[19] H. Lin, S. Tanabe, L. Lin and al., Physics Letters A 358 (2006) 474-477.

[20] H. Lin, W. Qin, J. Zhang, C. Wu, Solid State Communications, Vol. 141(8), (2007) 436-439

[21] A.F. Qasrawi and N.M. Gasanly, Solids State Communications 142 (10) (2007) 566-568.

[22] G. Vijaya Prakash, R. Jagannathan and D. Narayana Rao, Materials Letters 57 (2002) 134-140.

[23] C. Kittel, Introduction to solid state physics, I. John Wiley & sons Ed, (1976).

[24] J. Ozdanova, H. Ticha and L. Tichy, J. Non-Crysalline solids 353 (2007) 2799-

2802.

[25] J. Schwarz, H. Ticha and L. Tichy, Materils letters 61 (2007) 520-522.

[26] S.S. Das and B.P. Baranwl, Progress in Crystal Growth and Charact. 44 (2002) 155-161.

[27] C.M. Brodbeck, J. Non-crystalline solids 40 (1980) 305-313.

[28] A.M. Rana and M.A. Chaudhry, Il Nuvovo Cimento 20 D (1998) 1405-1410.

[29] J. Wang, S. Wang and Q. Su, J. Solid State Chemistry 177 (2004) 895-900.

[30] B. Lei, B. Li, X. Wang and W. Li, J. Luminescence 118 (2006) 173-178.

CHAPITRE IV

LES PHASES FERROÉLECTRIQUES DU SYSTÈME $BaTiO_3$-$NaNbO_3$

IV.1 Introduction

Ce travail a pour origine les résultats obtenus pour l'étude des céramiques appartenant au système BT-NN : (1-x)$BaTiO_3$ + x $NaNbO_3$ par H. Khemakhem, A. Simon, R. Von der Mühll et J. Ravez [1]. L'existence d'une solution solide pérovskite continue sur tout le domaine avait été mise en évidence, les matériaux présentent, en fonction de leur composition, trois zones dont le comportement diélectrique est différent :

- $0<x<0,075$, au voisinage de $BaTiO_3$, le comportement est ferroélectrique classique avec une forte décroissance de la température de Curie T_C de 400 à 250K pour x croissant,
- $0,075<x<0,55$ le matériau devient relaxeur avec un minimum de T_m à 150K pour x voisin de 0,30,
- $x>0,55$ lorsque la composition se rapproche de $NaNbO_3$, le matériau redevient ferroélectrique classique avec une température de Curie T_C qui croît alors avec x pour atteindre 600K environ lorsque x devient très voisin de 1 par valeurs inférieures.

La phase relaxeur obtenue par exemple pour x=0,30 présente des propriétés physiques très intéressantes : piézoélectricité et pyroélectricité avec des propriétés stables sur une large gamme de température ainsi qu'une valeur très élevée de $\varepsilon_r^{'}$ supérieure à 3000 ce qui laisse aussi présager d'une accordabilité importante (variation de $\varepsilon_r^{'}$ avec le champ électrique appliqué) mais ce résultat est hélas obtenu à température très basse au voisinage de 150K. Les propriétés diélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques de céramiques de composition x=0,9 dont la température de Curie voisine de 550K laissait présager des propriétés physiques plus attrayantes ; celles-ci ont été précisées par ces mêmes auteurs [2-3].

Des valeurs de coefficient piézoélectrique d_{31} de l'ordre de 35pC/N et stables dans une très large gamme de température ont montré l'intérêt de ce matériau pour des applications du type de celles utilisant les PZT [4-6]. L'avantage de BTNN est de ne pas contenir de plomb dont la toxicité rend l'élaboration et la dégradation ultérieure du matériau dangereuse et prohibée par les normes anti-pollution.

Le but de ce travail était d'obtenir et de caractériser des cristaux de BTNN pour une composition proche de $Ba_{0,1}Na_{0,9}Ti_{0,1}Nb_{0,9}O_3$.

Le choix de cette composition riche en niobium répond à deux objectifs :

- d'une part cet élément contribue à un abaissement de la température de fusion, ce qui facilite à priori la cristallogenèse,
- d'autre part, les compositions riches en niobium présentent une distorsion plus importante des octaèdres $(Nb\text{-}Ti)O_6$ qui entraîne une température de Curie ferroélectrique élevée, donc une plus grande stabilité thermique de la polarisation spontanée, favorable aux applications piézoélectriques.

Les études physiques seront réalisées en utilisant plusieurs techniques : diffraction X, microanalyse, évolution thermique des domaines ferroélectriques-ferroélastiques, mesures diélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques.

IV.2 Matériaux piézoélectriques

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est directement liée à la symétrie des cristaux et se manifeste par une polarisation de la maille. Ce moment dipolaire est crée par la séparation du barycentre des charges positives de celui des charges négatives au niveau de chaque maille du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte externe. Pour résumer très succinctement la situation, on peut rappeler que parmi les 32 groupes ponctuels de symétrie, 21 ne présentent pas de centre de symétrie, parmi ces groupes non-centrosymétriques, 20 permettent un effet piézoélectrique et parmi ces 20 groupes seuls 10 présentent un axe polaire donnant la possibilité d'un effet pyroélectrique [7-9]. Dans certains cas, la polarisation spontanée des pyroélectriques peut être renversée par l'action d'un champ électrique, il s'agit alors de matériaux ferroélectriques.

Le tableau IV-1 suivant donnant les groupes ponctuels de symétrie des cristaux résume la situation :

Propriétés optiques	Système cristallin	Classe de symétrie			
		Centro-symétrique	Non centrosymétrique		
		non piézoélectrique		**piézoélectrique**	
				non polaire	polaire
biaxe	triclinique	-1			1
	monoclinique	2/m			2 m
	orthorhombique	mmm		222	mm2
uniaxe	quadratique	4/m 4/mmm		-4 422 – 42m	4 4mm
	trigonal	-3 -3/m		32	3 3m
	hexagonal	6/m 6/mmm		-6 –6m2 622	6 6mm
isotrope	cubique	m3 m3m	432	23 -43m	

Tableau IV-1 : Propriétés des cristaux suivant leur symétrie ponctuelle

Les matériaux piézoélectriques présentant un axe polaire sont donc pyroélectriques et si en plus, leur polarisation peut être modifiée par le champ électrique alors ils sont ferroélectriques.

IV. 3 Température de Curie

La polarisation rémanente d'un monocristal piézoélectrique décroît en général pour une température croissante et s'annule au-dessus d'une température T_C appelée température de Curie. Au-delà de cette température, le matériau devient paraélectrique non polaire. Le passage polaire-non polaire correspond à une transition de phase. La symétrie cristalline de la phase non polaire est toujours plus élevée que celle de la phase polaire. La permittivité diélectrique relative ε_r ($\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$) atteint une valeur maximum, à la température de Curie. Au-dessus de cette température, la permittivité relative ε_r, mesurée sous champ faible le long de l'axe de polarisation, suit une loi de Curie Weiss :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_C} \qquad (4\text{-}1)$$

où T_C est la température de Curie Weiss (K) qui traduit les interactions entre moments dipolaires dans le matériau, T la température absolue (K) et C la constante de Curie.

Au dessous de T_C, les matériaux ferroélectriques possèdent une polarisation spontanée P_S. Dans ce qui précède, on a supposé pouvoir disposer d'un échantillon polarisé, soit, idéalement, un cristal monodomaine muni d'électrodes placées sur des facettes perpendiculaires à l'axe polaire, par exemple des plans (001) dans le cas de $BaTiO_3$.

Pour rendre un cristal monodomaine il suffit, s'il est ferroélectrique, de lui appliquer un champ supérieur au champ coercitif durant quelques secondes, le résultat est atteint si le cristal ne présente pas trop de défauts. Si le matériau est uniquement pyroélectrique et non ferroélectrique, à moins d'un effet d'asymétrie favorable lors de l'élaboration, la polarisation macroscopique a de fortes probabilités d'être nulle du fait de l'existence de domaines de polarités opposées dans le cristal qui favorisent un état d'énergie minimum.

VI.4 Les matériaux piézoélectriques $BaTiO_3$-$NaNbO_3$

VI.4.1 Introduction

Les matériaux à base de titano-niobate de baryum ont d'excellentes propriétés piézoélectriques qui ont été mises en évidence par Khemakhem et al. [1,10]. Les BTNN présentent une alternative intéressante aux titano-zirconates de plomb pour la fabrication de capteurs ferroélectriques, parce que moins polluants autant pour leur élaboration que pour leur dégradation.

IV.4.2 Description de la structure pérovskite

Ces matériaux dérivés de $BaTiO_3$, de formule générale $Na_{(1-x)}Ba_xNb_{(1-x)}Ti_xO_3$ avec ($0 \leq x \leq 1$), cristallisent avec la structure pérovskite ABO_3. Dans la formule la plus simple, l'arrangement atomique peut être représenté par une maille cubique. Dans ce cas, les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille

par le cation B de coordinence 6 et les atomes d'oxygène sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B.

La figure IV-1 est une représentation de la maille pérovskite cubique avec le baryum à l'origine. Dans ce modèle, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'atomes d'oxygène BO_6. Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 (figure IV-2).

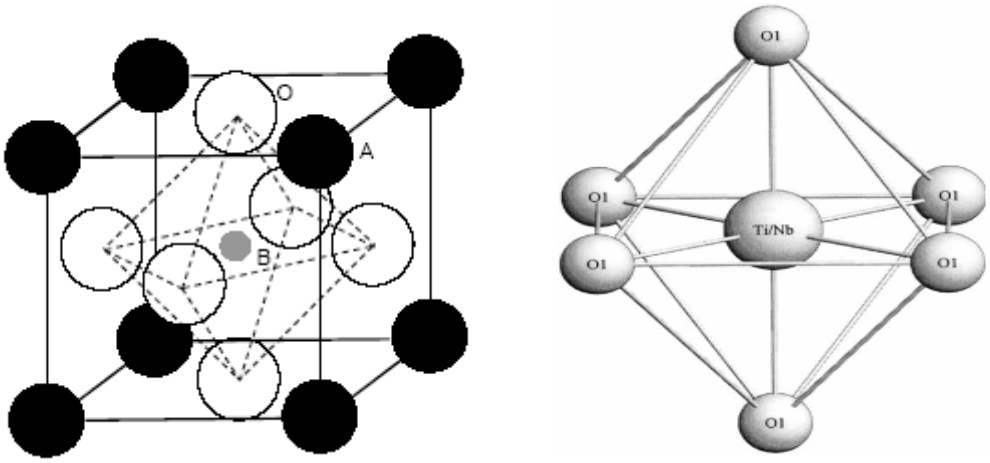


Figure IV-1 : Maille cubique pérovskite ABO_3

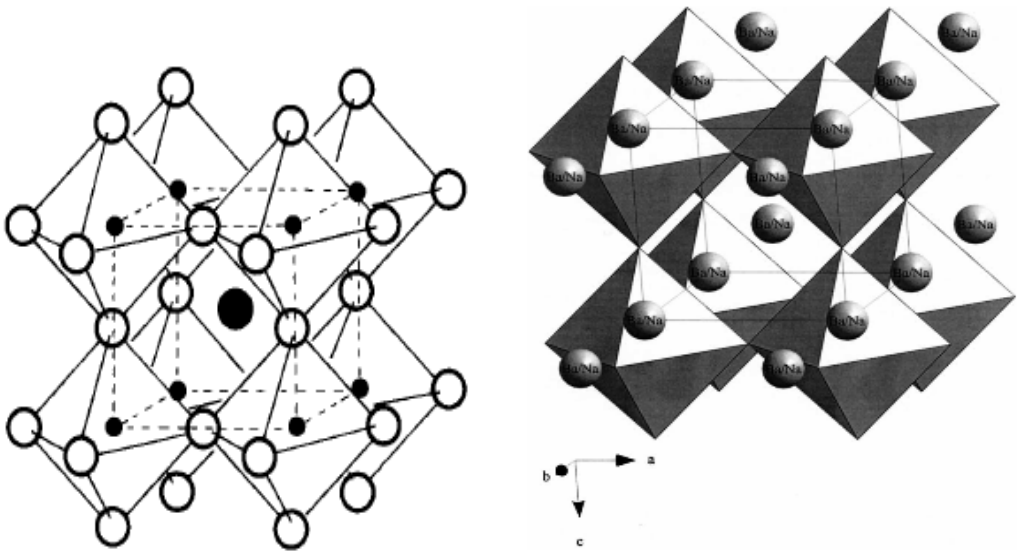


Figure IV-2 : Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres

IV.4.3 Condition de stabilité de la phase pérovskite

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux paramètres. Le premier est le facteur de tolérance t, appelé facteur de Goldschmidt et défini par la relation suivante :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \qquad (4\text{-}2)$$

où r_A, r_B et r_O sont les rayons ioniques des atomes A, B et O. D'après Poix, la structure n'est possible que pour $0,8 \leq t \leq 1,08$. Toutefois, la pérovskite sera d'autant plus stable que t est proche de 1.

Pour $t=1$: tous les ions sont en contact, on aura un empilement compact parfait.

Pour $t>1$: l'ion B peut être mobile dans le réseau.

Pour $t<1$: l'ion A peut être mobile dans le réseau.

Le second critère de stabilité de la structure est l'ionicité des liaisons. La quantité de liaisons ioniques est proportionnelle à la différence d'électronégativité entre les cations et les anions. Elle est déterminée par l'électronégativité moyenne :

$$\bar{\chi} = \frac{(\chi_{A\text{-}O} + \chi_{B\text{-}O})}{2} \qquad (4\text{-}3)$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativités entre les cations des sites A et B et les oxygènes associés. La structure de la pérovskite a un caractère ionique prononcé.

La structure cubique idéale est conservée pour $0,95<t<1$. Pour des valeurs de t comprises entre 0,77 et 0,95, différents types de distorsions peuvent survenir (orthorhombique, rhomboédrique, etc.…) caractérisées par un abaissement de la symétrie. L'étude générale de ces distorsions constitue un vaste sujet. Nous retiendrons seulement que l'insertion d'ions de petite taille et de forte charge tels Ti^{4+} et Nb^{5+} dans les sites octaédriques et Na^{1+}, Ba^{2+} dans les sites dodécaédriques entraînent une forte covalence des liaisons M-O. Ceci favorise l'apparition des moments dipolaires au sein du réseau pérovskite, induisant ainsi l'apparition de propriétés non linéaires : piézoélectricité,

pyroélectricité et ferroélectricité (ou anti ferroélectricité). Dans le cas des structures non cubiques, l'effet entropique de la température favorise généralement une évolution vers une structure plus symétrique.

IV.4.4 Elaboration des monocristaux

Les compositions initiales ont été obtenues à partir des produits chimiques $BaCO_3$, TiO_2, Na_2CO_3 et Nb_2O_5 de haute pureté (>99.9%) par réaction à l'état solide selon l'équation suivante :

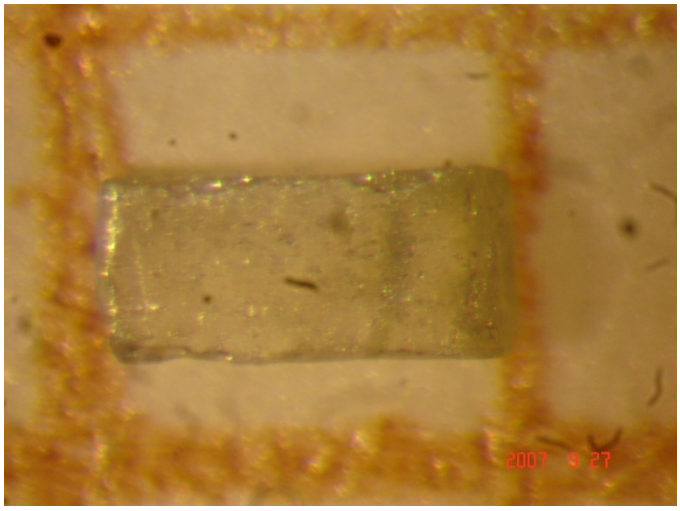
$$x\ BaCO_3 + x\ TiO_2 + \frac{(1-x)}{2}\ Na_2CO_3 + \frac{(1-x)}{2}\ Nb_2O_5 \rightarrow Na_{(1-x)}Ba_xNb_{(1-x)}Ti_xO_3 + (\frac{1+x}{2})\ CO_2 \uparrow$$

$Na_{(1-x)}Ba_xNb_{(1-x)}Ti_xO_3$ (soluté) est mélangé à une quantité de borate de sodium $Na_2B_4O_7$ (solvant) correspondant à un rapport en poids $\frac{soluté}{solvant} = \frac{2}{3}$. Le choix du solvant est guidé : - par son bas point de fusion (Tf=741°C), - présence de sodium commun à la fois au solvant et au soluté, limitant la pollution des cristaux,- présence de bore dont le rayon ionique est incompatible avec la structure pérovskite.

L'ensemble est porté à 1100 °C, à l'air, en creuset en platine (charge totale 30g). Après un palier de 12 heures à cette température, un refroidissement lent est effectué à la vitesse de 10 °C/h jusqu'à 1000 °C, puis à 1°C/h jusqu'à la température de 850 °C. L'alimentation du four est alors coupée et il refroidit naturellement jusqu'à la température ambiante.

Les cristaux sont dégagés par dissolution du solvant dans l'acide nitrique 0.1 N, à chaud. La figure IV-5 représente un monocristal de $Ba_{0,16}Na_{0,84}Ti_{0,16}Nb_{0,84}O_3$ (BTNN16/84).

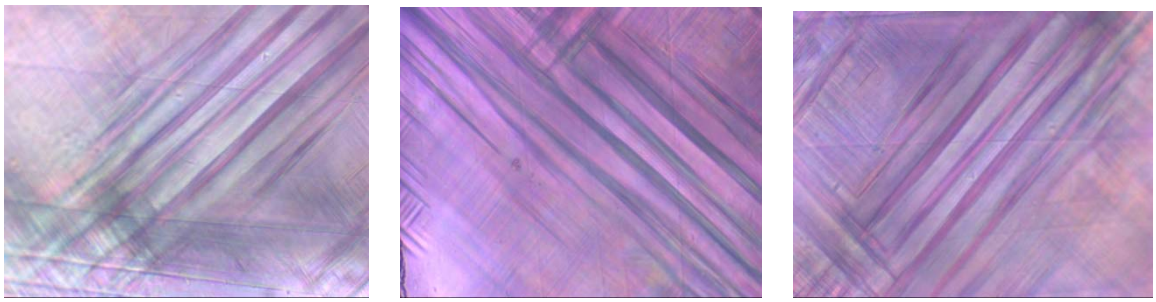
Ce cristal parallélépipédique de dimensions 0,46x0,97x0,32mm^3 a été sélectionné pour la mesure ; il a été préalablement orienté par diffraction des rayons X de manière à réaliser des diagrammes de Laue, ceux-ci indiquent que l'axe **a** ou **b** -symétrie quadratique- est orienté perpendiculairement à la plus grande facette du cristal visible sur la photo (figure IV-3). L'axe **c** est parallèle à la plus grande dimension du cristal. Une couche de laque d'argent a été déposée sur chacune des plus grandes facettes et un fil d'argent a été collé au centre de la grande facette par de la laque pour suspendre le cristal dans la cellule de mesure et assurer les contacts électriques. Le cristal a été séché sous vide à 420K puis la cellule a été remplie d'hélium pour assurer une bonne homogénéité thermique.



(a)

Figure IV-3 : Photographie d'un monocristal de BTNN16/84
(a) : Le cristal posé sur du papier millimétré (l'axe b est perpendiculaire à la facette).

L'observation du cristal en lumière polarisée à l'aide d'un microscope Leitz Ortholux II Pol révèle que le cristal est anisotrope et biréfringent. De plus on peut observer une structure en domaines à 300K (figure IV-4), il apparaît deux directions de parois à 90°. L'évolution de la structure en domaines a été suivie par chauffage de 300 à 650K (figure IV-5). On note une disparition des domaines au voisinage de 460K, le cristal restant alors anisotrope dans une symétrie différente du système cubique type Pm3m de la pérovskite. On observe la réapparition des domaines au refroidissement :



1) $\theta = 0^0$ 2) $\theta = 45^0$ 3) $\theta = 90^0$

Figure IV-4 : Structure en domaines d'un cristal de BTNN 16/84

Rotation de la platine du microscope (pas de 45°)

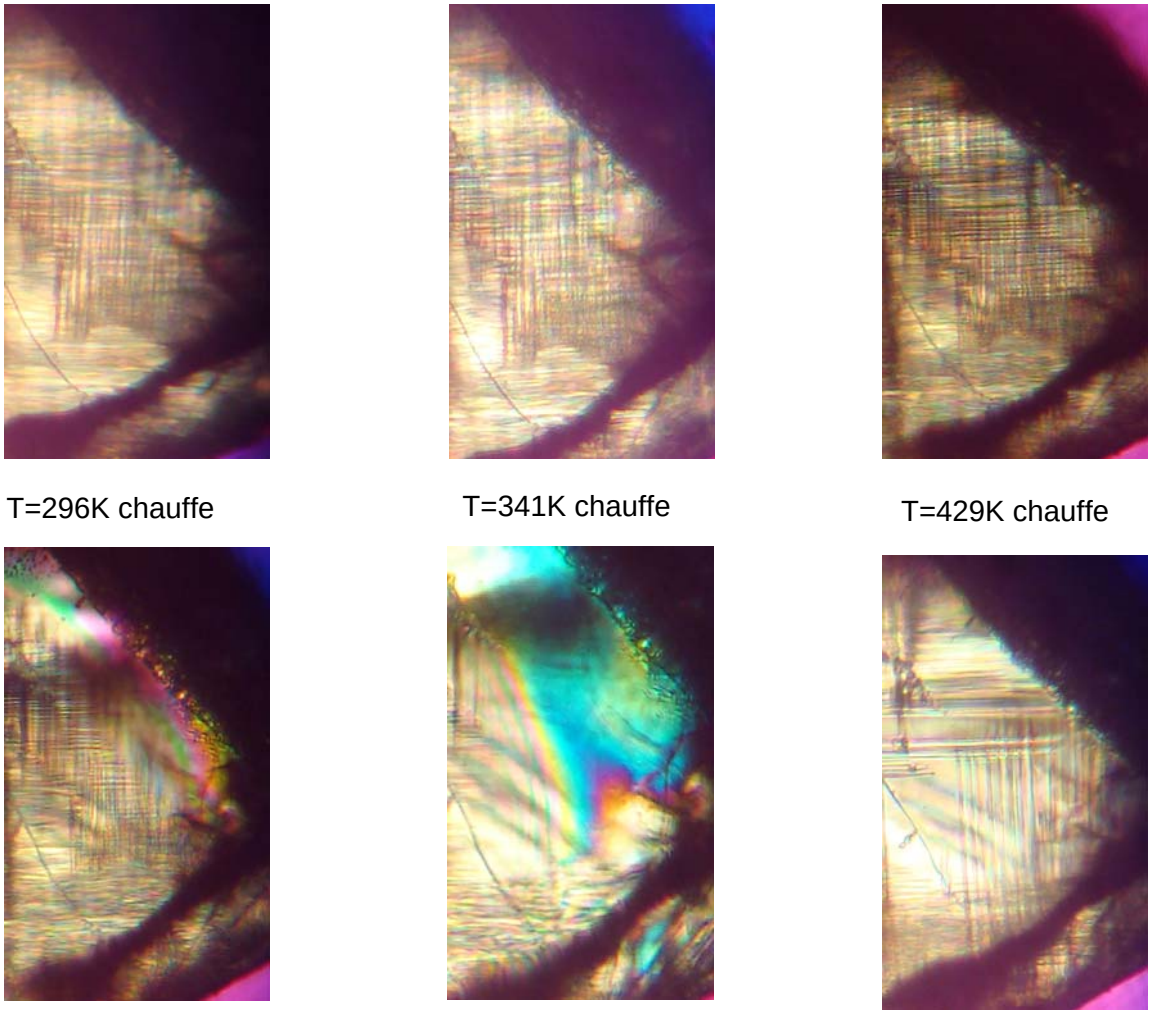


Figure IV-5 : Evolution en température de la structure en domaines

IV.4.5 Caractérisation chimique et structurale d'un monocristal de BTNN 16/84

IV.4.5.1 Microanalyse X par sonde électronique

L'analyse élémentaire quantitative et ponctuelle est réalisée à l'aide d'une microsonde de Castaing Camebax SX100 à la température ambiante. Cette dernière a donné la composition suivante : $Ba_{0,16}Na_{0,84}Ti_{0,16}Nb_{0,84}O_3$.

IV.4.5.2 Analyse par diffraction des Rayons X

Un cristal de dimensions 0,125 x 0,125 x 0,02 mm^3 a été sélectionné pour l'enregistrement des données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre automatique

Nonius Kappa CCD utilisant la radiation Mo-Kα ($\lambda = 0,71073$ Å) et un monochromateur en graphite. Le tableau IV-2 rassemble les conditions de collecte et d'affinement. Les conditions d'extinction sont compatibles avec le groupe P4mb. Les données sont corrigées des effets de Lorentz–polarisation, et une correction d'absorption empirique de type multiscan utilisant le programme SCALEPACK [11] a été appliquée.

Les programmes SHELXLS 97 et SHELXL 97 [12] ont été utilisés respectivement pour la résolution et l'affinement structural. La composition du cristal a été fixée sur la base de l'analyse chimique. Les positions des atomes de Nb ou Ti d'une part et Ba ou Na d'autre part ne sont pas différenciés. L'affinement conduit aux valeurs de qualité suivantes $R_1 = 0,0314$ et $wR_2 = 0,0836$.

Les positions atomiques finales ainsi que les paramètres d'agitation thermique isotropes sont donnés au tableau IV-3. Dans les tableaux IV-4, sont présentés les principales distances interatomiques et angles. Les facteurs d'agitation thermique anisotropes figurent au tableau IV-5.

Formule empirique	$Ba_{0,16}\ Na_{0,84}\ Nb_{0,84}\ Ti_{0,16}\ O_3$
Masse molaire	177,77
Température	293(2) K
Longueur d'onde	0,71073 Å
Système cristallin	quadratique
Groupe d'espace	P4bm, n°100
Paramètres cristallins	a = 5,5845(3) Å α= 90°.
	b = 5,5845(3) Å β= 90°.
	c = 3,9453(2) Å γ = 90°.
Volume	123,041(11) $Å^3$
Z	2
Densité (calculée)	4,798 mg/m^3
Coefficient d'absorption	7,601 mm^{-1}
F(000)	162
Dimension du cristal	0,125 x 0,125 x 0,02 mm^3
Domaine Theta	3, 65 to 31, 92°.
Limite sur h, k et l	-8<=h<=8, -8<=k<=8, -5<=l<=5
Nombre de réflexions	1670
Nombre de réflexions indépendantes	246 [R(int) = 0,0333]
Etat Complet pour Theta = 31,92°	100,0 %
Méthode d'affinement	Moindres carrées sur F^2 - (matrice complète)
Données / contraintes / paramètres	246 / 0 / 18
S (Indice de qualité sur les ΔF^2)	1,271
Facteurs de désaccord [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0284, wR2 = 0,0815
Facteurs de désaccord (toutes les données)	R1 = 0,0314, wR2 = 0,.0836
Coefficient d'extinction	0,128(15)
$\Delta\rho_{max}$ et $\Delta\rho_{min}$	1,508 and -0,639 $e.Å^{-3}$

Tableau IV-2 : Données cristallographiques et conditions de collections et d'affinement pour BTNN 16/84.

Atomes	x	y	z	Ueq(10^3 Å^2)
Na(1)	1/2	0	0,4840(50)	16(1)
Ba(1)	1/2	0	0,4840(50)	16(1)
Nb(1)	0	0	0	13(1)
Ti(1)	0	0	0	13(1)
O(1)	0,2623(7)	0,2377(7)	-0,0170(100)	27(3)
O(2)	0	0	-0,05110(120)	34(2)

Tableau IV-3 : Positions atomiques et agitations thermiques dans BTNN 16/84

La solution solide est élaborée à partir de $NaNbO_3$ par substitution d'ions de charge et de rayons ioniques différents : de Ti^{4+} à Nb^{5+} (r_{Ti}^{4+}=0,605, r_{Nb}^{5+}=0,64 en coordinence 6 octaédrique) et de Ba^{2+} à Na^{+} dans les cages dodécaédriques (r_{Na}^{+}=1,18 en coordinence 8, r_{Ba}^{2+}=1,61en coordinence 12) [13]. Alors que $NaNbO_3$ présente à température ambiante une variété orthorhombique antiferroélectrique de groupe d'espace Pbma, l'introduction de Ba et de Ti provoque l'apparition de propriétés ferroélectriques. Il a été démontré sur des cristaux de $NaNbO_3$ obtenus par la méthode de flux et soumis à un champ électrique externe, l'apparition d'une phase métastable ferroélectrique qui subit une transition ferroélectrique –paraélectrique au voisinage de 580K [14]. La substitution de faibles quantités de Li^{+} à Na^{+} dans $NaNbO_3$ provoque également l'apparition d'une phase ferroélectrique [15].

Dans la structure de $Ba_{0,16}Na_{0,84}Nb_{0,84}Ti_{0,16}O_3$, les atomes de niobium et de titane occupent les sites octaédriques, L'octaèdre (Nb, Ti) O_6 est distordu avec deux distances courtes et longues respectivement de 1,93 et 2,02 Å le long de l'axe c (figure IV-6). On peut décrire la structure comme composée d'une chaîne d'octaèdres avec des distances axiales respectivement courtes et longues, ces chaînes étant liées à des chaînes identiques par les quatre sommets équatoriaux. L'atome central Nb ou Ti ne se situe pas dans le même plan que les atomes d'oxygène équatoriaux (1,947Å). Les ions Na^{+} ou Ba^{2+} occupent un site de coordinence 8+4 avec 8 distances entre 2,72 et 2,79 Å et 4 distances longues (2,86Å) (figure IV-7).

Dans le cas de la structure de $NaNbO_3$, à température ambiante, on peut observer une succession de distances Nb-O (courtes-courtes et longues-longues) de 1,93 et 1,96 Å respectivement avec un centre de symétrie dans la maille et une phase antiferroélectrique alors que les ions Nb^{5+}, ne sont pas au centre de gravité de l'octaèdre (figure IV-8).

Na(1)-O(1)#1	2,73(4)	O(1)-Ba(1)#17	2,86(4)
Na(1)-O(1)	2,73(4)	O(1)-Na(1)#17	2,86(4)
Na(1)-O(1)#2	2,72(4)	O(2)-Ti(1)#16	1,93(5)
Na(1)-O(1)#3	2,72(4)	O(2)-Nb(1)#16	1,93(5)
Na(1)-O(2)#4	2,7923(4)	O(2)-Na(1)#18	2,7923(4)
Na(1)-O(2)#5	2,7923(4)	O(2)-Na(1)#19	2,7923(4)
Na(1)-O(2)#6	2,7923(4)	O(2)-Ba(1)#19	2,7923(4)
Na(1)-O(2)#3	2,7923(4)	O(2)-Ba(1)#18	2,7923(4)
Na(1)-O(1)#7	2,86(4)	O(2)-Na(1)#17	2,7923(4)
Na(1)-O(1)#8	2,86(4)	O(2)-Ba(1)#16	2,7923(4)
Na(1)-O(1)#9	2,86(4)	O(2)-Ba(1)#17	2,7923(4)
Na(1)-O(1)#10	2,86(4)	O(2)-Na(1)#16	2,7923(4)
Nb(1)-O(2)#3	1,93(5)	O(2)#3–Nb(1)–O(1)#11	91.9(12)
Nb(1)-O(1)#11	1,9774(14)	O(2)#3–Nb(1)–O(1)	91.9(12)
Nb(1)-O(1)	1,9774(14)	O(1)#11–Nb(1)–O(1)	176(2)
Nb(1)-O(1)#12	1,9774(14)	O(2)#3–Nb(1)–O(1)#12	91.9(12)
Nb(1)-O(1)#7	1,9774(14)	O(1)#11–Nb(1)–O(1)#12	89.93(8)
Nb(1)-O(2)	2,02(5)	O(1)–Nb(1)–O(1)#12	89.93(8)
Nb(1)-Ba(1)#12	3,384(11)	O(2)#3–Nb(1)–O(1)#7	91.9(12)
Nb(1)-Na(1)#12	3,384(11)	O(1)#11–Nb(1)–O(1)#7	89.93(8)
Nb(1)-Na(1)#13	3,384(11)	O(1)–Nb(1)–O(1)#7	89.93(8)
Nb(1)-Na(1)#14	3,384(11)	O(1)#12–Nb(1)–O(1)#7	176(2)
O(1)-Ti(1)#15	1,9785(14)	O(2)#3–Nb(1)–O(2)	180.000(3)
O(1)-Nb(1)#15	1,9785(14)	O(1)#11–Nb(1)–O(2)	88.1(12)
O(1)-Na(1)#16	2,72(4)	O(1)–Nb(1)–O(2)	88.1(12)
O(1)-Ba(1)#16	2,72(4)	O(1)#12–Nb(1)–O(2)	88.1(12)
O(1)-Na(1)#12	2,86(4)	O(1)#7–Nb(1)–O(2)	88.1(12)
O(1)-Ba(1)#12	2,86(4)		

Les transformations de la symétrie utilisée pour générer les atomes équivalentes :
#5 x+1, y, z+1 #6 x+1/2,-y-1/2, z+1 #7 y,-x,z
#8 -y+1, x, z #9 -y+1, x, z+1 #10 y,-x,z+1 #11 -x,-y,z
#12 -y,x,z #13 x-1,y,z #14 -y,x-1,z #15 x+1/2,-y+1/2,z
#16 x, y, z-1 #17 -y, x, z-1 #18 x-1, y, z-1 #19 -y, x-1, z-1

Tableau IV-4 : Distances interatomiques [Å] et angles [°] dans BTNN 16/84

Atomes	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Na(1)	18(1)	18(1)	11(3)	0	0	1(1)
Ba(1)	18(1)	18(1)	11(3)	0	0	1(1)
Nb(1)	13(1)	13(1)	14(1)	0	0	0
Ti(1)	13(1)	13(1)	14(1)	0	0	0
O(1)	28(2)	28(2)	27(9)	-6(6)	6(6)	-11(2)
O(2)	48(3)	48(3)	6(3)	0	0	0

Tableau IV-5 : Paramètres de déplacement anisotrope (10^3x $Å^2$) dans BTNN 16/84.

Les facteurs de déplacement anisotrope sont calculés selon l'expression :

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

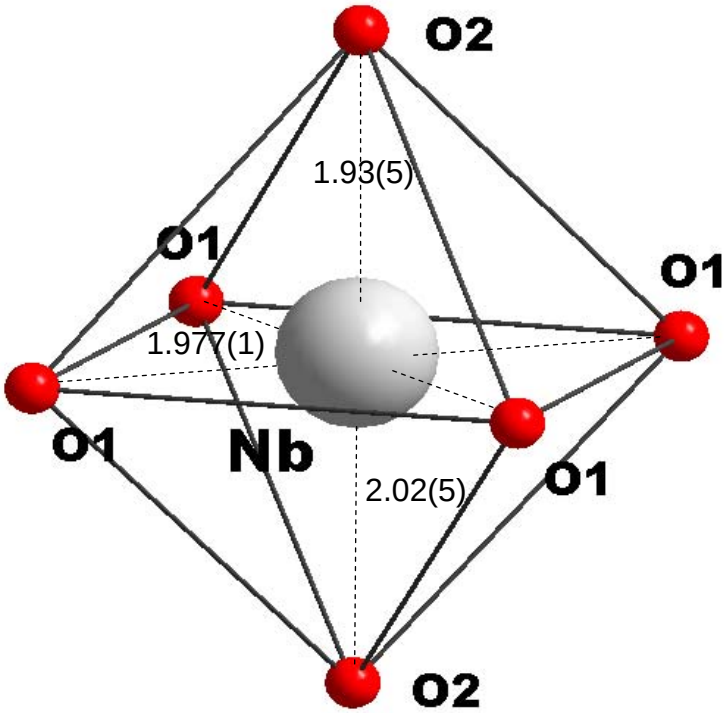


Figure IV-6 : Octaèdre $Nb(Ti)O_6$ dans BTNN16/84

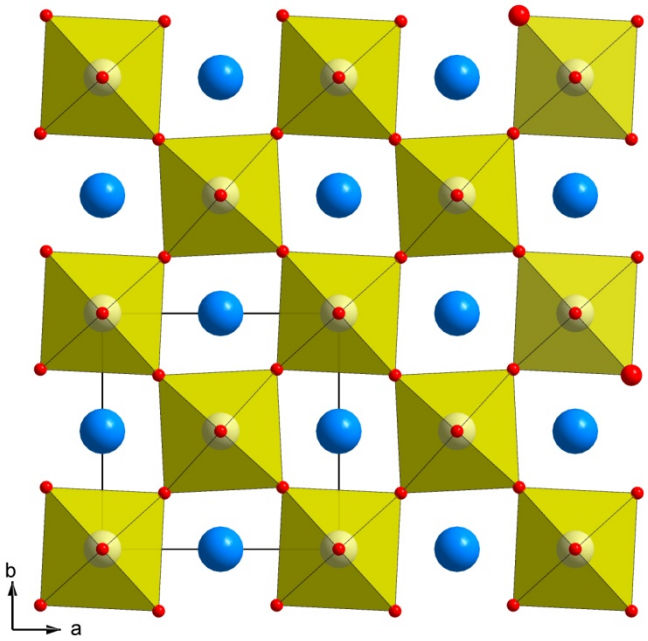


Figure IV-7 : Projection de la structure de BTNN16/84 sur le plan ab
Octaèdre en jaune, Na et Ba en bleu

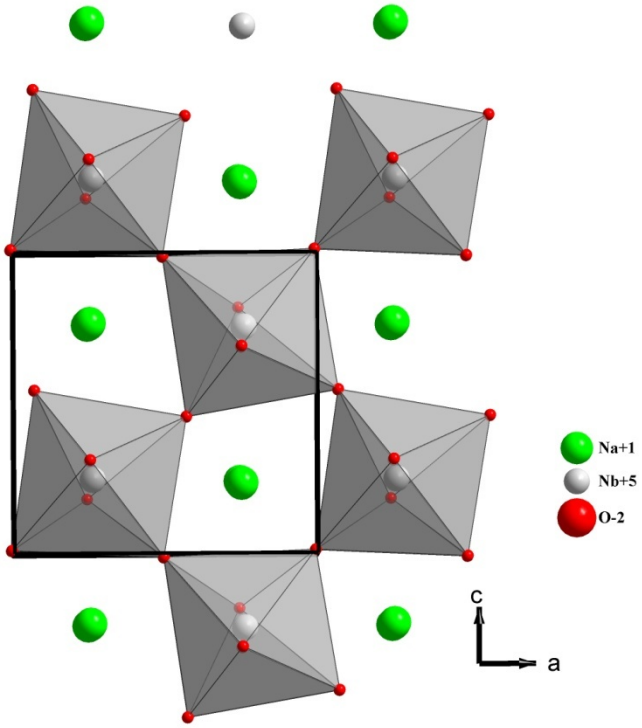


Figure IV-8 : Projection selon b de la structure à température ambiante de $NaNbO_3$

IV.5 Mesures diélectriques

La mesure de la permittivité diélectrique relative $\varepsilon_r^{'}$ est effectuée sur un monocristal. Une goutte de laque d'argent a été déposée sur chacune des plus grandes facettes et un fil d'argent à été collé par de la laque pour suspendre le cristal dans une cellule de mesure et assurer les contacts électriques (figure IV-9). Le cristal a été séché sous vide à 420K puis la cellule a été remplie d' d'hélium pour assurer une bonne homogénéité thermique.

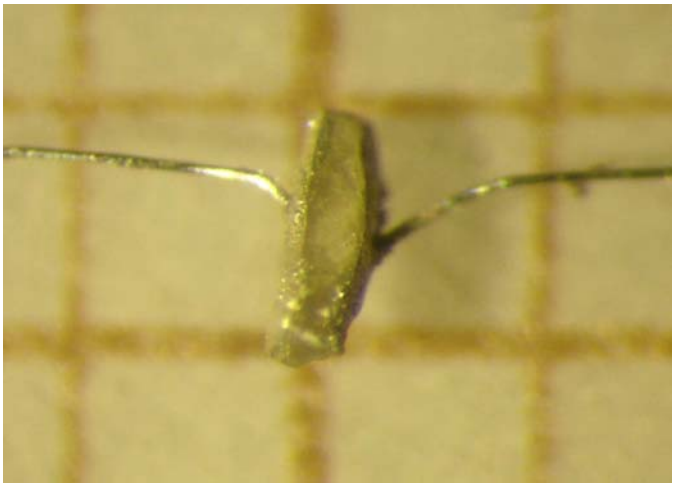


Figure IV-9 : Le cristal BTNN 16/84 avec ses électrodes et les fils de mesure

VI.5.1 Mesures de capacité et de facteur de pertes diélectriques

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un impédancemètre HP4194. L'échantillon a été soumis à une chauffe avec un taux de 0,87K/mn suivie d'un refroidissement à 0,88K/mn. La programmation thermique utilise un appareil Eurotherm type 902. Les valeurs de la capacité et du facteur de pertes ont été enregistrées à l'aide d'un PC. Les valeurs de ε'_r sont calculées en assimilant l'échantillon à un condensateur plan d'une surface de 0,446mm^2 et d'épaisseur 0,32mm. La direction du champ électrique appliqué durant la mesure est parallèle à l'axe **b** du cristal. La valeur de ε'_r mesurée est donc en principe ε'_{r22}, cependant la présence de nombreux défauts et de domaines au sein du cristal nous interdit une interprétation aussi rigoureuse et la valeur de la permittivité relative réelle mesurée sera écrite sans indices. Les résultats des mesures sont rapportés dans les figures suivantes IV-10 à IV-13.

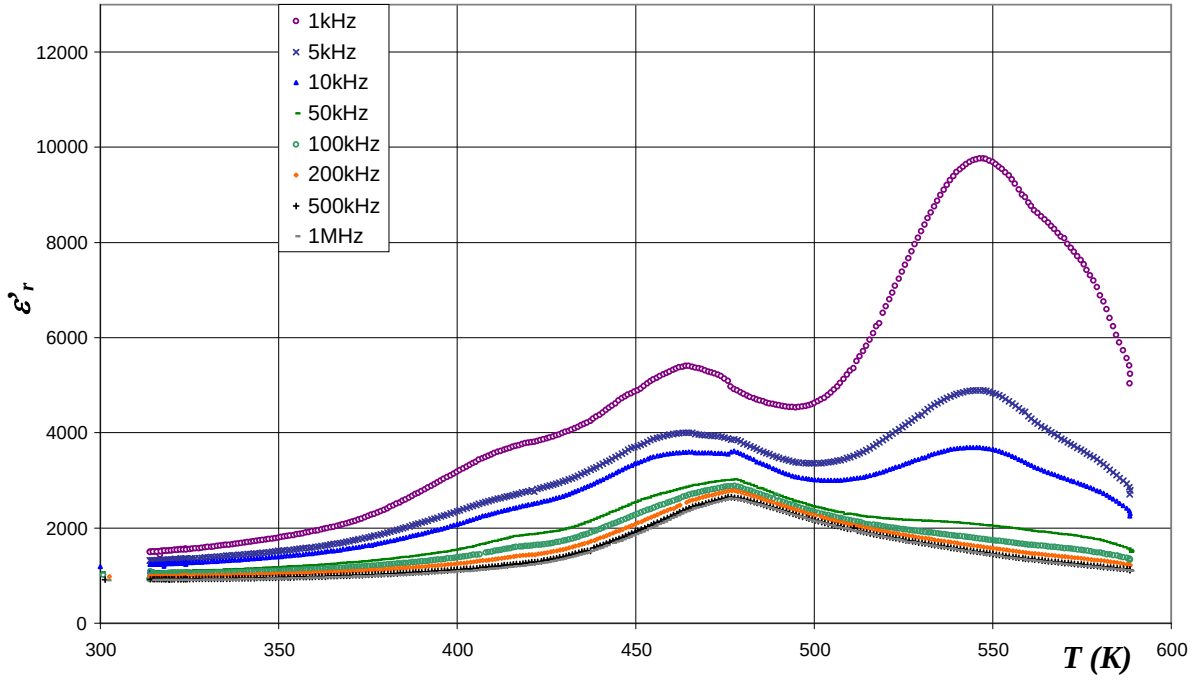


Figure IV-10 : Evolution thermique de la permittivité relative réelle ε'_r d'un cristal de BTNN16/84 en chauffe et à différentes fréquences.

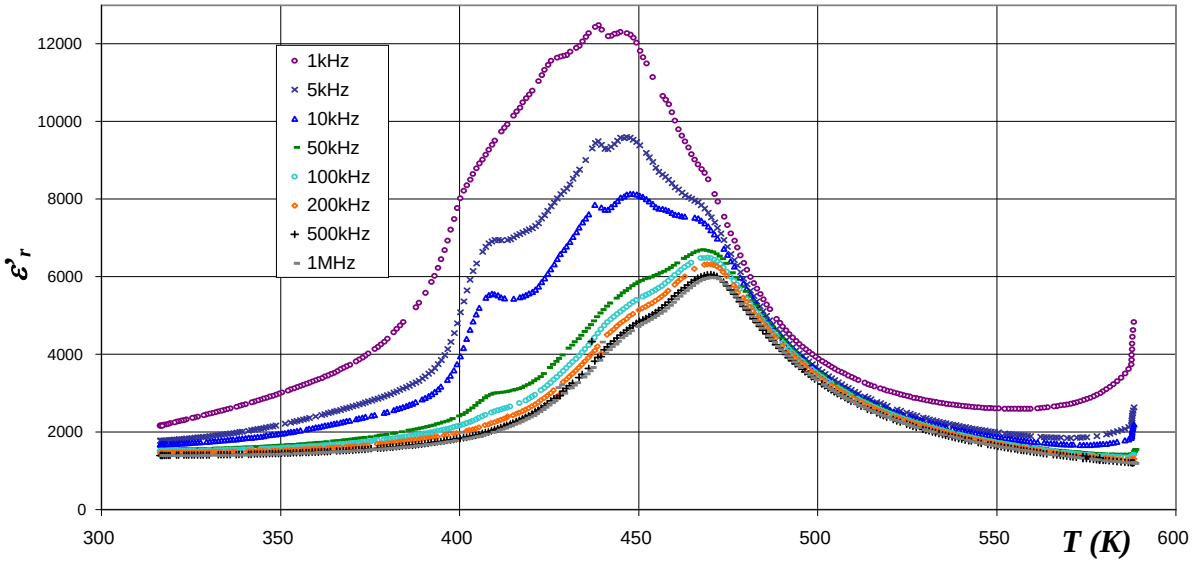


Figure IV-11 : Evolution thermique de la permittivité relative réelle ε'_r d'un cristal de BTNN16/84 au refroidissement et à diverses fréquences.

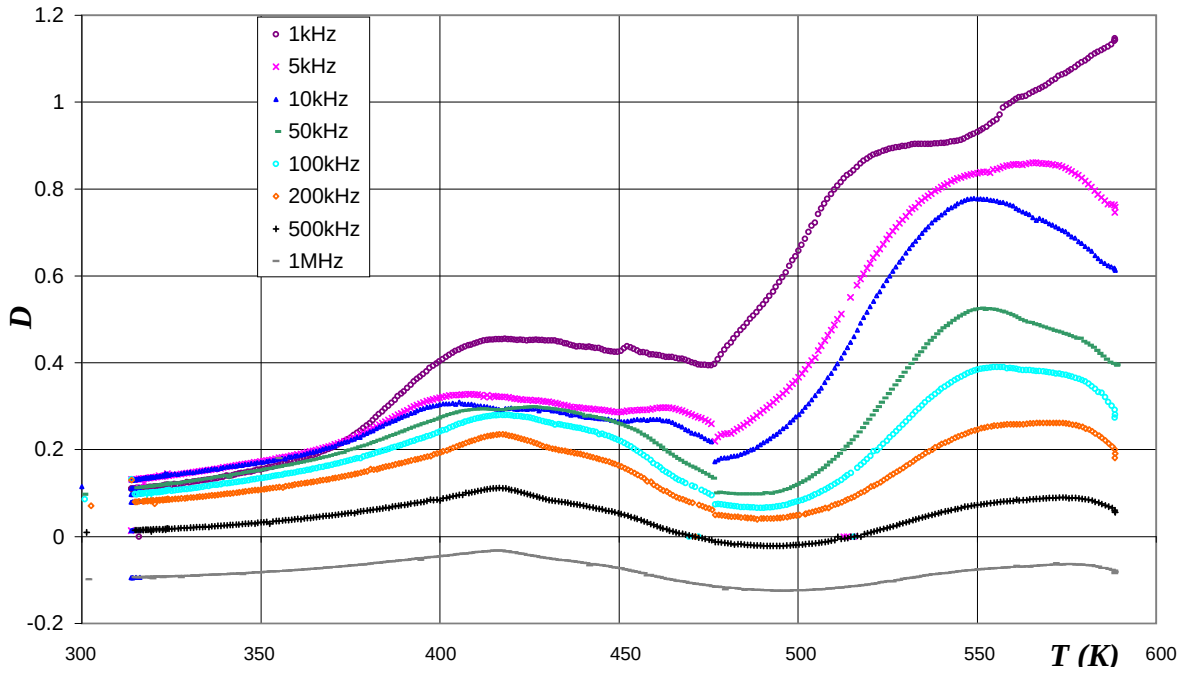
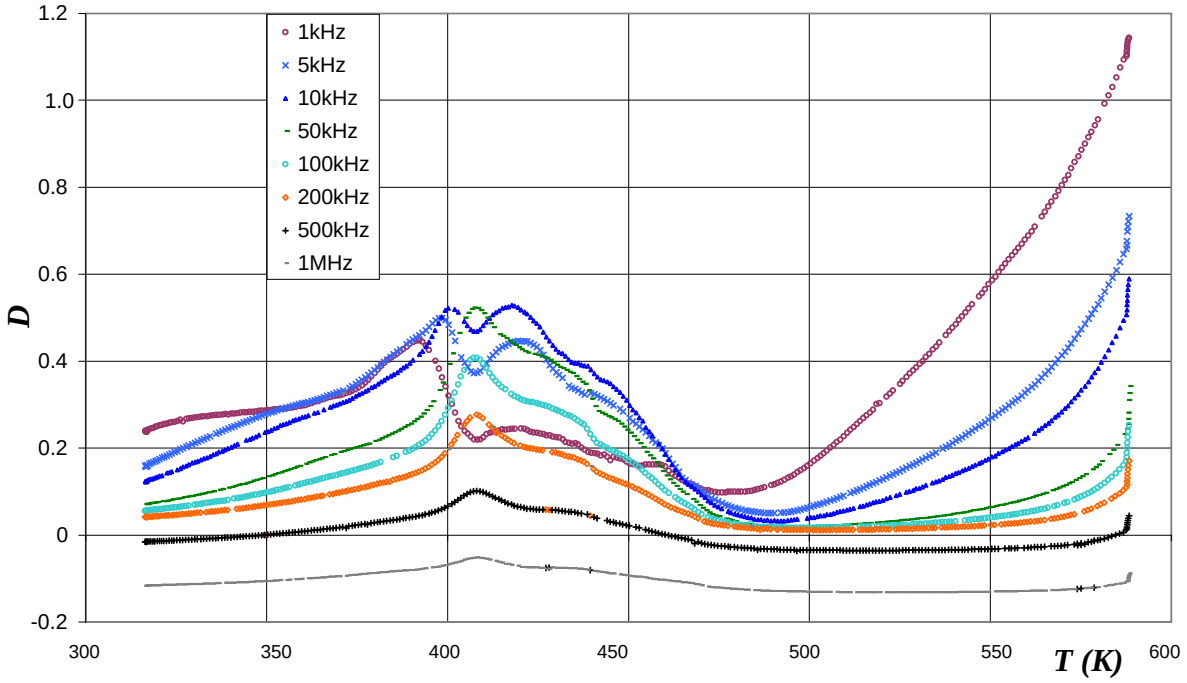


Figure IV-12 : Evolution thermique du facteur de pertes diélectriques D pour un cristal de BTNN16/84 en chauffe et à différentes fréquences.



igure IV-13 : Evolution thermique du facteur de pertes diélectriques D pour un cristal de BTNN16/84 au refroidissement et à diverses fréquences.

L'interprétation de l'évolution thermique de la permittivité et des pertes diélectriques est complexe et varie notablement en fonction de la fréquence et du signe de variation de la température. Cependant quelques constatations peuvent être proposées.

Sur la figure IV-10, relative à l'évolution de la permittivité en chauffe, on observe deux accidents :

- à 1kHz, en chauffe deux maxima apparaissent à 465 et 547K, notons que le second maximum n'est visible que pour les fréquences inférieures à 50kHz.
- au refroidissement un seul maximum est visible à 444K.

Le second maximum observé à haute température en chauffe disparaît au refroidissement, il semble peu probable de l'attribuer à un changement de symétrie ; en revanche, le 1er maximum observé à la fois en chauffe et au refroidissement peut être logiquement attribué à la transition de Curie entre un état ferroélectrique et paraélectrique. Il a été fait état d'une transition quadratique - cubique lors de l'étude sur céramique de la composition x=0,9. Cependant l'observation de la biréfringence au dessus de la transition correspondant à la disparition de la structure en domaines contredit cette hypothèse, on peut suggérer une symétrie quadratique de groupe d'espace centrosymétrique comme P4/mbm, l'apparition de la phase cubique prototype se faisant alors à plus haute température.

Un important phénomène d'hystérèse apparaît entre la chauffe et le refroidissement ;

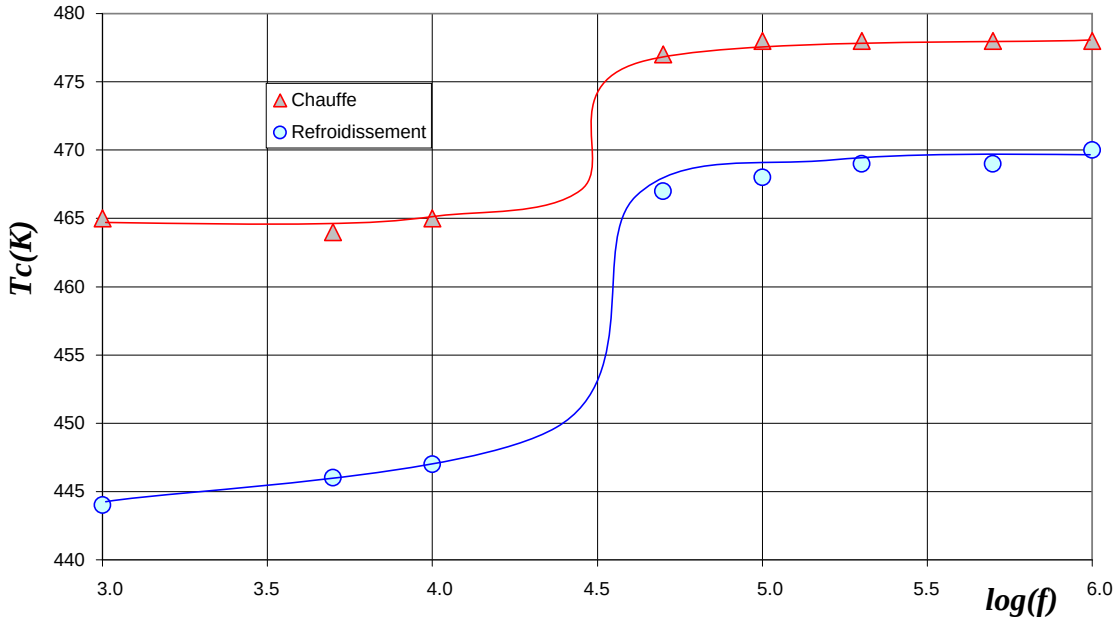


Figure IV-14 : Evolution de Tc en fonction de la fréquence pour le cristal BTNN16/84.

La figure IV-14, basée sur le comportement diélectrique, illustre ce comportement. L'écart observé est en moyenne de 20K aux basses fréquences (inférieures à 32kHz) et de 8K aux fréquences supérieures.

La température de Curie observée pour le cristal - en chauffe à 1kHz - est inférieure de 45K à celle de la céramique correspondant à x=0,9, si l'on se reporte à la droite de variation de Tc avec x représentée à la figure IV-15, on peut attribuer cet écart au fait que le cristal est moins riche en niobate de sodium que dans la composition du mélange de départ (x=0,9) soit une valeur de x=0,82. Cet écart est acceptable compte tenu du procédé de cristallogenèse, il est par ailleurs voisin de la composition moyenne déterminée par microsonde x=0,84.

Sur la courbe d'évolution thermique de ε'_r en chauffe (figure IV-10) et encore plus nettement sur la courbe de refroidissement (figure IV-11) on observe un épaulement vers 410K ; un tel accident avait été observé pour la céramique BTNN de composition x=0.9, autant pour la variation thermique de ε'_r que pour celle du coefficient de charge piézoélectrique d_{31} elle pourrait être due à une transition de phase dans le domaine ferroélectrique. Une transition orthorhombique-quadratique dans le domaine ferroélectrique a par exemple été observée pour $BaTiO_3$ [16-17].

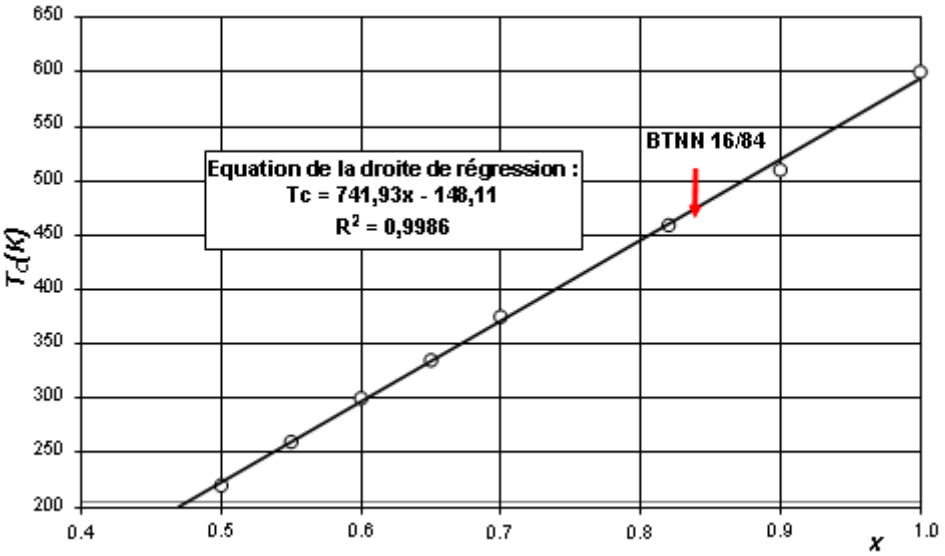


Figure IV-15 : Droite de variation de la température de Curie ferroélectrique des céramiques BTNN [1] avec la composition et report de la valeur correspondant au cristal BTNN16/84. (mesuré à 1kHz en chauffe).

Les valeurs de ε'_r observées sont importantes dès 300K notamment aux faibles fréquences: 1250 à 10kHz et 1500 à 1kHz. Les valeurs sont plus faibles pour les fréquences plus élevées (50kHz-1MHz) mais restent cependant supérieures à 900.

IV.5.2 Mesures piézoélectriques

L'impédancemètre HP4194 utilisé précédemment permet également une analyse fine des variations de l'impédance du cristal avec la fréquence. La figure IV-16 montre que les spectres d'impédance présentent des résonances piézoélectriques sur le cristal brut ou polarisé. L'effet de l'application d'un champ électrique continu de 1,2kV/mm sur le cristal entre 450 et 300K modifie sensiblement l'allure du spectre. Les résonances sont amplifiées et légèrement déplacées en fréquence, l'état de polarisation du cristal a été modifié, il se comporte donc comme un ferroélectrique.

-

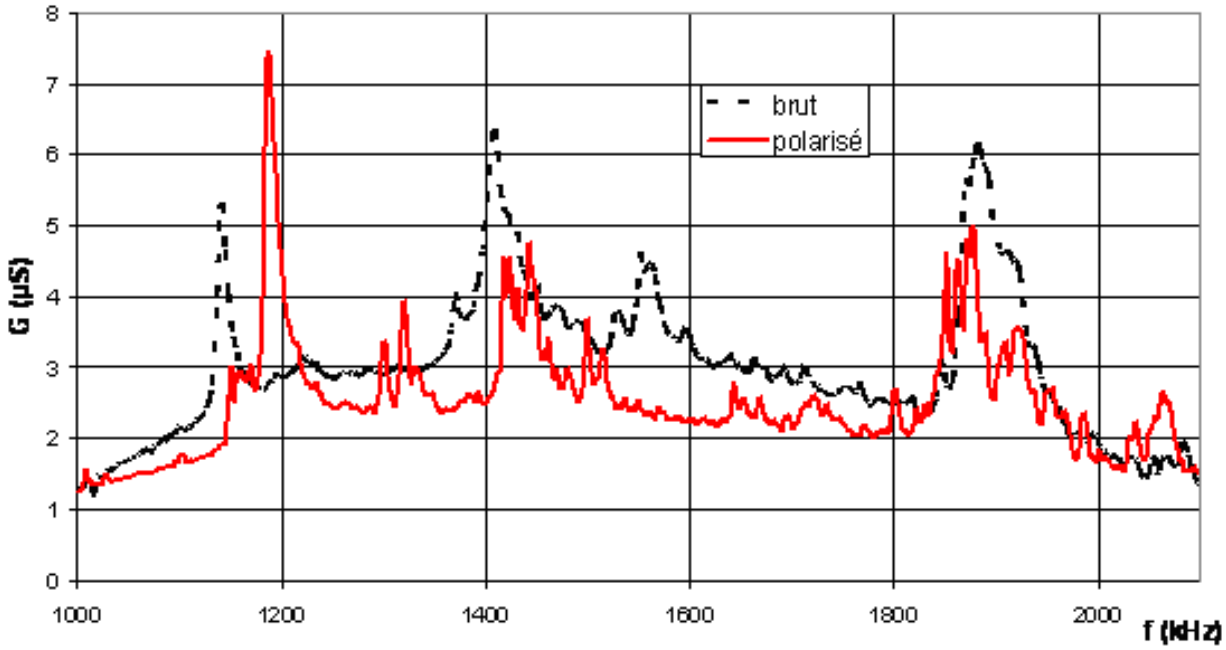


Figure IV-16 : Résonances piézoélectriques dans le cristal BTNN16/84

Le cercle d'impédance observé pour la résonance proche de 1200kHz est représenté à la figure IV-17, il est caractéristique d'une résonance piézoélectrique, le cercle calculé

pour un circuit équivalent à l'échantillon est également reporté sur la figure IV-17. Le cristal n'est toutefois pas d'assez bonne qualité pour permettre un calcul correct des coefficients de charge.

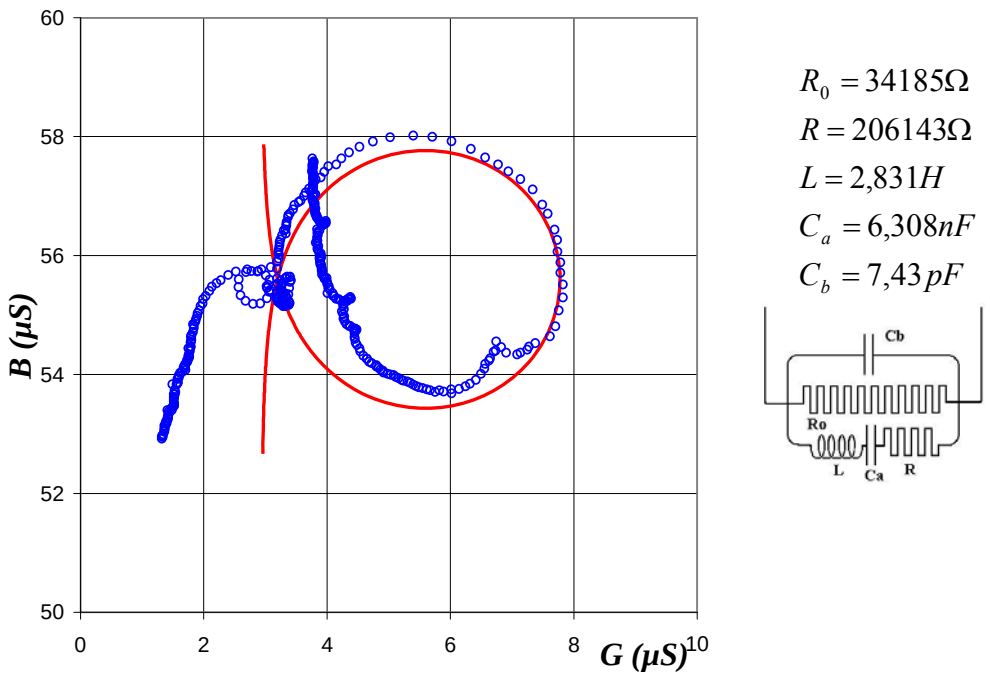


Figure IV-17 : Cercle d'admittance au voisinage de 1200KHz dans le cristal BTNN16/84.

VI.5.3 Mesures d'effet pyroélectrique

Le cristal préalablement polarisé a été soumis à un échauffement régulier avec un taux de 5,15K/mn, le courant de dépolarisation a été mesuré à l'aide d'un électromètre Keithley 610 °C et enregistré sur PC à l'aide d'une carte analogique-digital DAS8. Les variations du coefficient pyroélectrique $p = \frac{i}{s.b}$ avec $s=0{,}446mm^2$ et $b= 0{,}0858K/s$ sont reportées sur la figure IV-18. Le spectre de courant comporte beaucoup de bruit en raison de la faiblesse du signal due à la petite taille du cristal et à son orientation, un maximum apparaît cependant vers 440K au voisinage de la température de Curie ferroélectrique.

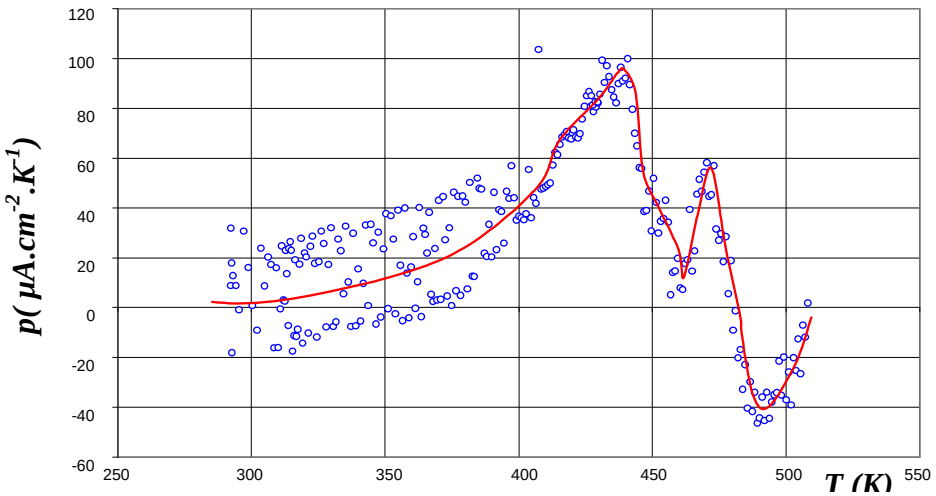


Figure IV-18 : Mesure de la dépolarisation thermique du cristal BTNN16/84 en chauffe (Evolution du coefficient pyroélectrique en chauffe à 5,15 K/mn)

IV.6 Conclusion

Ce travail montre la possibilité d'élaborer des cristaux piézoélectriques de BTNN, ce qui est un avantage par rapport au PZT pour lequel cette obtention est très difficile, de plus le matériau est exempt de plomb et non toxique. Le cristal obtenu est de composition $Ba_{0,16}Na_{0,84}Ti_{0,16}Nb_{0,84}O_3$. Une transition de phase paraélectrique-ferroélectrique a été observée autour de 440 K par diverses techniques (disparition de la structure en domaines, mesures diélectriques, mesure de l'effet pyroélectrique). Une transition de phase dans l'état ferroélectrique vers 410K est probable. La séquence de transition de phases serait:

P4bm (Z=2) F → P4mm (Z=1) F → P4/mbm (Z=2) P → Pm3m (Z=1) P

Avec F ferroélectrique, P paraélectrique, Z nombre de motifs par maille.

Deux types de distorsion sont à l'origine des transitions de phase dans la pérovskite : la rotation des octaèdres et le déplacement de l'atome central dans l'octaèdre, ces distorsions peuvent être aussi couplées. Stokes et al. [18] ont établi sur la base de la théorie des groupes et des distorsions envisagées, toutes les relations de groupe à sous groupe possibles à partir de la structure prototype pérovskite. La séquence que nous proposons, s'inscrit tout à fait dans les transitions de phases prédites et est caractéristique de celles qui font intervenir le déplacement de l'atome central dans l'octaèdre à l'origine des propriétés ferroélectriques ou antiferroélectriques.

La structure cristalline de la phase stable à température ambiante a été résolue, La symétrie est quadratique avec le groupe d'espace polaire *P4bm, Z=2*. Les paramètres cristallins sont *a = b=5,5845(3) Å, c = 3,9453(2) Å*. Les facteurs de mérite sont R_1 = *0,0314* et wR_2 = *0,0836*. Une structure en domaines ferroélastiques a été observée, elle disparait à Tc (température de curie), les transitions ferroélastiques et ferroélectriques étant vraisemblablement couplées.

Références bibliographiques du chapitre IV

[1] H. Khemakhem, R. Von der Mühll, A. Simon and J. Ravez, J. Phys. Condens. Matter. 12 (2000) 5951-59.

[2] R. Von der Mühll, A. Simon, H. Khemakhem and J. Ravez, Ann. Chim. Sci. Mat. 26 (2001) 127-130.

[3] S. Shao, J. Zhang, Z. Zhang, P. Zheng, M. Zhao, J. Li and C. Wang, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 125408-125412.

[4] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura: Ferroelectrics 37 (1981) 579; ibid: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 1298-12302.

[5] T. R. Guruaja, A. Safari and A. Halliyal, Amerc. Ceram. Soc. Bull. 65 (1986) 1601-1603.

[6] J. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar and R. E. Newnham, J. Amer. Ceram. Soc. 66 (1987) 664-667.

[7] D. Schwarzenbach, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, CH1015, Lausanne, (1993).

[8] G.M. Sessler & al. « Electrets », Topics in Applied Physics vol.33 Springer verlag, Berlin, (1980).

[9] International tables for X-ray crystallography, vol. I, kynoch Press, Birmingham, (1969).

[10] B. Jaffe, W. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, London, Academic Press, (1971) 317.

[11] Z. Otwinowski and W. Minor, "Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode". Methods in Enzymol. 276 A (1997) 307-326.

[12] G.M. Sheldrick, SHELXS-97 and SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, (1997).

[13] R.D. Shannon, Acta Cryst. A32 **(**1976) 751-767.

[14] K. Konieczny, Materials science and Engineering B60 (1999) 124-27.

[15] R. Von der Mühll, A. Sadel and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 51 (1984)176-182.

[16] H. D. Megaw, Nature 154 (1945) 484.

[17] S. Khemakhem, S. Yahyaoui, R. Ben Hassen, H. Khemakhem and A. Ben Salah, Solid State Sciences 5 (2003) 367-371.

[18] H.T. Stokes, E.H. Kisi, D.M. Hatch and al., Acta Cryst. B58 (2002) 934-938.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Nous avons tout d'abord décrit les méthodes de croissance (Czochralski ou tirage, croissance par flux) puis les généralités sur les techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations physico-chimiques des échantillons préparés lors de cette étude.

La première partie expérimentale de ce travail de recherche est consacrée à la croissance, des monocristaux de diphosphate de zinc et de sodium $Na_2ZnP_2O_7$ (NZPO) dopés par les ions des métaux de transition Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, et l'ion de terre rare Eu^{3+}. Les ions (Co^{2+}, Ni^{2+}) présentent le double intérêt : d'abord celui d'être pompable par des diodes laser de puissance dans le proche l'infrarouge (IR), ensuite celui d'émettre également dans le proche infrarouge (IR) alors que les ions (Mn^{2+}, Eu^{3+}) correspondent à une émission dans le visible.

Les paramètres de croissance ont été précisés. L'obtention de cristaux massifs de grandes dimensions et de bonne qualité optique nous a incités à approfondir les analyses spectroscopiques.

L'analyse spectroscopique a été réalisée à l'ICMCB de Bordeaux. L'interprétation des niveaux d'énergie des ions actifs cobalt, nickel, manganèse, et europium dans la matrice de diphosphates est très délicate et dépend du site occupé dans la matrice hôte. La méthode de résonance paramagnétique électronique (RPE) s'est avérée comme une méthode de choix pour localiser les ions dopants et faciliter l'interprétation des spectres d'absorption et d'émission associés aux transitions des niveaux d'énergie des ions dopants. Finalement, nous avons proposé les diagrammes des niveaux d'énergie de Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, et Eu^{3+} dans NZPO selon leurs sites, tétraédrique ou octaédrique.

La phase Na_2O-ZnO-P_2O_5 (NZPO) peut être obtenue sous forme vitreuse par trempe de la phase fondue à haute température. Les dopages avec les ions de transitions : Co, Ni, Mn, ainsi qu'avec les terres rares, en l'occurrence Eu ont été réalisés.

Leurs caractérisations par différentes techniques spectroscopiques (absorption, RPE,…) ont été menées. Comme pour les échantillons monocristallins, la connaissance de l'environnement des ions actifs est primordiale pour interpréter les spectres optiques et les diagrammes de niveaux d'énergie mis en jeu¨. Le rôle de la RPE est à souligner

Une comparaison avec les homologues cristallisés révèle une différence de comportement selon les ions dopants envisagés :

– pour le Co^{2+} l'environnement tétraédrique révélé par l'étude sur cristal est également celui observé dans le verre ainsi que le montrent les spectres d'absorption optique.

– dans le cas du Ni^{2+}, l'ion dopant se stabilise dans un environnement différent : tétraédrique dans les matériaux cristallisés, octaédrique dans le cas du verre. Ceci se traduit par un changement de couleur (cristal de couleur bleue, verre de couleur jaune) et par la position des bandes des spectres d'absorption optique.

– un cas particulier est à relever, celui du Mn^{2+}. : en effet nous avons pu montrer que dans le composé cristallisé, le Mn^{2+} occupait plusieurs sites en substitution du Zn et du Na ; alors que dans l'échantillon vitreux, le Mn^{2+} se situe seulement dans un environnement octaédrique (émission de luminescence dans le rouge, spectre RPE)

– l'ion Eu^{3+} occupe dans les deux types d'échantillons le site du Na (proximité des rayons ioniques et de la coordinence des éléments terres rares).

Ces matériaux présentent plusieurs types d'intérêt en terme d'applications, citons :

– les absorbants saturables dans le cas des verres et cristaux dopés au Co,

– les vitrocéramiques dans le cas du Ni pour fabriquer des guides d'onde ou pour le stockage d'énergie (génération de cristaux de tailles contrôlées par irradiation laser).

– comme luminophores dans les cas du Mn et de Eu.

La deuxième partie de ce travail a montré la possibilité d'élaborer des cristaux piézoélectriques de la solution solide $Na_{(1-x)}Ba_xNb_{(1-x)}TixO_3$ appelée BTNN.. Il s'inscrit dans la recherche de nouveaux matériaux diélectriques, à haute performance et exempts de plomb. Nous avons mis au point la croissance par une méthode de flux utilisant $Na_2B_4O_7$ comme solvant. Le cristal obtenu est de composition $Ba_{0.16}Na_{0.84}Ti_{0.16}Nb_{0.84}O_3$.

La structure cristalline de la phase stable à température ambiante a été résolue (système quadratique, groupe d'espace non centrosymétrique (polaire) P4bm, Z=2). Une structure en domaines ferroélastiques a été observée, elle disparait à Tc (température de curie), les domaines ferroélastiques et ferroélectriques étant vraisemblablement couplées La transition de

phase paraélectrique - ferroélectrique a été observée autour de 460 K par diverses techniques (disparition de la structure en domaines, mesures diélectriques, mesure des effets pyroélectrique et piezoélectrique). Une transition de phase dans l'état ferroélectrique vers 410K est probable. La séquence de transition de phases proposée est la suivante :

P4bm (Z=2) F → P4mm (Z=1) F → P4/mbm (Z=2) P → Pm3m (Z=1) P

La séquence que nous proposons, s'inscrit tout à fait dans les transitions de phases caractéristiques de celles qui font intervenir le déplacement de l'atome central dans l'octaèdre à l'origine des propriétés ferroélectriques ou antiferroélectriques.

ANNEXE

ANNEXE [A]

La RPE [1-3] est une technique très sensible qui permet de détecter des ions paramagnétiques en faible quantité (environ quelques ppm) et d'étudier les sites dans lesquels se trouvent ces ions puisque chaque site de symétrie différente donne des raies RPE distinctes.

Facteur g et symétrie du site

Le principe de cette technique consiste à placer un échantillon dans un champ magnétique $\overrightarrow{B_0}$, conduisant à une levée de la dégénérescence des doublets de Kramers. Il s'agit de l'effet Zeeman, caractérisépar l'hamiltonien Zeeman défini par :

$$H_{zeeman} = \mu_B g \overrightarrow{B_0} g.\vec{S}$$

Où μ_B est le magnéton de Bohr (égal à 9.2740 10^{24} J. T^{-1}) et le "facteur g" est un tenseur de dimension 3 × 3, caractéristique d'un centre paramagnétique et de sa symétrie dans le matériau étudié.

Si on considère un système avec un seul électron non apparié de spin électronique S=1/2, l'interaction magnétique conduit à l'éclatement des doublets de Kramers en deux états caractérisés par : $|M_S= +1/2>$ et $|M_S= -1/2>$. La différence d'énergie ΔE entre les deux état est égale à $\Delta E = g\mu_B B_0$. Si on soumet le système à une radiation micro-onde d'énergie $h\nu$ telle $h\nu = \mu_B g B_0$, une transition entre les deux états se produit une raie d'absorption est alors observée.

La position de la raie RPE dépend de l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes x, y et z du tenseur g. L'hamiltonien Zeeman s'écrit également :

$$H_{Zeeman} = \mu_B (g_x B_{0x} S_x + g_y B_{0y} S_y + g_z B_{0z} S_z).$$

Pour déterminer les valeurs de g_x, g_y et g_z, l'échantillon est placé dans la cavité RPE et une variation angulaire de son spectre dans un plan cristallographique connu peut être réalisée. La raie RPE passe par un extremum lorsque le champ magnétique est parallèle à un des axes du tenseur g. Connaissant le nombre de composantes du facteur g, la symétrie du site peut être déterminée :

- **Dans le cas d'un système isotrope (de symétrie cubique)**, $g_x=g_y=g_z=g$.
- **Dans le cas d'un système anisotrope de symétrie axiale**, $g_x=g_y=g_{//}$ et $g_z=g_{\perp}$. La symétrie du site est quadratique ou trigonale.
- **Dans un système de symétrie orthorhombique**, $g_x \neq g_y \neq g_z$.

Les valeurs du facteur g, en relation avec l'hamiltonien de champ cristallin, donnent les fonctions d'onde de l'état fondamental.

Dans le cas d'un système polyélectronique dont le niveau de base est un doublet de Kramers (ce qui est le cas pour les ions Eu^{3+}, et Mn^{2+}), on utilise les mêmes concepts en introduisant la notion de pseudo-spin S=1/2.

Structure hyperfine

Lorsque les ions paramagnétiques ont un spin nucléaire I non nul, ce dernier peut interagir avec le spin électronique, donnant une interaction hyperfine caractérisée par *A,* le tenseur de couplage hyperfin. $2I+1$ transitions résultent de cette interaction hyperfine. La figure A1-1 illustre les transitions RPE possibles (règles de sélection : $\Delta M_S=\pm 1$ et $\Delta M_I=0$) pour des systèmes S=1/2, I=0 et S=1/2, I=1/2. L'abondance naturelle des ions de spin nucléaire non nul étudiés est répertoriée dans le Tableau A1-1.

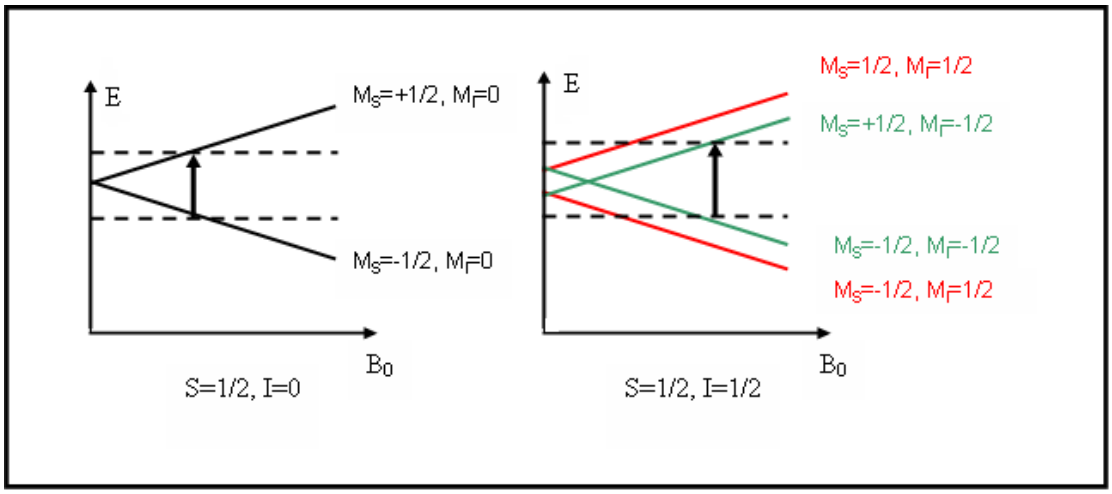


Figure A-1 : Energie des états de spin en fonction du champ magnétique B_0 appliqué

Atomes	*Spin nucléaire I*	*Abondance naturelle (%)*
^{59}Co	7/2	100
^{61}Ni	3/2	1.25
^{55}Mn	5/2	100.0
^{151}Eu	5/2	47.77

Tableau A-1 : Propriétés des isotopes de spin nucléaire non nul

Références

[1] A. Abragam et B. Bleaney, "Résonance Paramgnétique Electronique des ions de transition", Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires – Paris **(**1971**).**

[2] J. Livage, D. Vivien, D. Gourier, J. Darriet, Séminaire RMN-RPE en Chimie du Solide –Galem **(**1978**).**

[3] F. E. Mabbs, D. Collison, "Electron Paramagnetic Resonance of d transitions metal compounds", Elsevier - Amsterdam (1982**).**