



HAL
open science

Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés

Lucile Cornu

► **To cite this version:**

Lucile Cornu. Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés. Matériaux. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0082 . tel-01142564

HAL Id: tel-01142564

<https://theses.hal.science/tel-01142564>

Submitted on 15 Apr 2015

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Par Lucile CORNU

**Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite :
relation structure-propriétés**

Sous la direction de Véronique JUBERA et Manuel GAUDON

Soutenue le : 22 septembre 2014

Membre du jury :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de Recherche - ICMCB	Président
M. MOINE, Bernard	Directeur de Recherche ILM - Université de Lyon	Rapporteur
M. LEBLANC, Marc	Professeur Emérite IMMM - Université du Maine	Rapporteur
M. DEREN, Przemyslaw	Assistant Professor, INTiBS PAN - Polish Academy of Science	Examineur
Mme. JUBERA, Véronique	Maître de Conférences, HDR - ICMCB	Co-Directeur de Thèse
M. GAUDON, Manuel	Maître de Conférences, HDR - ICMCB	Co-Directeur de Thèse
M. DESSAPT, Rémi	Maître de Conférences, IMN – Université de Nantes	Invité

« Le visible ne suffit pas pour comprendre ce qui est vu »

Pascal Quignard

Remerciements

Ces travaux ont été menés au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens pour cela à remercier tous d'abord Monsieur Claude Delmas, directeur de l'institut lorsque j'ai débuté ma thèse, pour m'avoir permis d'y réaliser mes travaux de thèse, ainsi que Monsieur Mario Maglione qui lui a succédé. J'ai ainsi pu profiter des installations et appareillages, ainsi que des compétences des membres du laboratoire afin de réaliser mes travaux de recherche dans de très bonnes conditions.

Je remercie Messieurs Marc Leblanc, professeur émérite à l'IMM du Mans, et Bernard Moine, directeur de recherche à l'ILM de Lyon, d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Je tiens aussi à remercier Messieurs Przemyslaw Deren et Rémi Dessapt d'avoir accepté de faire partie de mon jury de soutenance, et à Monsieur Mario Maglione d'avoir présidé ce jury.

Je tiens aussi à remercier Véronique Jubera et Manuel Gaudon mes deux directeurs de thèse sans qui je n'aurais pu vivre cette expérience. Malgré leurs emplois du temps chargés (Maître de conférences oblige), ils se sont toujours montrés disponibles et très enthousiastes à l'égard de mes travaux, et prêt à débattre l'un avec l'autre pour avancer dans la compréhension de ces matériaux aux propriétés très particulières !

L'avancement de ces travaux n'aurait pas été le même sans l'aide de Philippe Veber (pour les magnifiques Monocristaux), Mathieu Duttine (pour les mesures RPE et RMN, et leurs interprétations), Olivier Toulemonde (pour les mesures de magnétisme et leurs affinements), et Antoine Villesuzanne (pour les calculs de DFT).

Je souhaite aussi remercier Alain Garcia, Thierry Cardinal, Alain Demourgues, Michel Pouchard, Gilles Leflem, Michel Ménétrier (pour les discussions enrichissantes), et Rodolphe Decourt, Eric Lebraud, Stan Pechev, Jérôme Majimel et Laëtitia Etienne.

Lors de ces trois années de thèse j'ai pu faire l'expérience de l'enseignement, je tiens pour cela à remercier toutes les personnes qui ont pu m'aider dans la préparation de TP et TD, et plus particulièrement Thierry, Eric, Isabelle et Brigitte des salles de TP du bâtiment A22.

Bien sûr j'ai une pensée pour tous ceux avec qui j'ai partagé ces trois années de thèse au laboratoire ou en dehors. Les plus anciens que sont Hélène, Guillaume et

Seb. T. (avec un surprenant come-back), pour les petits nouveaux, Maxime (Serge), JC (DechMoulinche), Seb. C., Sylvain, Ka Young, Brice, la discrète Patricia, Kévin d'Argolight « la connaissance du savoir de demain et de toujours », Rémy (Hodor forever), et mon camarade de rédaction, NON Evgeniy je ne t'oublie pas !

Et ceux toujours là pour partager nos repas du midi (entre-autre), Lucie, Baptiste, Gilles, Cyril, Stéphanie, Solange...

Je n'oublie pas tous les stagiaires, Alexandre, Brice, et tous les ravitaillements (forcée) en gâteaux aux pauses café !

Une pensée aussi pour Noor et parce que « elle est trop géééniaalllle » pour Marion.

Enfin pour sa patience infinie, son dévouement, sa bonne humeur, son raffinement, son humour et son enthousiasme, Alex Farguessssee.

Un petit mot pour les à côté qui changent du labo, le SPUC escrime de Pessac et tous les tireurs que j'ai pu défier, Dpstream et plus particulièrement Meredith G. et Veronica M.

Mes soutiens depuis le premier jour Fred et Jamy !!! Parce qu'on peut le dire : « Une thèse c'est pas si sorcier !!! »

Et bien sûr, je ne remercierai jamais assez ma famille, mes parents, Benjamin et Valentin, baptisé (c'est vraiment le cas de le dire !) lors de son stage au laboratoire « baby Cornu », et oui j'ai même fait travailler la famille pour obtenir des résultats présentés dans ce manuscrit !

Enfin, je n'ai pas choisi d'aller sur la lune, mais je finirais sur cette citation pleine d'inspiration :

"We choose to go to the Moon. We choose to go to the Moon in this decade and do the other things, not because they are easy, but because they are hard, because that goal will serve to organize and measure the best of our energies and skills, because that challenge is one that we are willing to accept, one we are unwilling to postpone, and one which we intend to win, and the others, too."

J. F. K.

Table des Matières

<u>Introduction générale</u>	1
<u>Chapitre I</u>	
Introduction bibliographique aux phénomènes de X-Chromies et de X-Chromo-Luminescences	3
<i>I.1 Les X-chromes et X-chromo-luminescents</i>	4
I.1.1 La famille des matériaux thermo-chromes	4
I.1.2 La famille des photo-chromes	7
I.1.3 Les matériaux X-chromo-Y-luminescents	8
<i>I.2 Collision inélastique photon-électron à l'origine de la couleur dans les matériaux inorganiques</i> .	9
I.2.1 Généralités sur la couleur	9
I.2.2 Règles de sélection des transitions (absorption et émission)	11
I.2.3 Mécanismes intra-atomiques	12
a) Modèle de Franck-Condon	12
b) Modèle de Tanabe-Sugano	14
c) Couplage spin-orbite	17
I.2.4 Mécanismes inter-atomiques	18
<i>I.3. Propriétés optiques des ions luminescents de l'étude</i>	19
I.3.1 Éléments du bloc d (transitions d-d) : illustration avec l'ion Mn^{2+}	19
I.3.2 Éléments ns^2 : illustration avec l'ion In^+	20
I.3.3 Élément terre rare (transition $4f-5d$) : illustration avec l'ion Ce^{3+}	23
<i>I.4 Propriétés X-chromes</i>	27
I.4.1 Modifications des propriétés optiques liées à des transitions de phase	27
I.4.2 Modification des propriétés liées à des migrations cationiques (matrices multisites)	28
I.4.3 Modification des propriétés liées à la variation des degrés d'oxydation	31
Bilan Chapitre I	33
Bibliographie chapitre I	34

Chapitre II

Spinelle : Thermo-chromo-luminescents de type oxydes – Spinelles	37
Introduction.....	38
<i>II.1 Synthèses mises en œuvre : Pechini, Co-précipitation</i>	38
II.1.1 Synthèse Pechini.....	39
II.1.2 Synthèse par co-précipitation	41
<i>II.2 Généralités sur les phases spinelles</i>	42
II.2.1 Description de la structure cristalline	43
II.2.2 Facteurs influençant la distribution cationique	44
<i>II.3 Étude du matériau $ZnAl_2O_4 : Mn$</i>	49
II.3.1 Voie de co-précipitation	49
II.3.2 Solution solide $ZnAl_2O_4 : MnAl_2O_4$	52
II.3.3 Étude de compositions $Zn_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ avec $x < 3\%$	56
a) Etude DRX en fonction de la température de synthèse	57
b) Complément de l'étude en fonction de la température de synthèse par RMN et RPE.....	60
II.3.4 Propriétés optiques des composés $Zn_{1-x}Mn_xAl_2O_4$	65
a) Étude de la matrice $ZnAl_2O_4$ en fonction de la température de synthèse.....	65
b) Etude de la luminescence du composé $ZnAl_2O_4$ dopé par des ions Mn^{2+}	70
<i>II.4 Modulation des propriétés de thermo-chromo-luminescence par modification de composition</i> 77	
II.4.1 Étude de la matrice spinelle présentant un excès d'ions aluminium : $ZnAl_{2,2}O_{4+\delta} : Mn^{2+} 0,5\%$	77
a) Analyse structurale.....	78
b) Analyse par RMN et RPE.....	80
c) Analyse des propriétés de luminescence.	82
II.4.2 Substitution de Zn^{2+} par Mg^{2+} : étude de la matrice $MgAl_2O_4 : Mn^{2+} 0,5\%$	83
a) Analyse structurale.....	83
b) Analyse des propriétés de luminescence.....	84
Conclusion Chapitre II.....	87
Bibliographie Chapitre II.....	88

Chapitre III

Photo-Chromo-Luminescents : fluorures Rb_2KInF_6 : Ce de type elpasolite 91

Introduction	92
<i>III.1 Synthèse et Analyse structurale : Rb_2KInF_6</i>	92
III.1.1 Description générale de la structure elpasolite	92
III.1.2 Synthèse en tubes scellés.....	95
a) Préparation des matériaux.....	95
b) Analyses structurales par diffraction des rayons X	95
III.1.3 Synthèse par coprécipitation en solution aqueuse	96
a) Préparation des matériaux.....	96
b) Analyses structurales par diffraction des rayons X	97
III.1.4 Croissance cristalline par méthode de Bridgman.....	100
a) Préparation des matériaux.....	100
b) Analyses structurales	102
i) Affinement DRX : composé Rb_2KInF_6 : Ce 2% avec les ions fluor en position 24e.....	102
ii) Affinement DRX : composé Rb_2KInF_6 :Ce 2% avec les ions fluor en position 96j.....	106
iii) Affinement DRX : différents composés Rb_2KInF_6 : Ce x%.....	110
c) Mesures calorimétriques.....	111
d) Calculs structuraux par DFT.....	112
e) Mesures de magnétisme	115
III.1.5. Conclusion intermédiaire	118
<i>III.2 Analyse de la luminescence des composés $Rb_2KIn_{(1-x)}Ce_{(x)}F_6$ pour $x = 0,02$ et $x = 0,10$</i>	119
III.2.1 Réflexion diffuse et Transmission.....	119
III.2.2 Étude de la luminescence du composé Rb_2KInF_6 : Ce^{3+} 2%.....	120
a) Étude des monocristaux avant irradiation	120
b) Étude des monocristaux après irradiation	124
III.2.3 Étude de la luminescence du composé Rb_2KInF_6 : Ce^{3+} 10%.....	127
a) Étude des monocristaux avant irradiation	127
b) Étude des composés issus de la voie de coprécipitation, avant irradiation	129
c) Étude des monocristaux après irradiation	131
III.2.4. Faits importants sur les propriétés de luminescence des composés étudiés.....	132
<i>III.3 Réversibilité, cyclabilité et cinétique du phénomène de photo-chromo-luminescence</i>	133
III.3.1 Cyclage sous air des composés Rb_2KInF_6 dopés Ce 2% et 10%	133
III.3.2 Effet de la température	138

III.3.3 Influence de l'atmosphère	140
<i>III.4 Considérations structurales autour de la réaction redox observée</i>	141
Conclusion Chapitre III	143
<i>Bibliographie chapitre III</i>	144
<u>Conclusion générale</u>	145
Annexes	149
Annexe 1 : Analyses chimiques par ICP	150
Annexe 2 : Tableau récapitulatif des couples cationiques.....	151
Annexe 3: Analyses par diffraction des rayons X	152
Annexe 4 : MAS Al ²⁷ RMN.....	155
Annexe 5 : RPE.....	155
Annexe 6 : Mesures de réflexion diffuse.....	156
Annexe 7 : Mesures de luminescence.....	156
Annexe 8 : Synthèse en solution aqueuse.....	159
Annexe 10 : Mesures de magnétisme	161

Introduction générale

Le suivi des variations de nombreux paramètres comme la pression, la température, l'exposition lumineuse peut être déterminant pour le bon fonctionnement d'équipement, la détection de phénomènes dangereux, ou encore pour marquer la présence d'un évènement. C'est pourquoi des matériaux permettant la détection des variations de facteurs environnementaux sont de plus en plus recherchés. Les matériaux ayant la capacité de changer leurs propriétés physiques lorsqu'ils sont soumis à des stimuli sont des candidats idéaux pour intégrer des capteurs. Ces capteurs peuvent être très variés en fonction du type de stimuli auxquels ils vont être sensibles et de leur mode de réponse. Un capteur sera alors défini par deux termes, l'un indiquant le stimulus auquel il est sensible (pression, température, lumière, atmosphère, humidité...) et l'autre celui par lequel il va traduire cette détection (élasticité, conduction électrique, changement de couleur...). Un large panel de matériaux peut donc être envisagé et utilisé à des fins de détection. Parmi tous ces matériaux, les capteurs optiques, transformant une variation environnementale en modification de leurs propriétés optiques sont largement répandus. On les classe en deux catégories : ceux dont les propriétés d'absorption vont être modifiées (X-chromes) et ceux dont les propriétés d'émission varient (X-chromo-luminescents).

Le sujet présenté ici, nécessitant de fortes compétences en chimie du solide et en caractérisations optiques, a été réalisé en collaboration entre deux groupes de recherche de l'institut possédant cette expertise, le groupe « Chimie des nanomatériaux » et « Matériaux pour l'optique ». La réalisation de ces travaux s'appuie sur le financement de deux contrats (Bourse Qualité Recherche-Université de Bordeaux et ANR AMOS-Matériaux pour capteur optique).

Pour obtenir des matériaux possédant des propriétés de X-chromo-luminescence différentes approches peuvent être envisagées. La première qui sera présentée est basée sur le changement de l'environnement de l'ion luminescent et sera illustrée par l'étude des matériaux de structure spinelle. La seconde met en jeu la variation des degrés d'oxydation des cations, tel qu'il le sera montré pour les matériaux de structure elpasolite.

Le manuscrit traitant de ces deux matériaux est organisé comme suit :

Le premier chapitre fera l'état de l'art concernant les mécanismes permettant les variations de coloration, en absorption ou en émission. Dans un premier temps, une définition de la nomenclature des différents capteurs sera proposée afin de permettre une distinction précise des matériaux en fonction du stimulus auquel ils répondent et de la propriété par laquelle ils traduisent cette variation. Ensuite, un point sera fait concernant les phénomènes à l'origine de la couleur et les différents mécanismes à l'origine de sa variation.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude des matériaux de structure cristalline de type spinelle $ZnAl_2O_4 : Mn$. Les études structurales et optiques de ces matrices seront corrélées afin de comprendre les mécanismes à l'origine de leurs propriétés de thermo-chromo-luminescence.

Le dernier chapitre présentera les résultats obtenus pour les matériaux fluorés Rb_2KInF_6 : Ce de structure cristalline elpasolite et présentant des propriétés de photo-chromo-luminescence particulières, mises en évidence lors de précédents travaux à l'institut (Thèse de T. Gaewdang, 1993). La caractérisation structurale et optique de ces matériaux sera approfondie pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes de photo-chromo-luminescence de ces matrices.

Chapitre I
Introduction bibliographique aux phénomènes
de X-Chromies et de X-Chromo-Luminescences

Chapitre I

Introduction bibliographique aux phénomènes de X-Chromies et de X-Chromo-Luminescences

Il est important de distinguer les matériaux possédant des propriétés de X-chromie de ceux qui possèdent des propriétés de X-chromo-luminescence. En fonction d'un stimulus extérieur X, les premiers présenteront des variations de couleur de corps (longueurs d'onde d'absorption), alors que les seconds présenteront sous excitation des variations de longueurs d'onde d'émission. Une brève description des différents types de X-chromes et de X-chromo-luminescents, puis une description des phénomènes permettant les variations de couleur (valable aussi bien en absorption qu'en émission) seront présentées.

Les matériaux X-chromes dont le changement de couleur en absorption (couleur de corps) est la réponse à une variation de stimulus, sont des pigments exploitables pour sonder l'environnement les entourant. Parmi ces matériaux, quatre grandes familles peuvent être distinguées : les piézo-, les électro-, les thermo- et les photo-chromes. Les piézo-chromes verront leur couleur modifiée par une variation de pression, les électro-chromes par un champ électrique, les thermo-chromes par une variation de température et enfin les photo-chromes par l'exposition à des rayonnements. Il est aussi fait référence dans la littérature à d'autres matériaux présentant d'autres propriétés de X-chromie tels que les solvatochromes qui changent de couleur en solution (comme les indicateurs colorés changeant de couleur en fonction d'une variation de pH), les chemiochromes dont la couleur varie en présence de différents composés moléculaires ou fonctions organiques (comme pour les alcootests ou les tests de grossesse), ou encore les tribo-chromes dont la couleur est affectée par l'action de frottements.

L'accent sera mis ici sur les matériaux sensibles aux variations de température et ceux sensibles aux rayonnements lumineux, c'est-à-dire sur les deux types de phénomènes exploités dans cette étude.

1.1 Les X-chromes et X-chromo-luminescents

1.1.1 La famille des matériaux thermo-chromes

Les matériaux thermo-chromes présentent une variation de couleur de corps en fonction d'un changement de température. Deux grandes familles de thermo-chromes existent, ceux de nature organique et ceux de nature inorganique. Bien que la majeure partie des matériaux thermo-chromes soit de nature organique [1][2][3], ces matériaux ont cependant des applications limitées car présentant des propriétés, pour la plupart, irréversibles [4] et surtout ne fonctionnent qu'à basse température.

Parmi ces thermo-chromes organiques, les cristaux liquides sont particulièrement exploités. Ils sont très similaires aux cristaux liquides électro-chromes, mais leur variation de couleur est induite par un changement de température et non par une différence de champ électrique. Leur usage dès les années 70 dans les « mood rings », permettait de jauger l'humeur d'une personne en fonction de la couleur prise par sa bague (son « anneau d'humeur »), les changements de température provoquant les variations de teintes colorées. Les cristaux liquides peuvent être utilisés dans une

gamme de température allant de -30°C à 120°C et permettent de détecter des variations de l'ordre de $0,1^{\circ}\text{C}$. D'autre part, les cristaux liquides de pyrazolate de cuivre présentent eux des variations de longueur d'onde d'émission et non pas d'absorption. La transition d'une phase isotrope à une phase colonnaire provoquée par une variation de température permet le passage d'une luminescence jaune à une luminescence rouge [5]. Ce matériau pourrait être utilisé comme papier réinscriptible luminescent pour des applications dans l'agroalimentaire, comme indicateur de température optimale de service (bouteille de vin) ou comme témoin du respect de la chaîne du froid, ce qui est déjà le cas pour des matériaux absorbants (Figure I-1).

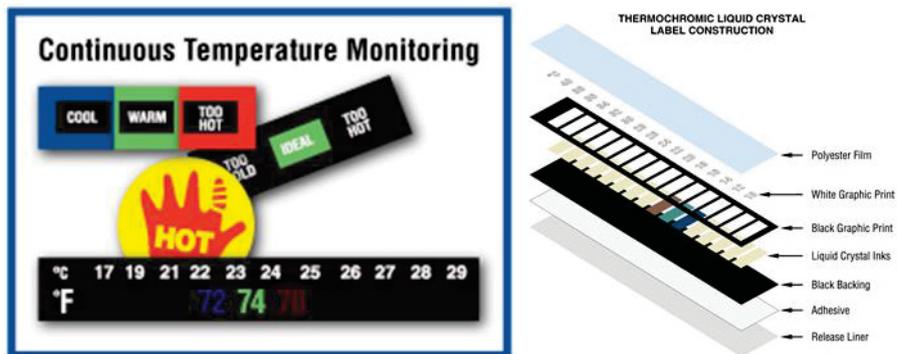


Figure I-1 : Exemple d'indicateurs de température utilisant des cristaux liquides thermo-chromes (www.colorchange.com/liquidcrystals).

Les thermo-chromes dit « leucodye » ont pour spécificité que l'une de leurs formes est incolore. Leur développement est dû à leur coût moins important que celui des cristaux liquides et à la facilité de leur incorporation dans des encres, des plastiques... Ces matériaux ne permettent pas une mesure de variation de température au degré près, mais sont utilisés pour des applications ne nécessitant pas cette précision. Par exemple la marque Pilot® a récemment lancé le stylo « FriXion » dont l'encre est thermosensible. À température ambiante l'encre est colorée et peut être rendue invisible par friction, ces frottements permettent de chauffer l'encre à une température supérieure à 65°C et son passage sous sa forme incolore. La transition est réversible et il est possible de faire réapparaître les motifs en les exposant à une température de -12°C . Les couleurs disponibles sont variées et le procédé est efficace comme il est possible de l'observer sur la Figure I-2.



Figure I-2 : Stylo Pilot FriXion à encre leucodye thermosensible (www.jetpens.com).

Les matrices organo-métalliques à transition de spin sont aussi connues pour leurs propriétés de thermo-chromie. Dans ces matériaux les variations de couleur sont dues au passage d'une configuration bas-spin à haut-spin d'un élément métallique. Les atomes de configuration électronique $3d^6$ comme le Fe(II) ou le Co(III) se trouvent généralement dans des environnements

octaédriques. Dans cette géométrie, les orbitales d sont éclatées par le champ cristallin en deux groupes (e_g et t_{2g}), permettant, selon la température, la transition d'un état fondamental bas-spin vers un état haut-spin, ou inversement. Chacune de ces formes présente une couleur différente ce qui permet de visualiser le changement de température appliqué. L'exemple du complexe $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est couramment utilisé car facile à synthétiser. Ce matériau présente un comportement thermo-chrome avec, lors du refroidissement, un passage d'une couleur blanche à une couleur violette. Ce phénomène est réversible (Figure I-3). Le passage d'une couleur jaune pour la forme haut spin à une couleur rouge pour le composé bas spin peut être observé dans d'autres matrices contenant des ions $\text{Fe}(\text{II})$ [6]. Ces matériaux permettant des transitions pour des températures variées et une large gamme de couleurs sont maintenant disponibles à la vente sous forme d'encres. La société Olikrom® propose de tels matériaux à la vente avec la possibilité de choisir la température et les couleurs de virage, en vue d'utilisation dans des domaines tels que l'aéronautique, la cartographie thermique, les emballages ou la traçabilité.

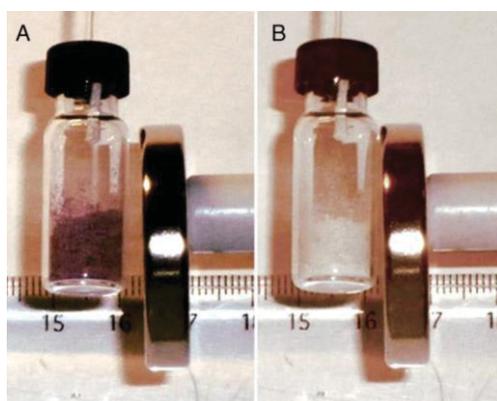


Figure I-3 : Complexe de $\text{Fe}(\text{II})$ à transition de spin pour, A) -196°C et B) 80°C [7].

Cependant, l'un des désavantages des matériaux organiques est leur dégradation lors d'une élévation trop importante de la température. C'est la raison pour laquelle de nombreuses matrices inorganiques ont été synthétisées et étudiées. Les thermo-chromes inorganiques les plus couramment utilisés sont des oxydes appartenant à la famille des métaux de transition [4]. Parmi ceux-ci, l'oxyde de vanadium VO_2 présente sous l'effet d'une variation de température, des transitions de phase accompagnées d'un changement de propriétés électriques (transition métal-isolant) et chromatiques [8]. La transition a lieu pour une température de 68°C et correspond à une transition de phase d'un système monoclinique vers un système quadratique. La phase monoclinique, de faible conductivité électrique, est transparente aux rayonnements infrarouges, alors que la phase quadratique, de conduction de type métallique, est opaque. Ces changements thermo-chromes sont très recherchés pour être utilisés dans des vitrages intelligents pour l'isolation thermique et le confort visuel de bâtiments, par exemple. Cependant, la température de transition de VO_2 à 68°C est trop élevée pour une intégration directe de ce composé dans les vitres. La matrice est alors dopée pour abaisser la température de transition entre 18°C et 25°C . Le tungstène, l'or ou encore le molybdène sont les dopants les plus couramment utilisés, mais les mécanismes permettant d'expliquer cette diminution de température de transition sont encore peu connus. Il est avancé que l'introduction d'un dopant permet la formation d'une phase intermédiaire semi-conductrice, de structure cristalline orthorhombique pour les cations dopants à faible valence et de structure rutile pour ceux à valence élevée [8].

Une deuxième famille de matériaux thermo-chromes inorganiques est celle des oxydes à base d'éléments de transition de composition $AMoO_4$ [9]. Les matrices pour lesquelles $A = Ni^{2+}$, Co^{2+} ou encore Fe^{2+} présentent un polymorphisme avec une phase β et une phase α , stable respectivement dans des conditions de basses pressions et hautes températures, et de hautes pressions et basses températures. À pression constante, il est possible de passer d'une phase à l'autre par changement de température. Les températures de transition varient en fonction de la matrice, allant de $400^\circ C$ pour $FeMoO_4$ à $700^\circ C$ pour $NiMoO_4$. Ces transitions de phase sont du premier ordre, donc réversibles mais associées à une large hystérèse : il existe un décalage entre les températures de transition en régime de refroidissement ou de chauffage.

I.1.2 La famille des photo-chromes

Tout comme les thermo-chromes, les photo-chromes sont aussi divisés en deux catégories majeures, les matériaux organiques et les matériaux inorganiques. Les capteurs dits « biologiques », dont la rétine entrant dans le processus de vision est un bon exemple, ne seront pas développés ici [10].

Concernant les composés organiques, leurs propriétés de photo-chromies sont dues au passage entre deux formes d'isomères provoquées par une exposition à un rayonnement lumineux [11]. De nombreux mécanismes sont à l'origine des changements de couleur. On peut citer les cyclisations et les isomérisations (Figure I-4).

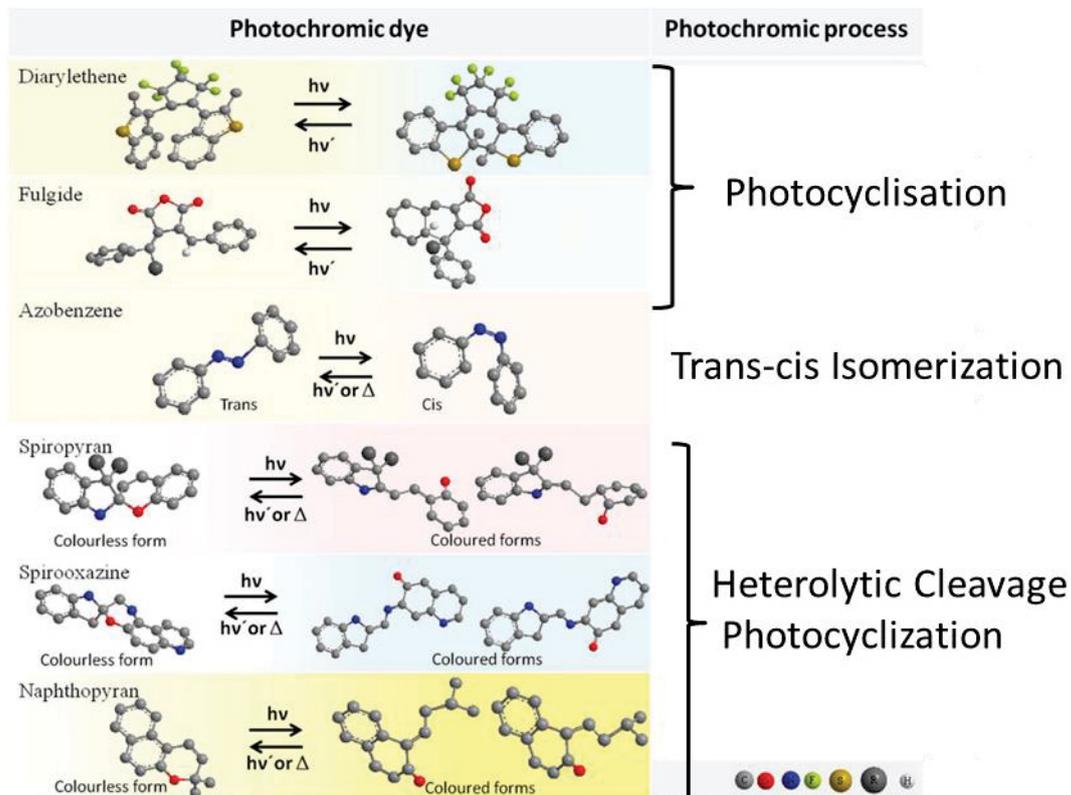


Figure I-4 : Différents mécanismes à l'origine du photochromisme pour des matériaux organiques [12].

Les halogénures d'argent sont les photo-chromes inorganiques les plus répandus [13]. Les dispositifs les plus largement connus les utilisant sont les pellicules photographiques dites argentiques [14]. Les pellicules noir et blanc sont composées d'une émulsion, qui est le mélange

d'une gélatine chimiquement neutre et de cristaux d'halogénure d'argent (AgBr) ou de nitrate d'argent (AgNO₃). L'exposition à la lumière de certaines parties du film provoque l'oxydation des anions Br⁻ libérant un électron qui entraîne la réduction d'une partie des ions Ag⁺ en Ag⁰ métallique. Plus l'exposition est intense plus la quantité d'atomes d'argent formée augmente, entraînant la formation de clusters métalliques. Il se forme alors une image latente sur la pellicule. La quantité de cations réduits reste cependant insuffisante pour une détection visuelle. L'étape de la révélation est donc primordiale. Les clusters d'argent métallique formés permettent la croissance d'agrégats métalliques noirs lors de cette étape. Par ailleurs, les ions bromures et le bromure d'argent qui n'auront pas été insolés vont être éliminés du film photographique pour permettre une stabilisation de l'image révélée du négatif. Les pellicules couleurs sont basées sur le même principe, mais dans ce cas des couches successives de substrats sensibles à différentes longueurs d'onde sont superposées.

I.1.3 Les matériaux X-chromo-Y-luminescents

Les matériaux X-chromo-Y-luminescents présentent des propriétés de luminescence qui dépendront de la source d'excitation (Y) et d'un stimulus (X) qui modifiera sa ou ses longueurs d'onde d'émission. Parmi les sources d'excitation (Y) on trouve, la pression (piézoluminescent), le champ électrique (électroluminescent), la température (thermoluminescent), les photons (photoluminescent), ou les électrons (électroluminescent). Les stimuli (X) peuvent être tout aussi variés (pression, champs électrique, température, irradiation lumineuse...). Le couplage de ces deux caractéristiques reste peu répandu. Il existe alors autant de type de matériaux que de couples X-Y.

Les matériaux développés dans le cadre de cette étude sont des matériaux photoluminescents dits sensibles vis-à-vis de variations de température et/ou d'une irradiation. Les matériaux étudiés sont donc par définition des thermo-chromo-photo-luminescents et des photo-chromo-photo-luminescents. Par la suite, nous les désignerons plus simplement par les termes thermo-chromo-luminescent et photo-chromo-luminescent, le caractère photoluminescent selon la dénomination (nomenclature) standard restant implicite.

Très peu de matériaux sensibles de ce type ont été développés jusqu'à présent. Ceci est sans doute dû au fait que le résultat n'est pas visuellement observable sans source d'excitation et de détection appropriées, à la différence des modifications de couleur de corps détectables à l'œil, pour le domaine du visible. Les applications potentielles de tels matériaux restent très ouvertes.

Les mécanismes mis en jeu dans les pigments thermo-chromes et photo-chromes ne sont pas éloignés de ceux qui interviennent dans les modifications de longueurs d'onde d'émission. Dans les deux cas, ce sont les mêmes modifications au niveau du matériau qui vont impliquer le changement chromatique (X-chrome ou X-chromo-luminescent), ces modifications pouvant toujours être attribuées à un changement de distribution électronique au sein du matériau (d'un point de vue spatial ou énergétique). Ces mécanismes de transition électronique sous température ou irradiation seront plus précisément présentés dans la suite du chapitre.

I.2 Collision inélastique photon-électron à l'origine de la couleur dans les matériaux inorganiques

I.2.1 Généralités sur la couleur

Nous allons tout d'abord détailler les différents types d'interactions rayonnement-matière, à l'origine des phénomènes d'absorption et d'émission.

La couleur d'un composé peut être soit issue d'un processus émissif (photoluminescence et incandescence), la matière est alors « source » de couleur, soit issue de la réflexion de la source vers le détecteur (notre œil par exemple). La couleur du composé dépendra alors de la couleur de la source et du type d'interaction rayonnement-matière présent : physique (diffusion, diffraction) ou chimique (absorption) (Figure I-5). Dans les matériaux inorganiques étudiés ici, la couleur provient de collision photon-électron inélastique, les photons de la source lumineuse interagissent avec les électrons du matériau et leur énergie est transmise à ces électrons. Les mécanismes d'absorption et d'émission sont basés sur ce principe, contrairement aux phénomènes d'incandescence et de diffusion/diffraction.

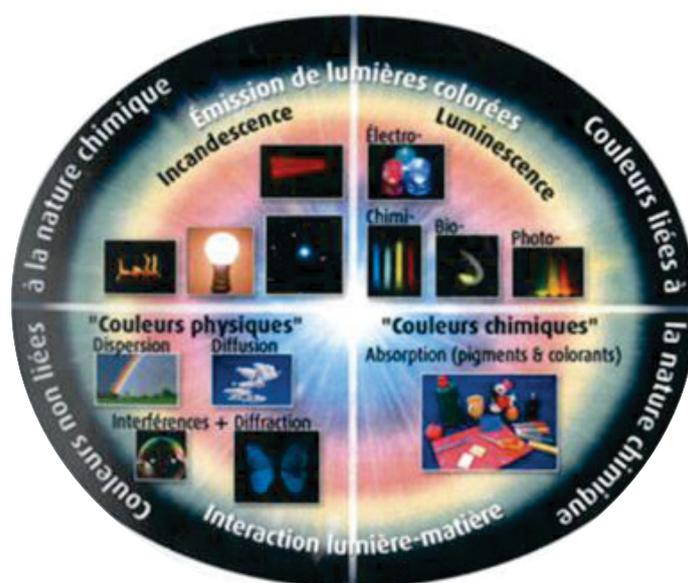


Figure I-5 : Différentes origines de la couleur dans les matériaux [15].

Les émissions de photons dues au phénomène d'incandescence sont liées à la température du matériau ; pour les faibles températures (700°C), la couleur observée est rouge ; vers 1500°C, elle tend vers le jaune-orangé. Puis autour de 2000°C, une lumière blanche est obtenue et enfin pour des corps s'élevant à des températures supérieures à 10000°C le blanc devient de plus en plus bleuté (Figure I-6). Il s'agit pour les températures les plus élevées d'émission de corps à l'état liquide ou gazeux.

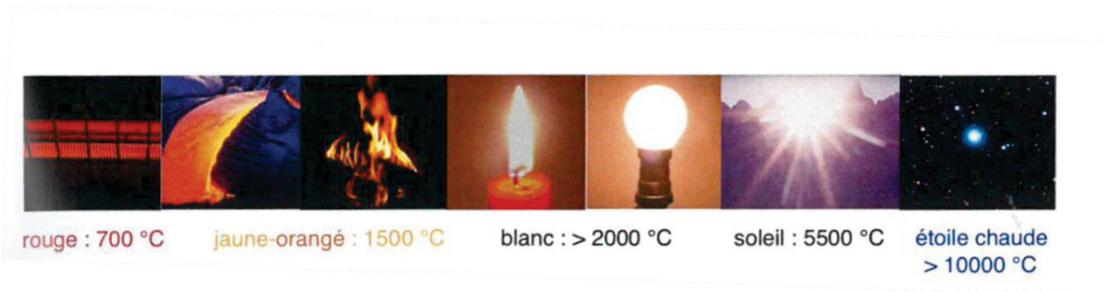


Figure I-6 : Exemple d'émissions d'incandescences pour des corps à différentes températures [15].

Une relation de proportionnalité (loi de Wien) existant entre la température et la longueur d'onde du maximum d'émission, les couleurs d'incandescence peuvent être définies par des températures de couleur. Plus ces températures sont faibles plus les couleurs émises sont rouges et plus elles sont élevées plus les couleurs sont bleues.

Les couleurs « physiques », elles, dépendent de la structuration du matériau. Deux cas sont distingués. Si la structuration est d'une dimension supérieure aux longueurs d'onde de la lumière visible incidente, la coloration sera due à des phénomènes de dispersion ou de diffusion. Pour des dimensions de structure ou de taille du matériau du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière, ce seront des phénomènes d'interférence ou de diffraction qui auront lieu. Pour exemple, la formation des arcs-en-ciel est due à des phénomènes de réfraction de la lumière du soleil au sein de gouttes d'eau de pluie, la coloration bleue du ciel à des phénomènes de diffusion de type Rayleigh et la couleur des nuages à une diffusion de type Mie. En revanche, la couleur des bulles de savon, des plumes de paon ou encore des opales est due à des phénomènes d'interférence (Figure I-7).

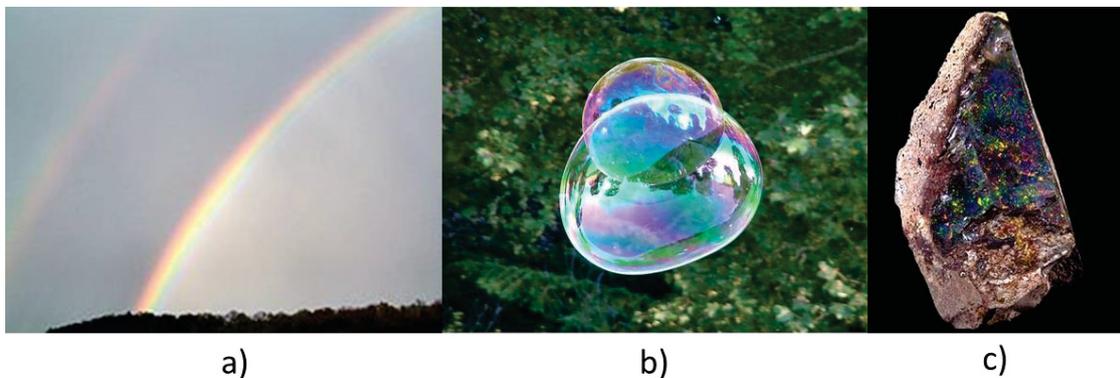


Figure I-7 : Illustration des phénomènes de coloration physiques, a) arc-en-ciel, b) bulles de savon et c) opale. (www.maxisciences.com)

Contrairement aux couleurs « physiques », les couleurs « chimiques » dépendent de la composition du matériau et sont fonction des absorptions et des émissions plus ou moins intenses en fonction des longueurs d'onde incidentes. Concernant les couleurs chimiques dites de corps, il faut distinguer les colorants, des pigments. Les premiers, typiquement de nature organique, sont solubles dans le milieu dans lequel ils sont dispersés contrairement aux pigments, insolubles qui sont eux typiquement inorganiques. Pour les pigments inorganiques, les absorptions peuvent être dues à deux classes de transitions électroniques. Les absorptions intra-atomiques sont dues à l'absorption par des cations métalliques et les transitions inter-atomiques sont liées à un transfert de charge

entre deux atomes (anion/cation, anion/anion ou cation/cation). Des absorptions peuvent aussi être liées à la présence de défauts au sein de la structure tels que des lacunes ou des impuretés. Ces défauts portent souvent le nom de centres colorés. L'ensemble de ces phénomènes d'absorption provoque la transition d'électrons du niveau fondamental vers un niveau excité. Le retour à l'état stable se fait le plus souvent par voies non-radiatives, sous forme d'émissions de phonons. Les matériaux luminescents produisent, au contraire, une émission colorée dite chimique due aux mêmes mécanismes de transfert inter- et intra-atomique, par relaxation radiative. Dans tous les cas, la nature de la matrice et/ou de l'élément optiquement actif conditionne les énergies d'absorption et d'émission.

Que ce soit en absorption ou en émission, la couleur est détectable par l'œil humain, uniquement si le phénomène se produit pour des longueurs d'onde comprises dans le domaine du visible (400-800 nm soit entre 12500 et 25000 cm^{-1}). Les deux principaux processus induisant une coloration dans les matériaux cristallins inorganiques (transitions intra-atomiques et/ou transitions inter-atomiques) seront développés dans la suite. Ces transferts électroniques satisfont à des règles de sélections précisées dans le paragraphe suivant.

1.2.2 Règles de sélection des transitions (absorption et émission)

Certaines règles de sélection gèrent l'interdiction ou l'autorisation d'un transfert électronique : passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre. Ces règles peuvent s'appliquer aussi bien pour les phénomènes d'absorption que pour les phénomènes d'émission. Rappelons que chaque électron est défini par quatre nombres quantiques : n (nombre quantique principal), l (nombre quantique secondaire associé au moment orbital), m (nombre quantique magnétique) et s (nombre de spin). Pour qu'il y ait transition, il est nécessaire que la probabilité de transition P soit non-nulle, c'est-à-dire que l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes électroniques du niveau initial et final soit non nulle. Cette intégrale peut s'exprimer de la manière suivante : $\Psi = \int \Psi_f^* \mu \Psi_i d\tau$, avec Ψ_i la fonction d'onde électronique du niveau fondamental initial et Ψ_f^* la fonction d'onde électronique du niveau final. Les fonctions d'onde sont chacune le produit d'une fonction d'onde radiale, d'une fonction d'onde angulaire et d'une fonction d'onde de spin. Ψ ne dépendra que du produit des fonctions d'onde angulaire et de spin. Enfin, μ le moment dipolaire est la somme des moments dipolaires magnétiques μ_{DM} et électriques μ_{DE} . Les conditions de non nullité de cette intégrale sont appelées règle de Laporte. Pour une transition dipolaire électrique, il est nécessaire que les niveaux électroniques de départ et d'arrivée soient de parités différentes, l'opérateur μ_{DE} étant impair. En terme de nombre quantique cela se traduit par $\Delta l = \pm 1$. Les transitions $d-d$ ou $f-f$ sont donc interdites et les transitions $s-p$ autorisées par cette règle. De plus, l'orthogonalité de la fonction d'onde de spin impose que les transitions aient lieu sans changement de spin, $\Delta s = 0$ (Règle de spin). Pourtant, il est commun d'observer des transitions dues aux éléments du bloc d ou du bloc f ne respectant pas la règle de Laporte. Dans un solide, il faut introduire le couplage spin-orbite ; de nouvelles règles de sélection (règles de Judd-Ofelt : $\Delta l = \pm 1$, $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 2l$ et $\Delta J \leq 2l$) peuvent alors être appliquées. Dans ce cas, l'effet du champ cristallin n'est pas négligeable. L'absence de centre d'inversion, par exemple, favorise ainsi le mélange d'orbitales de parité opposée permettant l'observation de transitions interdites par les règles de Laporte, notamment les transitions $d-d$. Cependant, ces transitions partiellement autorisées seront beaucoup moins intenses (car de probabilité de fréquence faible) que les transitions autorisées par les règles de Laporte et de spin.

1.2.3 Mécanismes intra-atomiques

Les transitions intra-atomiques sont des processus qui ont lieu au sein d'un atome : le chromophore ou l'ion luminescent, selon que la couleur est respectivement d'absorption ou d'émission. En fonction de la sous-couche occupée par ces électrons, l'impact de l'environnement sur la variation des absorptions ou émissions ne sera pas le même. Les niveaux électroniques des éléments du bloc *d* sont plus sensibles au champ cristallin (ou champ des ligands), tandis que ceux des éléments appartenant à la famille des terres rares sont plus sensibles aux interactions de couplage spin-orbite.

Avant de détailler l'influence du champ cristallin et du couplage spin-orbite sur les niveaux électroniques des métaux de transition et des ions terres rares, la définition de la nomenclature utilisée pour nommer ces niveaux va être faite.

La configuration électronique d'un ion métallique (d^n) ne donne pas d'information sur l'occupation des orbitales par les électrons. Les différentes répartitions électroniques dans ces orbitales sont appelées micro-états. L'interaction entre électrons (répulsion Coulombienne) lève partiellement la dégénérescence des micro-états. À chacun correspond alors un terme spectroscopique. Pour les systèmes à plusieurs électrons, le moment angulaire (ou moment orbitale) total \vec{L} et le moment de spin total \vec{S} sont définis par les sommes respectives des nombres quantiques l et s de chaque électron. Chaque micro-état est caractérisé par une valeur M_L ($-L < M_L < +L$) et M_S ($-S < M_S < +S$). Un terme spectroscopique correspond à un ensemble de micro-états et s'écrit : $^{(2S+1)}\Gamma$ où S est le nombre quantique de spin total et Γ une lettre correspondant au nombre quantique angulaire total L . Pour des valeurs de L allant de 0 à 6 correspondent les lettres S-P-D-F-G-H-I. $2S+1$ est appelée multiplicité de spin et l'ensemble des micro-états correspond à la somme des états qui sont au nombre de $(2L+1)(2S+1)$.

La prise en compte du couplage spin-orbite vient ajouter un terme en indice J tel que $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ et $L - S < J < L + S$. Ce couplage entraîne une levée de dégénérescence, et chaque terme spectroscopique est $2J+1$ fois dégénéré en niveaux spectroscopiques définis par $^{(2S+1)}\Gamma_J$. La prise en compte du champ cristallin va aussi entraîner une nouvelle nomenclature.

Pour les éléments du bloc *d*, les termes spectroscopiques (ne prenant en considération que les répulsions électroniques), correspondent à un champ $\Delta/B=0$ (B étant un des paramètres de Racah [16]). Ici Γ caractérise la dégénérescence du niveau et est symbolisé par une lettre, A et B (singulet), E (doublet) et T (triplet). Enfin les indications en indice indiquent des propriétés de symétries. Ces termes sont utilisés dans les diagrammes de Tanabe-Sugano dont la description est faite ci-après.

a) Modèle de Franck-Condon

Les phénomènes de luminescence et d'absorption intra-atomique peuvent être étudiés en utilisant la représentation de Franck-Condon ou diagramme pour une coordonnée de configuration du centre luminescent. Sur ces diagrammes (Figure I-8 a)), les niveaux d'énergie vibrationnels sont situés sur les niveaux d'énergie électronique représentés par des puits de potentiel (modèle de l'oscillateur harmonique) en fonction d'une coordonnée de configuration r . En se limitant à une coordonnée de configuration le problème est traité en deux dimensions, la représentation donnée est un plan de coupe dans l'espace à trois dimensions occupé par les paraboles. La forme parabolique des courbes d'énergie est due à l'utilisation du modèle de l'oscillateur harmonique en considérant une force de vibration proportionnelle au déplacement ($F = -k(R - R_0)$). L'énergie

correspondant à cette force a une forme parabolique ($E = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$) où R_0 est la position pour laquelle le minimum d'énergie est atteint, et correspond à la position d'équilibre du niveau fondamental. Les solutions au modèle de l'oscillateur harmonique données par la mécanique quantique sont des niveaux discrets de la courbe de potentiel correspondant à des fréquences particulières. Les énergies de ces niveaux sont données par l'équation suivante : $E_V = \left(V + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$ où $V=0, 1, 2, 3, \dots$ et ω est la fréquence de l'oscillateur. Ils sont représentés par des droites horizontales (Figure I-8 a)) et sont séparés par les énergies de phonon $\hbar\omega_g$ et $\hbar\omega_e$ respectivement pour les niveaux fondamentaux et les niveaux excités. La coordonnée R représente l'un des modes de vibration ayant lieu entre le métal et les ligands lorsque l'on considère un métal immobile et un mouvement en phase des ligands aussi nommé « stretching » mode. Dans ce mode de vibration, la coordonnée R peut être considérée comme proportionnelle à la modification de la distance métal-ligand, induite sous irradiation. Les diagrammes sont donc la représentation de l'énergie E des niveaux en fonction de R .

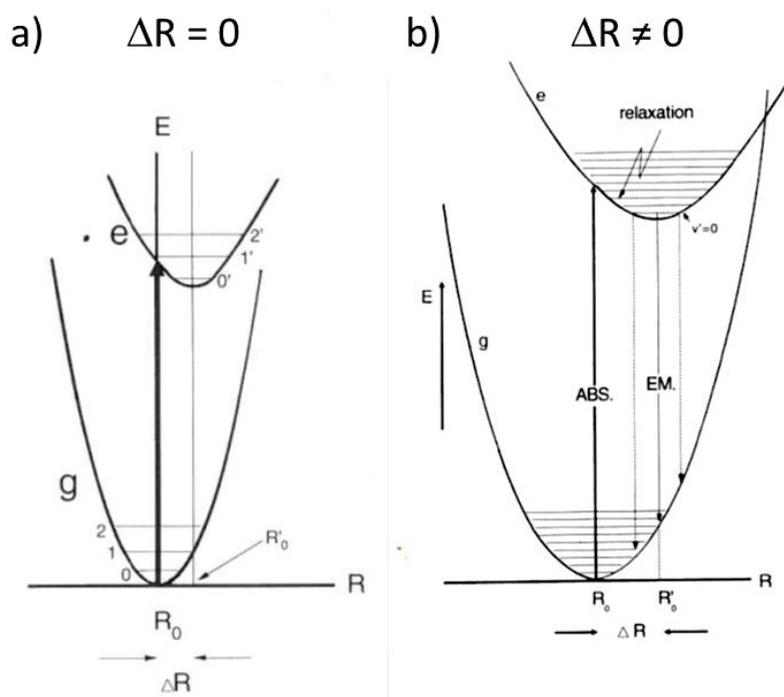


Figure I-8 : Diagrammes configurationnel ou model de Franck-Condon, a) $\Delta R = 0$, b) $\Delta R \neq 0$ [17].

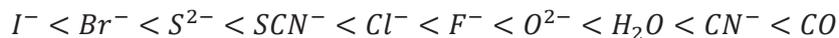
Le niveau excité (e) répond aux mêmes règles que le niveau fondamental (g), cependant sa position d'équilibre sera repérée par R_0' et possèdera une constante k' de force qui peut différer de celle de l'état (g). Les flèches verticales représentent les transitions électroniques considérées instantanées par rapport aux mouvements des noyaux. Le décalage en R permet d'expliquer la forme de bandes ou de raies des spectres d'absorption ou d'émission. En effet, plus l'écart $\Delta R = |R_0 - R_0'|$ (nommé Franck-Condon offset) est grand, plus les absorptions se font sur une large gamme d'énergie. Une bande est observée. C'est le cas des transitions $4f-5d$ et $3d-3d$. En revanche, lorsque $\Delta R = 0$, ce qui est le cas pour les transitions $4f-4f$ où les deux paraboles sont superposées, des raies sont observées. De plus, après absorption, qui correspond à l'excitation d'un électron sur l'un des niveaux vibrationnels de l'état excité, une étape de relaxation a lieu, elle correspond à la désexcitation non-radiative de l'électron excité vers le niveau vibrationnel $v=0$ (Figure I-8 b)). Elle peut aussi être

décrite comme une étape d'ajustement des positions du métal excité dans son polyèdre de coordination. L'électron se désexcite radiativement vers les niveaux vibrationnels de l'état fondamental si l'écart d'énergie est supérieur à 4 ou 5 fois l'énergie de phonons la plus basse du réseau. Ces transitions suivent les mêmes règles de sélection que pour les phénomènes d'absorption. La différence d'énergie due aux phénomènes de relaxation non-radiatifs lors de l'absorption et de l'émission est appelée décalage de Stokes. Sur un spectre, cela se traduit par une émission à une longueur d'onde plus grande que l'excitation ; plus ΔR sera grand, plus ce décalage sera élevé. Dans certains composés dopés aux ions Ce^{3+} (transition $5d-4f$), ce décalage peut atteindre des valeurs supérieures à 10000 cm^{-1} tel que dans le YAG : Ce [18].

Pour les ions de transition, l'éclatement énergétique des orbitales d est influencé préférentiellement par le champ cristallin. Les diagrammes de Tanabe-Sugano donnent la répartition énergétique de ces niveaux en fonction du nombre d'électrons dans la sous-couche d et de la symétrie du site occupé par le métal.

b) Modèle de Tanabe-Sugano

Le champ cristallin est la théorie selon laquelle les ligands entourant un métal vont constituer un ensemble de charges électrostatiques ponctuelles qui vont perturber la structure électronique de l'ion libre. La force du champ cristallin dépend de plusieurs facteurs. Empiriquement l'importance de la nature du ligand a été établie et le classement des ligands par forces croissantes du champ est donné par la série spectrochimique :



À nombre de coordination équivalent, les champs seront plus forts dans les matrices oxygénées que dans les matrices halogénées. Le degré d'oxydation du métal a aussi son importance. Plus le métal est chargé positivement plus son électronégativité augmente et plus les ligands vont s'en rapprocher. Le champ sera plus fort et la levée de dégénérescence des orbitales d d'un métal de transition augmentera. Enfin, la géométrie du site occupé par le cation métallique joue un rôle important, la Figure I-9 représente la levée de dégénérescence des orbitales d soumises à un champ de symétrie tétraédrique (Δ_t) et octaédrique (Δ_o).

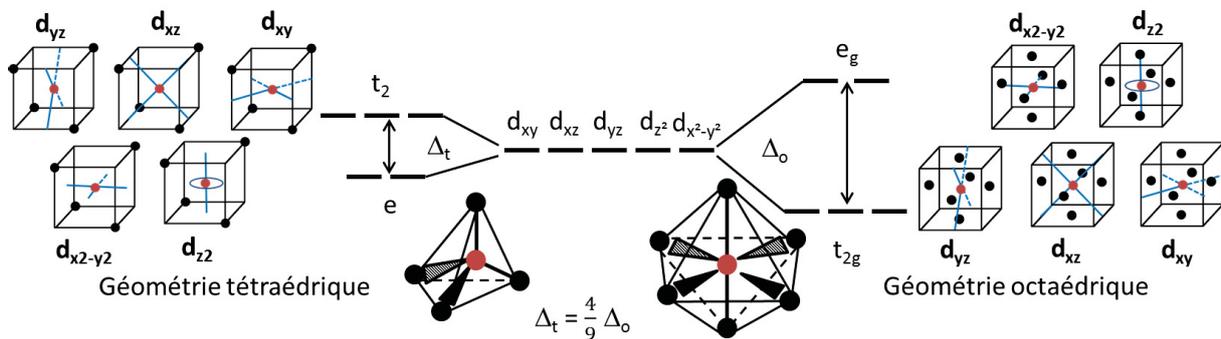


Figure I-9 : Levée de dégénérescence des orbitales d en symétrie tétraédrique et octaédrique.

Lorsque les orbitales ne pointent pas en direction de ligands, ce qui est le cas pour les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} pour la géométrie tétraédrique, et d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} pour la géométrie octaédrique celles-ci sont stabilisées ($\Delta_t = 4/9\Delta_o$). À l'inverse, les orbitales dont les lobes pointeront vers les ligands seront déstabilisées. Ces deux configurations engendrent une levée de dégénérescence des orbitales

d en deux sous-groupes E_g et T_{2g} mais ne permet pas de prédire l'allure des spectres d'absorption ou d'émission des éléments de transition. La présence de plusieurs bandes sur les spectres expérimentaux traduit la possibilité de transitions entre de multiples configurations (ou états). Les diagrammes de Tanabe-Sugano représentent ces états en fonction du facteur Δ/B correspondant au rapport de l'énergie du champ cristallin et du paramètre de Racah B pour des champs de symétrie octaédrique ou tétraédrique [19][20][21]. Ces diagrammes diffèrent donc en fonction du nombre d'électrons dans la sous-couche d du métal de transition. Pour le manganèse divalent de configuration $3d^5$, le diagramme de Tanabe-Sugano est identique en symétrie octaédrique et tétraédrique (d^{10-n} ici $n=5$). Il est représenté en Figure I-10.

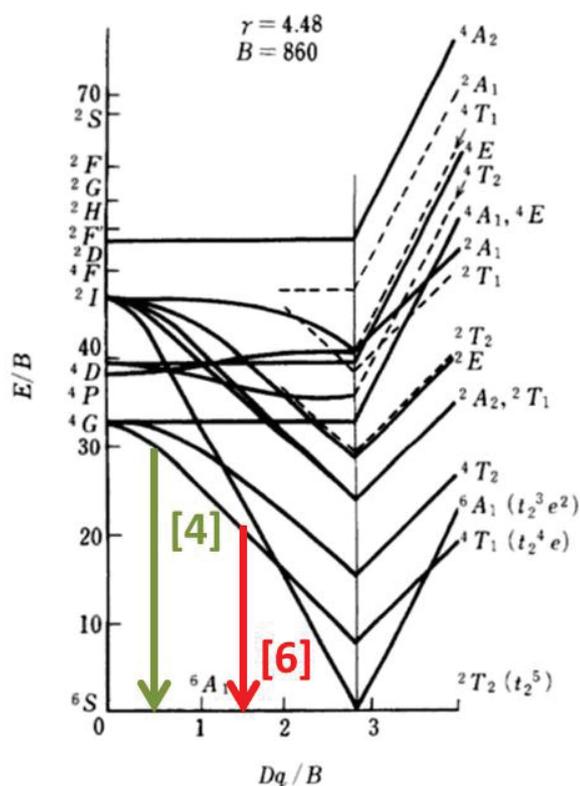


Figure I-10 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour les éléments d^5 [22].

Intéressons-nous à la construction de ce diagramme. Le positionnement en énergie dépend de l'écart à la configuration fondamentale dû au changement d'orbitale d d'un électron (appariement ou énergie de champ des ligands). Prenons pour exemple les niveaux 6A_1 , 4T_1 et 2T_2 .

Le niveau 6A_1 correspond en champ faible (champ des ligands < énergie d'appariement), au niveau fondamental, les électrons sont disposés dans les cases quantiques des niveaux d en respectant la règle de Hund, chaque orbitale d est occupée par un électron (configuration haut spin). La représentation de l'arrangement des électrons dans les orbitales d en symétrie octaédrique pour ces trois niveaux du diagramme de Tanabe-Sugano du manganèse d^5 est donnée en Figure I-11. Les niveaux 4T_1 et 2T_2 sont moins stabilisés que le niveau fondamental 6A_1 , dû au changement de spin de un ou de deux électrons pour ces configurations.

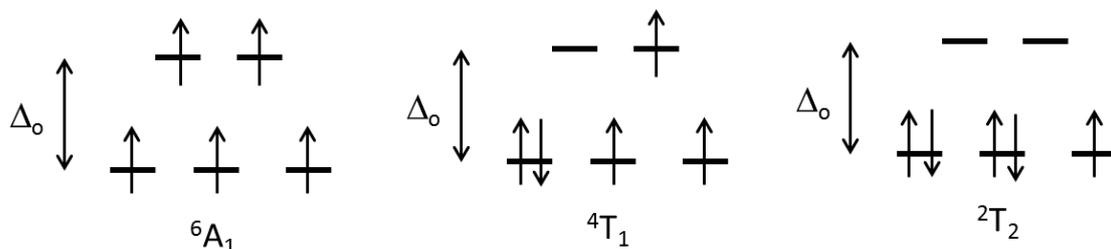


Figure I-11 : Représentation des premières configurations électroniques pour le diagramme de Tanabe-Sugano d^5 .

Comme dit précédemment, le champ cristallin dépend de différents facteurs. L'influence combinée de la nature des ligands et de la géométrie du site occupé par le cation (et la distance cation-ligand qui en découle) est représentée pour l'ion cérium (III) au sein de différentes matrices, sur la Figure I-12. Les abréviations (octa), (cubal), (ddh), (cubo) et (3ctp) correspondent respectivement aux géométries octaédrique, cubique, dodécaédral, cubo-octaédrique et prismatique à base triangulaire. L'abscisse correspond à la distance moyenne entre les ions Ce^{3+} et les ligands (R_{av}) corrigée de la relaxation du réseau ($0,5\Delta R$). L'ordonnée, ϵ_{cfs} , correspond à la différence d'énergie entre les maxima des niveaux vibrationnels des bandes $5d$ de plus haute et de plus basse énergie. Cette valeur est déterminée à partir des spectres d'absorption ou d'excitation.

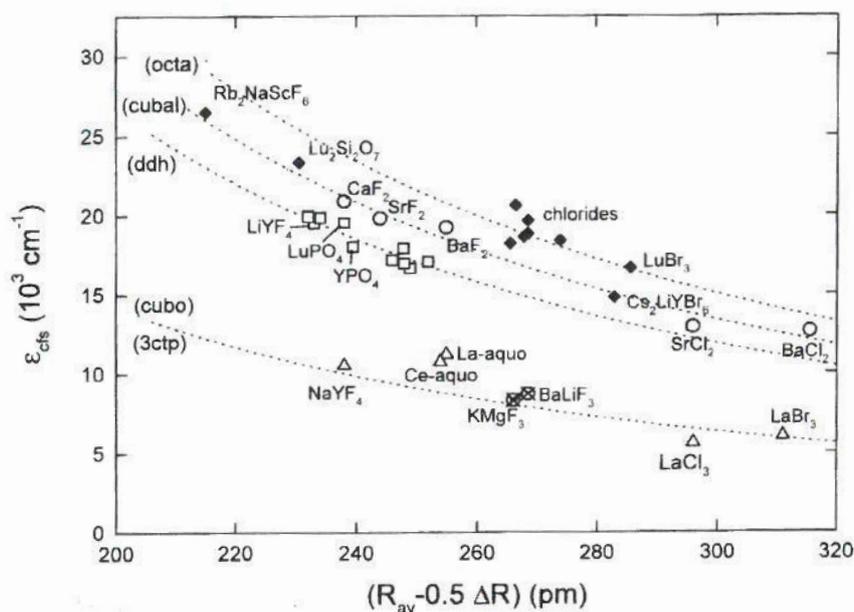


Figure I-12 : Champ cristallin s'exerçant sur l'ion Ce^{3+} dans différentes matrices fluorées en fonction de la distance moyenne Ce-Ligand (avec la prise en compte de la modification de cette distance due à la relaxation du réseau) [23].

Dans ces halogénures, la nature du ligand (série spectrochimique) et la distance cation-ligand ne sont pas les facteurs prépondérants pour la variation du champ cristallin. C'est la géométrie du site occupé qui est à l'origine des plus fortes variations de champs représentées par le facteur ϵ_{cfs} .

En revanche, la ionocovalence des liaisons métal-ligand, influençant l'éclatement des orbitales, est démontrée avec l'exemple du rubis (rouge) et de l'émeraude (verte). Dans les deux cas, le chrome(III) est l'ion chromophore et se situe dans des sites octaédriques, mais dans ces deux cristaux, les distances chrome-oxygène ne sont pas identiques (due à des structures cristallines

différentes) et donnent lieu à des absorptions à des énergies différentes, donc à des couleurs différentes.

Les diagrammes de Tanabe-Sugano sont établis pour des champs cristallins correspondant à des sites octaédriques et tétraédriques réguliers. Notons que des levées de dégénérescence supplémentaires peuvent avoir lieu en site octaédrique déformé. La déformation des cages octaédriques par effet Jahn-Teller conduit par exemple à la stabilisation préférentielle de certains niveaux. Enfin, il n'existe pas l'équivalent des diagrammes de Tanabe-Sugano pour des sites d'insertion plus exotiques tels les sites de coordinence 3, 5, 7 ou 8.

c) Couplage spin-orbite

Comme dit précédemment, les cations terres rares sont plus sensibles au couplage spin-orbite qu'au champ cristallin. Les éléments terres rares appartiennent au bloc *f* de la classification périodique des éléments. Leur sous-couche *4f* incomplète leur confère des propriétés optiques particulières. Ces niveaux sont profonds et écrantés par les niveaux plus externes *5s* et *5p*. Les termes spectroscopiques associés aux différents niveaux électroniques correspondent aux levées de dégénérescence issues de la répulsion coulombienne et du couplage spin-orbite. Malgré l'influence modérée de l'environnement, des levées de dégénérescence sont tout de même observables sur les niveaux *4f*. La Figure I-13 représente le positionnement en énergie des états des différentes terres rares de valence III. Chaque état $^{2S+1}L_J$ est représenté avec une épaisseur des traits traduisant la variation de positionnement due au seul champ cristallin (éclatement des composantes Stark associées à la multiplicité du terme *J*).

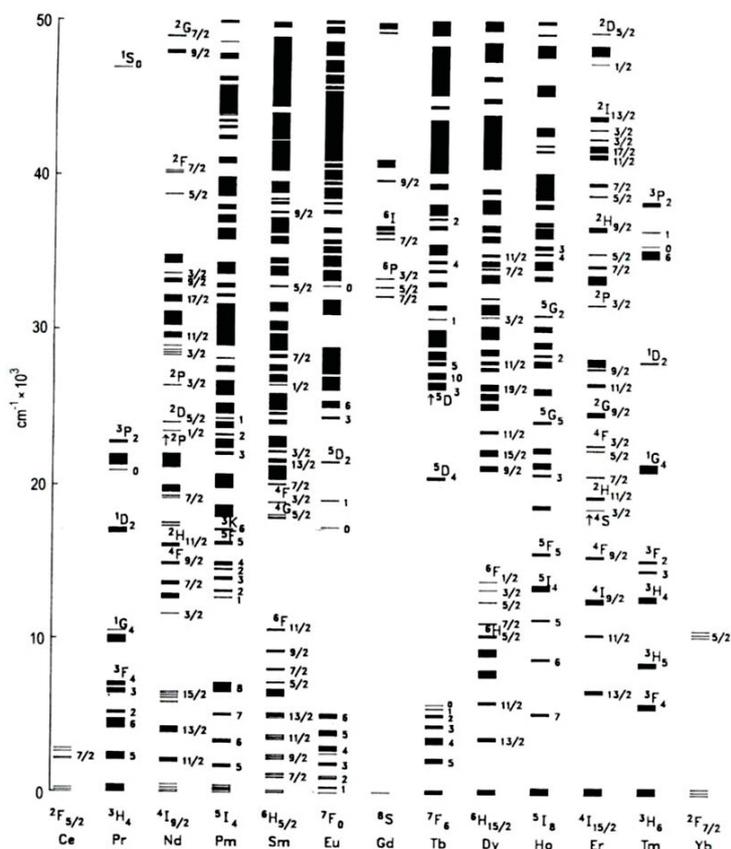
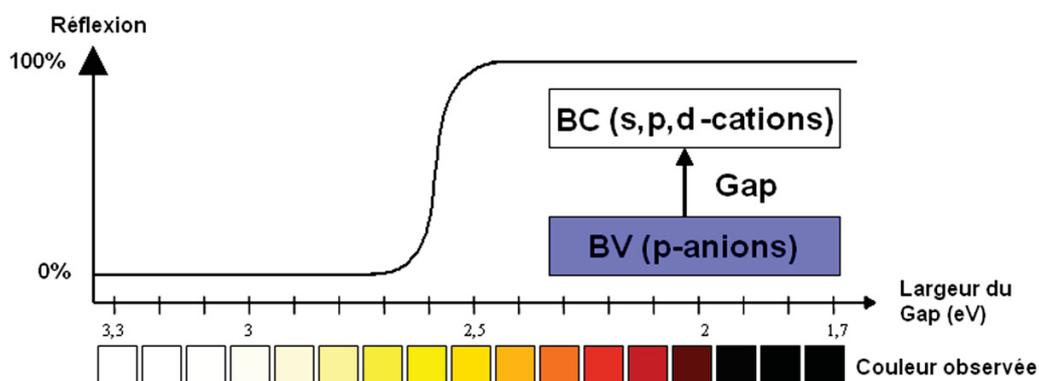


Figure I-13 : Diagramme des niveaux électroniques 4f pour ions terres rares trivalents [22].

1.2.4 Mécanismes inter-atomiques

Les mécanismes inter-atomiques sont des transferts de charges cation/cation, anion/anion ou cation/anion. Les bandes de transferts de charges sont de larges bandes d'absorption dont le positionnement en énergie dépend des électronégativités du métal et du ligand, de la distance métal-ligand et du polyèdre de coordination [22]. Dans les oxydes ou fluorures traités dans ces travaux, les transferts cation/anion sont dus au transfert d'un électron de l'anion vers les niveaux électroniques non occupés du cation. L'écart énergétique entre ces niveaux, sera déterminant pour la couleur résultante du matériau. Dans un cristal ionique, la périodicité du réseau d'anions et de cations conduit à la réorganisation des niveaux d'énergie discrets des orbitales atomiques en bandes d'énergie appelées bande de valence (BV) et bande de conduction (BC). Le transfert inter-atomique anion/cation peut donc être décrit comme un transfert de bandes BV-BC lorsque l'on parle des ions constitutifs de la matrice (Figure I-14). Il résulte d'un tel transfert inter-bandes une courbe de front d'absorption (courbe d'absorbance en « S »).



Pour exemples, la wulfénite (PbMoO_4), l'hématite (Fe_2O_3) ou la crocoïte (PbCrO_4) sont des solides ioniques dont la coloration est due à des bandes de transfert de charge entre les anions oxygène et respectivement le molybdène, le fer et le chrome (Figure I-15). Leur couleur varie du jaune au rouge en fonction du décalage en énergie de la bande de transfert de charge.

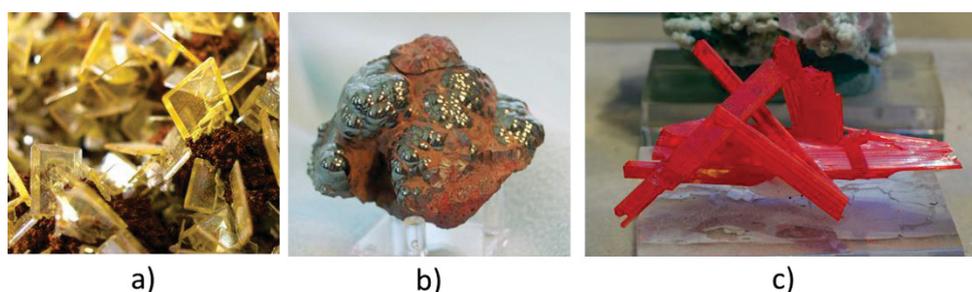


Figure I-15 : a) wulfénite du Mexique, b) hématite du Michigan, c) crocoïte de Tasmanie Australie (www.wikipedia.fr).

Les mécanismes inter-atomiques sont très courants dans les matériaux photochromes et thermochromes, ils ne seront toutefois pas ou très peu à l'origine des phénomènes d'émission dans les matériaux faisant l'objet de cette thèse, la plupart des désexcitations retour après transfert de charge se produisant par mécanisme non-radiatif. Les émissions radiatives de transfert de charges sont cependant observables dans des molybdates, tungstates ou dans des composés dopés aux ions Yb^{3+} .

I.3. Propriétés optiques des ions luminescents de l'étude

Dans cette partie, les luminescences caractéristiques des ions Mn^{2+} , Ce^{3+} et In^{3+} , ions luminescents intervenant dans nos études, vont être illustrées.

I.3.1 Éléments du bloc d (transitions d-d) : illustration avec l'ion Mn^{2+}

Comme précisé précédemment, les transitions entre orbitales d , qui de surcroît impliquent une inversion de spin, ne sont pas autorisées par les deux règles de sélection. Leurs probabilités sont donc faibles et les colorations dues à l'absorption des matrices dopées aux ions de transition sont le plus couramment pâles. Toujours comme précisé précédemment, le champ cristallin influence sur l'écart entre les niveaux d'énergie des différents micro-états (voir diagramme de Tanabe-Sugano).

Les spectres d'absorption représentés en Figure I-16 montrent l'effet de la matrice sur le positionnement en énergie des transitions intra-atomiques de l'ion Mn^{2+} en site octaédrique. Les différentes longueurs d'onde d'absorption observées sont décalées entre la matrice fluorée et la matrice oxyde (série spectrochimique). Seules les transitions ${}^1A_6-{}^4A_1$ sont peu sensibles au champ et correspondront à des transitions localisées entre 410 et 425 nm quel que soit l'environnement dans lequel se trouve le cation Mn^{2+} . En revanche, les autres transitions entre le niveau fondamental et les niveaux excités sont fortement liées à la géométrie (octaédrique ou tétraédrique) du site et la force du ligand (O^{2-} ou F^-).

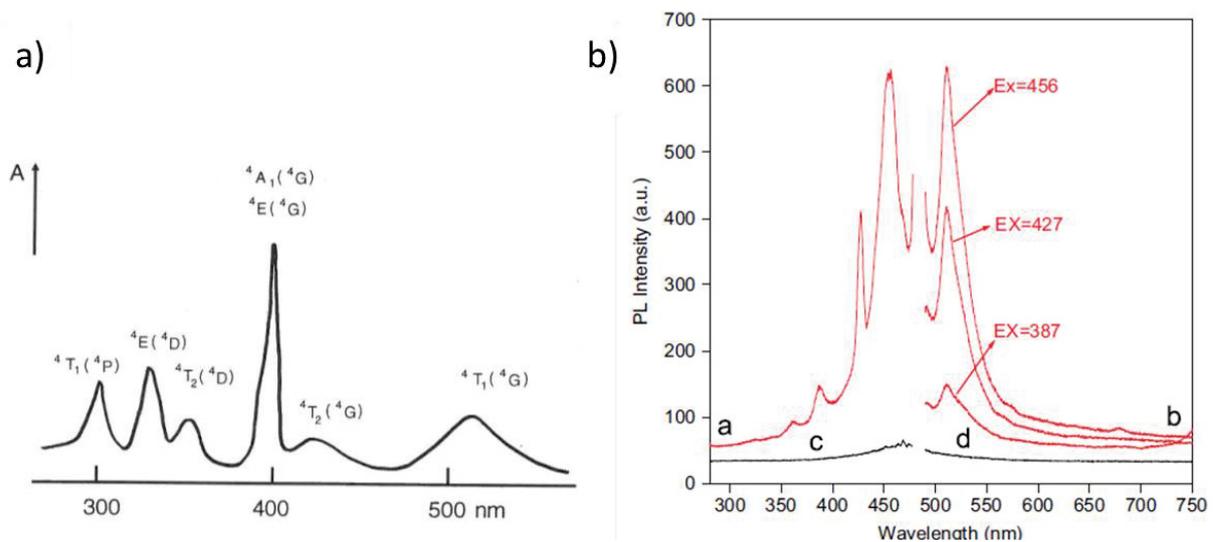


Figure I-16 : a) spectre d'absorption de Mn(II) dans MnF_2 [17], b) spectre d'excitation et d'émission dans la matrice $ZnAl_2O_4$ (a et b) dopée Mn(II) et (c et d) non dopée [24].

Que ce soit dans le cas de matrices oxydes ou dans celui des matrices fluorées, les spectres d'absorption se caractérisent par la présence de plusieurs bandes allant de l'ultra-violet jusqu'au vert. Ces bandes d'absorption correspondent aux transitions depuis le niveau fondamental 6A_1 vers les niveaux ${}^4T_1({}^4G)$, ${}^4T_2({}^4G)$, ${}^4A_1({}^4G)$, ${}^4E({}^4G)$, ${}^4T_2({}^4D)$, ${}^4E({}^4D)$ et ${}^4T_1({}^4P)$ (voir Figure I-10). En champ faible (c'est le cas dans les fluorures ou oxydes inorganiques), l'émission principale des ions Mn^{2+} se fait à partir du niveau 4T_1 qui décroît très rapidement en énergie avec l'augmentation du champ cristallin (Voir flèches Figure I-10). En site octaédrique, l'émission radiative du manganèse divalent varie du jaune au rouge selon l'intensité du champ [25] [26]. L'émission sera typiquement dans le vert en champs tétraédrique [24][27][28][29][30]. Ainsi, la modification brutale du spectre d'émission du

manganèse peut caractériser un changement d'environnement lors, par exemple, d'une transition de phase. En exemple, dans $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ [21], les atomes de manganèse sont situés dans des sites de coordinence 4 distordus et une bande d'émission centrée à 523 nm est observée. Pour les spectres réalisés à basses températures, deux raies d'émissions ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$ zéro-phonon sont observées à 504,6 et 515,3 nm et sont liées à deux types de cations Mn^{2+} dont la distance avec le plus proche atome d'oxygène varie. Cette différence n'est que de 0,03 Å, mais cette faible variation entraîne le décalage en émission observée. Autre exemple, une émission rouge est observée pour des matrices dans lesquels les ions manganèse occupent des sites de coordinence plus élevée. C'est le cas dans le composé $\text{CaSiO}_3 : \text{Mn}^{2+}$. Dans $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, la présence simultanée de cations manganèse dans trois sites cristallographiques différents de la structure permet l'observation de trois bandes d'émission à 515 nm, 560 nm, et 590 nm. Ces émissions sont respectivement attribuées aux ions Mn^{2+} en site tétraédrique, en site de coordinence 5 et en site de coordinence 12. Notons qu'il en est de même dans des diphosphates de zinc pentahydratés [25], où il est possible d'observer la coexistence de deux émissions liées à la localisation d'ions Mn^{2+} en site de coordinence octaédrique et tétraédrique (Figure I-17).

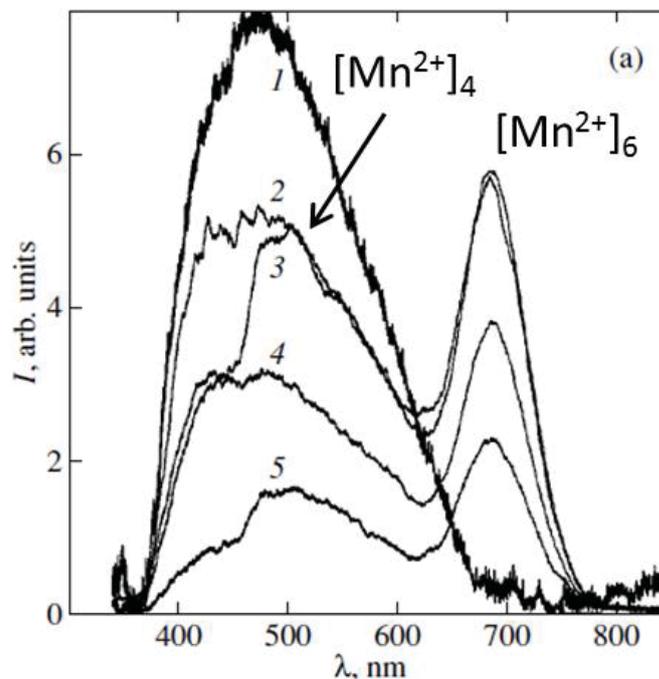


Figure I-17 : Spectres d'émission de $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante pour une excitation à 337,1 nm pour (1) $x=0$ (l'origine de la luminescence associée à la matrice non-dopée n'a pas été expliquée par les auteurs); (2) $x=0,7$; (3) $x=1$; (4) $x=1,3$ et (5) $x=2$ [25].

Nous pouvons retenir que la modification de l'environnement des ions luminescents est donc un facteur clé pour l'observation de changement de couleur d'absorption comme d'émission.

1.3.2 Éléments ns^2 : illustration avec l'ion In^+

Les transitions électroniques qui ont lieu au sein des cations ns^2 sont autorisées par la règle de Laporte, étant donné qu'elles sont du type $ns^2 \leftrightarrow ns^1np^1$ ($\Delta l=+1$). Elles sont donc intenses. L'indium monovalent In^+ , ion luminescent utilisé dans ces travaux, présente une transition intratomique $ns^2 \leftrightarrow ns^1np^1$ de même que les ions isoélectroniques Bi^{3+} et Sb^{3+} . Les niveaux impliqués dans ces transitions sont sensibles à deux types d'interaction, l'interaction spin-orbite et le champ

cristallin (effet Jahn-Teller). Sous l'action du couplage spin-orbite, la configuration s^2 donne un unique niveau qui sera le niveau fondamental 1S_0 , la configuration excitée sp se décline en 4 niveaux d'énergies croissantes 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 et 1P_1 . La levée de dégénérescence entre les niveaux excités sera d'autant plus grande que le noyau de l'ion sera lourd (croissant des ions $4s^2$ vers $6s^2$) (Figure I-18).

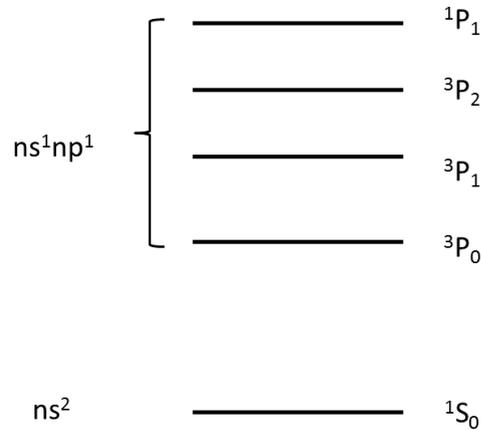


Figure I-18 : Levée de dégénérescence de niveaux s et p par couplage spin-orbite.

L'effet Jahn-Teller a le même effet par couplage de ces états 3P_J avec les modes de vibration. Cet effet sera d'autant plus faible que le couplage spin-orbite sera important [17]. En champ octaédrique, l'effet Jahn-Teller peut modifier de manière importante les spectres d'émission. Les largeurs de bandes des éléments ns^2 sont donc très dépendantes de la nature de leur polyèdre de coordination. Pour exemple, la luminescence du cation Bi^{3+} varie beaucoup selon la matrice dans laquelle il se trouve. Deux bandes sont généralement observables. Elles découlent de la présence de deux minima énergétiques de l'état excité relaxé (par exemple pour l'ion Sb^{3+} dans la matrice YPO_4 [17] voir Figure I-19). La règle de spin n'est vérifiée que pour la transition $^1S_0-^1P_1$ et est donc généralement la transition la plus intense. Cependant, le couplage spin-orbite permet un mélange des états de spin des niveaux triplet (3P) et singulet (1P), ce qui accroît la probabilité d'observation des autres transitions ($^1S_0-^3P_{0,1,2}$). Les bandes d'absorption sont larges car le passage des orbitales s aux orbitales p s'accompagne d'importants changements de distances métal-ligand (ΔR élevée). Ceci se traduit par de fortes valeurs de décalage de Stokes. Différentes valeurs de décalage de la littérature pour l'ion Bi^{3+} sont reportées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Décalage de Stokes de Bi^{3+} dans diverses matrices [17].

Composition	Décalage de Stokes (cm^{-1})
$Cs_2NaYCl_6 : Bi$	800
$CaLaAlO_4 : Bi$	2700
$La_2O_3 : Bi$	10800
$LaPO_4 : Bi$	19200

Par ailleurs, la Figure I-19 qui représente le diagramme énergétique (Adiabatic Potential Energy Surface, APES) de l'ion Sb^{3+} dans le composé YPO_4 montre que le spectre d'émission sera très dépendant de la température à laquelle les mesures de luminescence sont réalisées. En effet, pour des températures de l'ordre de la dizaine de kelvin, les deux émissions A_T et A_X sont observées, X et T étant les minima des deux puits de potentiel. En augmentant progressivement la température, la

barrière énergétique B peut être franchie et les niveaux de plus forte énergie (puit de potentiel A_T) se dépeuplent au profit de l'émission de plus basse énergie.

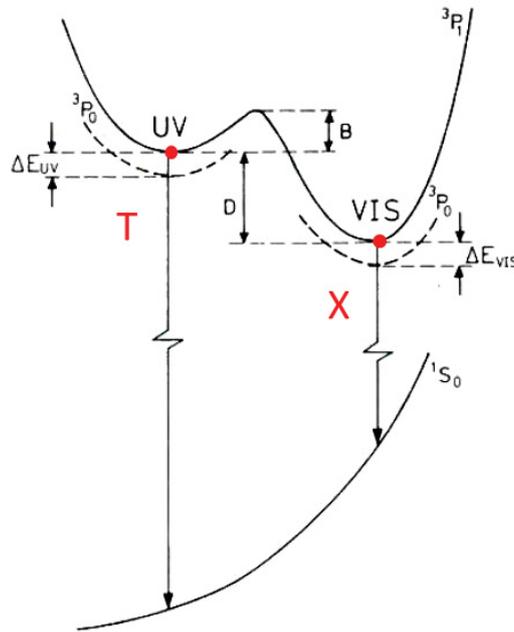


Figure I-19 : Schéma de diagramme configurationnel pour YPO₄ : Sn³⁺ [17].

Pour l'indium monovalent qui possède une configuration 5s², l'effet Jahn-Teller sera prépondérant face au couplage spin-orbite. La littérature présente quelques études de matrices d'halogénures d'alcalins (MX) dopée à l'indium monovalent [32][33][34][35]. Dans ces matrices, les électrons des ions In⁺ sont excités du niveau ¹S₀ vers le niveau ³P₁ (aussi appelée bande d'excitation A) et comme pour l'antimoine, les deux émissions A_T et A_X sont observées (Figure I-20 et Figure I-21).

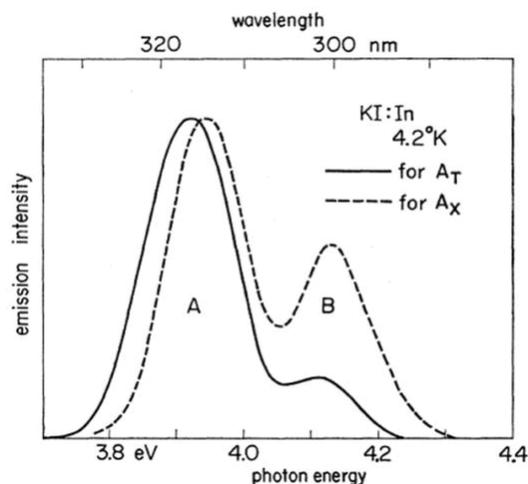


Figure I-20 : Spectres d'excitation des émissions A_X et A_T dans KI : In [32].

Les propriétés de la luminescence de l'indium monovalent dans les matrices KI, KBr, KCl et NaCl sont données en Figure I-21 [32]. La variation des intensités respectives des émissions A_X et A_T en fonction de la matrice et de la température est discutée par les auteurs. Pour les matrices KCl et NaCl seule une bande d'émission est reportée vers 420 nm. Son intensité diminue fortement lorsque la température est augmentée. En revanche pour les autres matrices KI et KBr, les deux bandes

d'émission sont observées. La bande A_T est d'autant plus intense que la température est basse, contrairement à l'intensité de la bande A_X qui augmente avec la température.

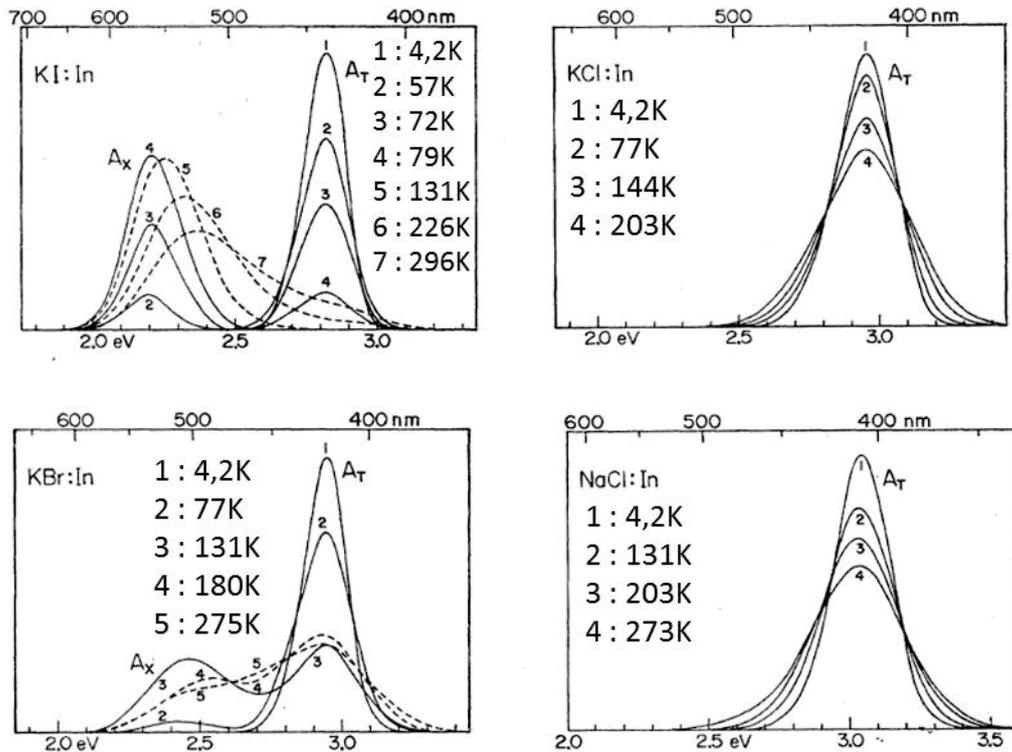


Figure I-21 : Spectres d'émission de In^{3+} dans des matrices d'halogénure d'alcalin pour différentes températures [32].

En conclusion, les émissions des ions de configurations ns^2 sont extrêmement sensibles aux variations d'environnements : leur position cristallographique (coordination et nature des ligands) joue un rôle prépondérant sur leurs propriétés optiques. Les effets du couplage spin-orbite et l'effet Jahn-Teller permettent d'expliquer l'allure des spectres obtenus en absorption (excitation) et en émission. La forte dépendance des émissions visibles (A_X et A_T d'environnement octaédrique) en fonction de la température est expliquée par la forme des courbes APES à double puits de potentiel.

I.3.3 Élément terre rare (transition $4f-5d$) : illustration avec l'ion Ce^{3+}

Le cérium appartient à la famille des éléments terres rares. En fonction de leur nature et/ou de leur degré d'oxydation, les éléments terres rares (TR) présentent des transitions $4f-4f$ ou $4f-5d$.

Les spectres d'absorption des terres rares présentant des transitions $4f-4f$ sont composés de raies fines peu intenses (Figure I-22). En effet, l'influence du champ cristallin sur l'éclatement des niveaux $4f$ étant très faible, le décalage ΔR associé est nul. Pour les transitions électroniques dipolaire électrique ayant lieu entre niveaux $4f$, la règle de sélection de Laporte n'est pas satisfaite. Ces transitions sont donc interdites et de faibles intensités. Parmi les oxydes de terres rares trivalentes (RE_2O_3), seul l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 possède une coloration franche (couleur violette), cet élément possédant de nombreuses raies d'absorption dans le visible. Les raies d'émission des terres rares, consécutives à des transitions $4f-4f$, présentent des caractéristiques très proches des raies d'absorption précédemment décrites : raies fines et nombreuses.

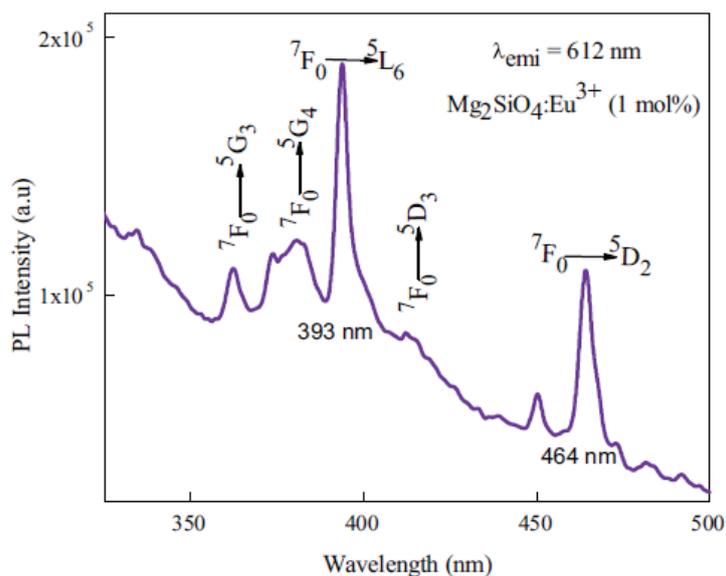


Figure I-22 : Spectre d'excitation de l'ion Eu^{3+} dans Mg_2SiO_4 , pour une émission à 612 nm [36]

Pour l'euporium trivalent par exemple, des séries de raies sont observées dans le rouge, le rapport d'intensité entre les raies donne des indications sur la symétrie du site occupé par le cation luminescent. Le terbium présente des émissions dans le vert, le samarium dans l'orange-rouge, le dysprosium dans le jaune, et le gadolinium dans l'UV. Cette grande variété de longueurs d'onde d'émission rend les ions terres rares largement utilisés en tant qu'ions luminescents.

Des transitions $5d-4f$ (voir des transferts inter-atomiques $4f$ -ligand) peuvent aussi être observées aussi bien en absorption qu'en émission. Elles sont associées à de larges bandes ($\Delta R \neq 0$). Autorisées par la règle de Laporte ($\Delta l = 1$) ces transitions sont intenses. Ce sont les cations terres rares ayant une tendance à l'oxydation comme Eu^{2+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} et Ce^{3+} qui présenteront des absorptions $5d-4f$. L'ion cérium Ce^{3+} , étudié par la suite dans ces travaux, présente typiquement des émissions $5d-4f$ (Figure I-23).

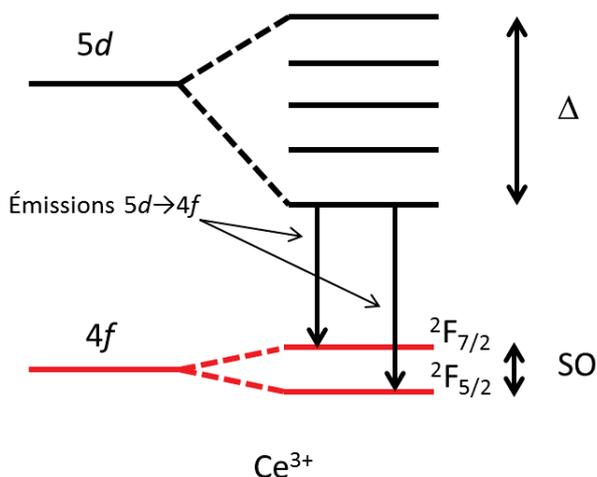


Figure I-23 : Positions relative des niveaux $4f$ et $5d$ pour les ions Ce^{3+} .

Le champ cristallin permettant de lever de manière plus ou moins importante la dégénérescence des orbitales $5d$, les écarts énergétiques entre les orbitales $5d$ et les niveaux $4f$ sont fortement influencés par la nature et le nombre des ligands, et donc par l'environnement dans lequel

se situe le cation terre rare. Un champ cristallin fort entraîne un décalage global des bandes d'absorption et d'émission vers les basses énergies.

Pour le cérium trivalent, des transitions $5d-4f$ sont observables entre 300 et 500 nm (Figure I-24)[17][22][37]. Cependant, dans des matrices comme $Y_3Al_5O_{12}$ (Figure I-24 B)), les émissions sont vertes en raison de l'effet de matrice (champ cristallin) [18].

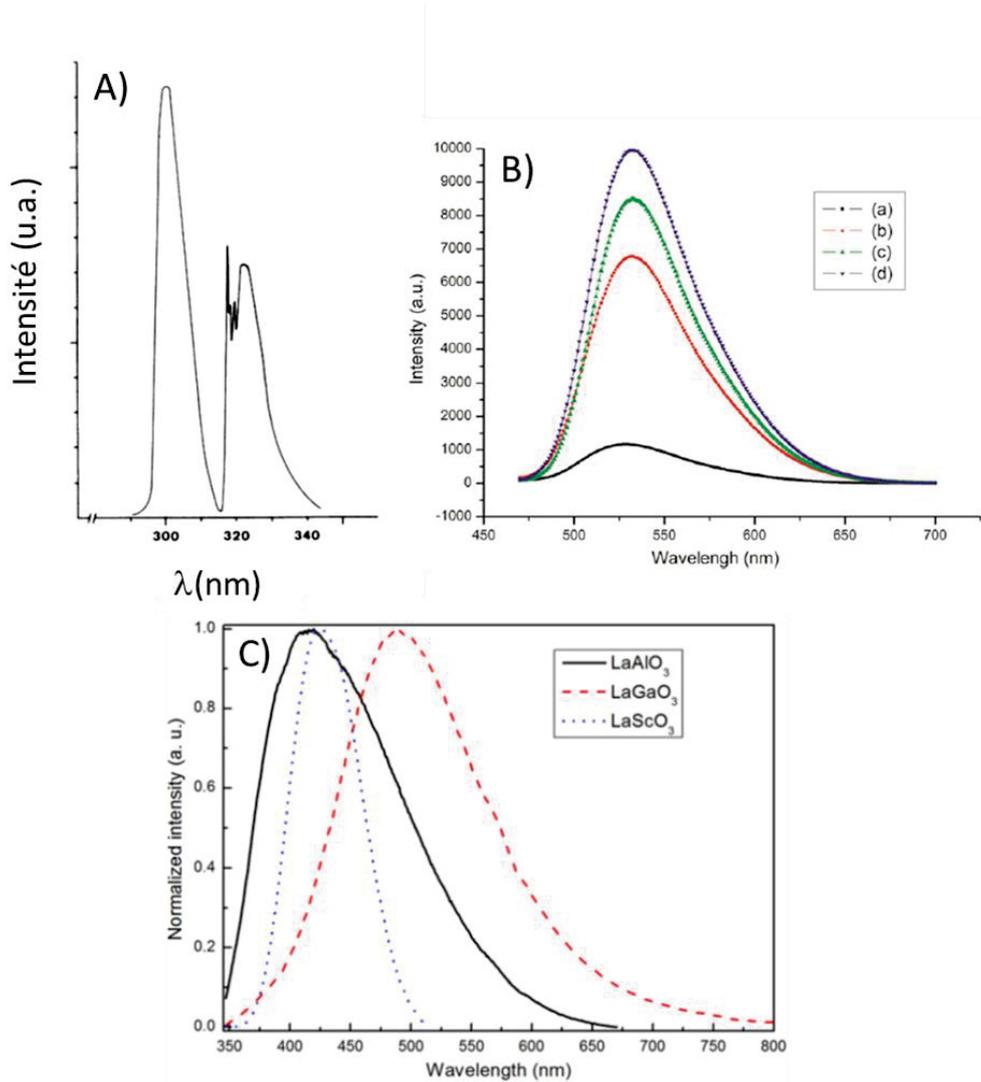


Figure I-24 : Spectre d'émission d'échantillons A) $LiYF_4 : Ce^{3+}$ [17] et B) $YAG : Ce^{3+}$ pour des calcinations à a) $600^\circ C$, b) $800^\circ C$, c) $1000^\circ C$ et d) $1200^\circ C$ [18] et C) $LaBO_3 : Ce^{3+}$ (B = Al, Ga, Sc)[38].

Le deuxième facteur influençant la répartition énergétique des niveaux $5d$ est l'effet de covalence, visible avec la matrice CaS dans laquelle le Ce^{3+} présente une émission rouge.

De configuration électronique $4f^1$ à l'état fondamental, les ions Ce^{3+} présentent deux bandes d'émission associées à la désexcitation de l'orbitale $5d$ la plus basse sur les deux niveaux $4f^2F_{5/2}$ et $2F_{7/2}$ séparés d'une énergie de 2000 cm^{-1} . Des spectres d'émission typique du cérium trivalent sont donnés Figure I-24 et Figure I-25, pour différentes matrices.

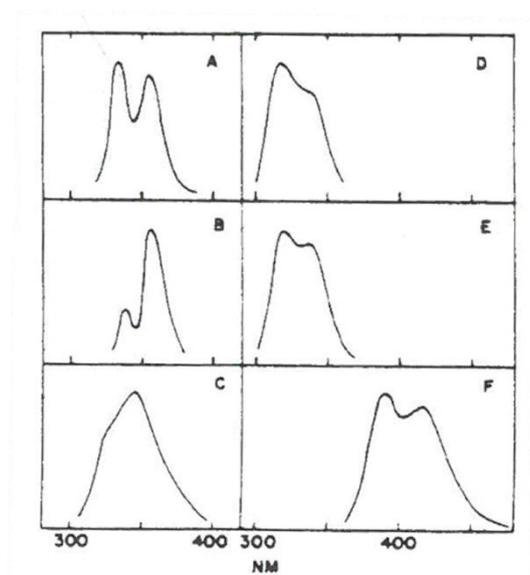


Figure I-25 : Spectres d'émission de Ce^{3+} dans A) YPO_4 ($\lambda_{exc}=254$ nm), B) YPO_4 ($\lambda_{exc}=324$ nm), C) $GdPO_4$ ($\lambda_{exc}=280$ nm), D) $LaPO_4$ ($\lambda_{exc}=254$ nm), E) $LaPO_4$ ($\lambda_{exc}=280$ nm), F) YBO_3 ($\lambda_{exc}=254$ nm) [22].

Les matériaux étudiés ci-après sont des matrices halogénées de structure cristalline elpasolite dopées au cérium(III) [37][39][40][41][42][43][44][45]. Dans la littérature, les propriétés d'émission sous excitation de rayon X ou γ de telles matrices ont été répertoriées pour différentes compositions chimiques. Le Tableau I-2 reporte les valeurs trouvées dans des elpasolites chlorées, bromées et fluorées.

Tableau I-2 : Caractéristiques d'émission pour des matrices de structure elpasolite dopées au cérium.

Matrices	Excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Décalage de stokes (cm-1)	Ref
Cs_2LiYCl_6	Rayons X	380	-	[40]
$Cs_2LiLuCl_6$	Rayons X	372/405	-	[40]
$Cs_2LiLaCl_6$	Rayons X	375	-	[40]
Li_3YCl_6	Rayons X	360/385	-	[40]
$Rb_2LiGdCl_6$	Rayons X	370-404	-	[44]
Cs_2NaYCl_6	355	370/406	1142	[37]
Cs_2LiYBr_6	Rayons X	389/423	-	[40]
$Cs_2LiGdBr_6$	Rayons X	392-420	-	[42]
Cs_2NaYF_6	310	425, 460	8700	[43]
Rb_2NaYF_6	310 295	390 340	6600 5000	[45]
K_2NaYF_6	315 295	400 297	6750 4430	[45]
Rb_2NaScF_6	318	384	5400	[45]
K_2NaScF_6	270 295	289,306 340	2450 4486	[45]

Dans les matrices fluorées composées de sodium et d'yttrium, deux longueurs d'onde d'émission sont observables, une dans le bleu et la seconde dans l'UV. Pour les matrices à base de scandium, pour $\text{Rb}_2\text{NaScF}_6$ seule l'émission dans le bleu est observée, alors que pour le K_2NaScF_6 seule l'émission UV est détectée. L'émission dans le bleu à 400 nm, pour une excitation vers 300 nm, a été attribuée à des ions cérium(III) dans le site de plus haute symétrie O_h , c'est-à-dire le site de l'yttrium (ou du scandium). La seconde luminescence, est quant-à-elle, attribuée à du cérium(III) en site de plus basse symétrie. Pour le réseau hôte K_2NaScF_6 , elle est observée pour une longueur d'onde de 340 nm et une excitation de 295 nm.

Dans cette partie il a été montré que l'environnement des ions luminescents déterminait leurs propriétés optiques, et que les trois cations utilisés dans cette étude, à savoir Mn^{2+} , In^+ et Ce^{3+} , y sont particulièrement sensibles. Les différents mécanismes permettant des modifications d'environnement et donc des changements de propriétés optiques vont être maintenant développés. Ils sont à l'origine des propriétés de X-chromisme et de X-chromo-luminescence.

I.4 Propriétés X-chromes

Comme nous l'avons entrevu, la variété de couleurs des matériaux inorganiques cristallins est due à la nature du cation chromophore/luminescent et à son environnement (première sphère de coordination particulièrement). C'est la modification de l'un de ces deux points en fonction de facteurs tels que la température ou la lumière qui peut conduire à des matériaux aux propriétés de thermo ou photo-chromisme. Trois mécanismes permettant de telles modifications vont être exposés : les transitions de phase, la migration du chromophore (cation luminescent) dans des matrices multisites et les changements de degré d'oxydation des espèces présentes dans la matrice.

I.4.1 Modifications des propriétés optiques liées à des transitions de phase

Les transitions de phases (changement de structure cristallographique sans changement de composition chimique) provoquent des changements structuraux qui affectent les propriétés optiques des matériaux inorganiques. Celles-ci s'accompagnent parfois de modification de la géométrie du polyèdre de coordination des cations absorbants ou luminescents.

Dans les matériaux organiques les transformations de phase telles que les changements de conformation (cis-trans), les changements d'isomérisation (ouverture de cycle), sont les mécanismes les plus courants entraînant des variations thermo-chromes [12].

Dans les matériaux inorganiques, comme par exemple les molybdates de cobalt de type CoMoO_4 [9], où les changements de couleurs de corps (passage du vert au violet de manière réversible) sont observés lors des transitions de phases provoquées par variation de température. Il a été montré que lors du passage de la variété allotropique α vers la variété β , la sphère de coordination des atomes de molybdène passe d'un octaèdre distordu à un tétraèdre. Ceci entraîne un changement brutal des distances oxygène-molybdène, provoquant une variation d'énergie de transfert de charge $\text{O}^{2-}\text{-Mo}^{6+}$. Notons que, dans ces composés, les transitions *d-d* du cobalt jouent un rôle important dans la couleur du matériau, mais elles sont très faiblement influencées par les modifications occasionnées par la transition de phases.

D'autres études font état des transitions de phases assez similaires, avec une élévation de la température ou de pression (thermo-chromisme ou piézo-chromisme), dans les phases CuMoO_4 .

Pour cette famille de composés, la modification de la gamme de températures thermo-chromes peut se faire grâce à la substitution d'une fraction du molybdène par du tungstène [46][47][48][49].

Les oxydes de vanadium sont aussi couramment utilisés comme thermo-chromes car ils présentent une transition de phase isolant-métal associée à un changement de propriétés optiques [50][51][52][53][54]. Leur transition de phases fait l'objet de brevets et d'articles visant à créer des filtres infra-rouge (IR) pour les vitrages : le chauffage induit par les rayons IR du soleil provoque une augmentation de température. L'augmentation de la température provoque la transition isolant – métal du composé VO_2 , ce qui diminue fortement la transmission infrarouge des matériaux vitreux contenant cet oxyde (sous forme de film additionnel ou de particules dispersées)[55].

Les groupements polyanioniques $(\text{CuX}_4)^{2-}$ présentent aussi des changements de propriétés optiques par transition de phase dans certains halogénures. Les polyèdres passent d'une configuration plan carré à une coordinence tétraédrique [56]. Les transitions thermo-chromes se traduisent alors par le passage d'une coloration verte à une coloration jaune.

La famille des $\text{TR}_2\text{BaCuO}_5$ (TR pour terre rare) présente aussi des propriétés de thermo-chromismes [57]. En fonction de la taille des ions terres rares introduit, le système ne cristallise pas dans la même symétrie. Pour les éléments terres rares de grandes tailles comme Nd^{3+} , la structure a une symétrie quadratique et les ions cuivre présents dans la matrice sont dans des sites de coordinence 4 (plan carré). Pour les terres rares plus petites (Sm^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+}), la structure adopte une symétrie orthorhombique et les ions cuivre se trouvent dans des sites de coordinence 5 (pyramide à base carrée). Ces matrices présentent des propriétés de thermo-chromie lorsqu'elles contiennent deux ions terres rares de tailles différentes. Par exemple, la symétrie de la matrice $\text{Sm}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BaCuO}_5$ varie avec le taux de substitution x et la température de traitement thermique (transition de phase du premier ordre). Typiquement, en chauffant ce matériau, la structure de symétrie quadratique devient majoritaire au détriment de la structure orthorhombique, provoquant un repositionnement des cations cuivre d'une coordinence 5 vers une coordinence 4. La couleur de ces matrices étant due aux transitions $d-d$ du cuivre, la modification de l'environnement direct de ces cations décale les longueurs d'onde des bandes d'absorption (changement de champ cristallin avec le changement de coordinence). Ces matériaux passent alors d'une couleur verte à une couleur marron.

Que ce soit pour les matrices organiques ou inorganiques, la modification de la première sphère de coordination des cations chromophores, provoque les changements de couleurs de corps. Les transitions ou transformations de phases sont occasionnées préférentiellement par des variations de température.

Dans la littérature, des mécanismes de ce type, provoqués par irradiation lumineuse, n'ont pas été trouvés. De même, les matériaux présentant des variations de luminescence par transitions de phases photo-induites ne font pas l'objet d'études publiées à notre connaissance.

1.4.2 Modification des propriétés liées à des migrations cationiques (matrices multisites)

La majeure partie des changements de couleurs dans les matériaux est due à des modifications d'environnement des éléments chromophores/luminescents. Celles-ci peuvent être provoquées, comme vu précédemment, par des transitions de phase, mais il est aussi possible d'observer des cas dans lesquels un phénomène X-chrome est observé sans qu'il y ait de transition de phases. Cela est notamment le cas lorsque la matrice offre la possibilité pour le cation

chromophore/luminescent de se localiser dans différents sites cristallographiques (de coordinence et géométrie, préférentiellement très différentes).

Certaines familles d'oxydes présentent des structures cristallines offrant cette multiplicité de sites cationiques (Figure I-26). On peut citer par exemple, la famille des perovskites (ABO_3) qui possède des sites de coordinence 6 et des cages de coordinence 12, mais aussi la famille des pyrochlores ($A_2B_2O_6$ ou $A_2B_2O_7$) avec la présence de sites de coordinence 8 et 6. Il en est de même pour les grenats $A_3B_2(SiO_4)_3$ avec $A = Ca/Fe/Mg/Mn$ et $B = Al/Fe/Cr$, dans lesquels les ensembles SiO_4 tétraédriques forment des polyèdres de coordinence 8 (occupés par les cations A) et des sites de coordinence 6 (occupés par les cations B). Les zircons ($ZrSiO_4$) couramment utilisés dans la joaillerie possèdent des sites de coordinence 4 occupés par les atomes de silicium et des sites de coordinence 8 occupés par les atomes de zirconium.

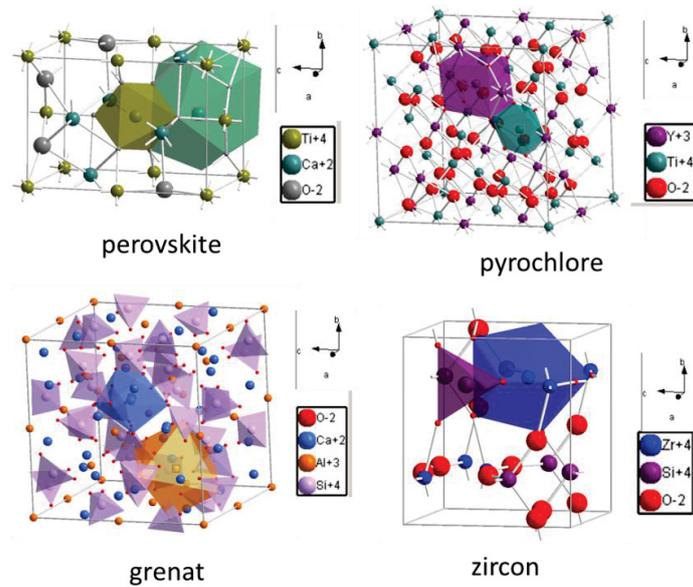


Figure I-26 : Structures de la famille $A_xB_yO_z$ avec représentation des polyèdres de coordination.

Pendant toutes ces matrices multisites ne sont pas caractérisées par des migrations cationiques potentielles au sein des sites de leurs structures « thermo-activée » ou « photo-activée ». L'une des rares matrices à présenter des compositions avec une distribution cationique très versatile est la structure de type spinelle de formule générale AB_2O_4 . C'est pourquoi, ces matrices qui possèdent des sites de coordinence 4 et de coordinence 6 peuvent présenter des variations de couleur, notamment avec la température [57]. Leur structure est assez « souple » pour permettre que la distribution du cation optiquement actif entre les sites tétraédriques et les sites octaédriques varie avec les conditions extérieures de température, voire de pression. Une variation de température/pression entraîne alors un dépeuplement du site préférentiel de ces cations au profit du second site. Dans la littérature, des matrices de type spinelle de compositions variées ($MgAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, $ZnAl_2O_4$...) ont, dans ce cadre, été largement étudiées. Par exemple, une étude de la variation de couleur en absorption en fonction de la température de recuit de la matrice $ZnAl_2O_4$ de type spinelle dopée au cobalt a déjà été menée dans notre laboratoire [58]. Le cobalt en site tétraédrique présente trois bandes d'absorption caractéristiques autour de 600 nm. L'intensité de ces bandes augmente avec la température de recuit des matériaux. Cette évolution est directement corrélée avec l'augmentation de l'occupation des sites tétraédriques par les cations cobalt. Avant recuit, une large bande d'absorption supplémentaire est observée. Cette bande a été attribuée à la

présence d'ions Co^{2+} en site de coordinence 5 (coordinence due à la modification du site octaédrique par la proximité de défauts de type lacunes cationiques). Ces composés passent progressivement d'une couleur verte à une couleur bleue, par migration définitive des cations avec un traitement thermique, entre 800 et 1300°C.

L'étude de la distribution cationique est donc un point essentiel à caractériser précisément afin de comprendre l'origine des variations de propriétés optiques, que ce soit en absorption ou en émission. Une telle caractérisation nécessite le couplage de plusieurs techniques comme la diffraction des rayons X et la RMN [58]. Par exemple, des études par RMN de l'aluminium sur les matrices ZnAl_2O_4 ou MgAl_2O_4 peut indiquer quantitativement la distribution entre les sites de coordinence 4 ou 6 des ions Al^{3+} ainsi que l'évolution de cette distribution avec un traitement thermique [59]. Dans ces matrices, des études in-situ montrent que le désordre cationique, c'est-à-dire l'occupation d'une part non négligeable d'ions Al^{3+} des sites tétraédriques, augmente avec le temps et la température de chauffage. Le phénomène serait réversible, le chauffage à une température de 700°C d'un échantillon préalablement traité à 1350°C, permet de diminuer à nouveau le taux d'inversion. Ces phénomènes apparaissent donc comme particulièrement complexes.

Pour finir, il nous faut présenter les études de la littérature consacrées aux matrices ZnAl_2O_4 et MgAl_2O_4 dopées aux ions Mn^{2+} . L'analyse de matériaux ZnAl_2O_4 dopée au manganèse divalent [60] a montré l'observation d'une émission unique à $\lambda_{\text{em}} = 510$ nm, ceci quelque soit la température de traitement thermique (800°-1200°C). Cette émission est caractéristique de la transition ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ du manganèse d^5 en champ faible, c'est-à-dire localisé en site tétraédrique. L'émission à plus grandes longueurs d'onde caractérisant la présence de manganèse en site octaédrique n'a pas été observée. Une analyse en diffraction des rayons X est menée par les auteurs, mais cette dernière ne permet pas de dire si un changement dans la distribution cationique des ions Mn^{2+} se produit ou non, en fonction de la température de traitement thermique. De même, une autre étude [24] traite d'échantillons de cette même matrice dopée au manganèse divalent, sur des composés synthétisés cette fois par combustion. Là encore, les propriétés de luminescence sont répertoriées comme restant inchangées avec la température de recuit.

Pour la matrice MgAl_2O_4 [61], l'analyse optique en absorption et en luminescence confirme la présence de manganèse en site octaédrique, une luminescence rouge ($\lambda_{\text{em}} = 580\text{-}620$ nm) étant détectée. Mais, dans cette même analyse, la comparaison de composition de concentration décroissante en manganèse, montre que pour les très faibles taux de manganèse, une occupation préférentielle des sites de symétrie tétraédrique par les ions Mn^{2+} , est observée.

Très peu de publications rapportent la présence de luminescence rouge due à la présence de manganèse dans les sites octaédriques des matrices de type spinelles. Les rares autres études qui font mention de l'observation d'une telle luminescence, l'attribuent à la présence de manganèse trivalent ou tétravalent (Mn^{3+} , Mn^{4+}) [27][29][61]. Effectivement, dans la matrice ZnAl_2O_4 un changement de longueurs d'onde d'émission après traitement thermique, avec un passage d'une luminescence verte à une luminescence rouge a été mis en évidence [27]. Mais cette variation est attribuée à un changement de degré d'oxydation et à un changement de site du manganèse, la luminescence à 670 nm observée étant liée à des cations manganèse tétravalent en site de coordinence 6. Il en est de même, dans les matrices ZnGa_2O_4 [29], où les émissions autour de 666 nm sont attribuées là aussi à des cations manganèse tétravalent en sites octaédriques.

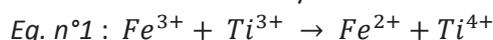
L'utilisation de matrices multisites comme matrice hôte de cations luminescents pour l'obtention de capteurs thermique reste peu étudiée. Cependant, les résultats présentés ci-dessus montrent que des phénomènes de migration des cations dopants ne sont pas impossibles et que les propriétés optiques peuvent alors être modifiées par des variations de température.

I.4.3 Modification des propriétés liées à la variation des degrés d'oxydation

Une autre alternative à l'origine de modifications de couleur en absorption et en émission est la variation de degré d'oxydation des espèces présentes dans le matériau. Tout composé inorganique coloré présentant un ion chromophore ou luminescent susceptible de se réduire, va potentiellement pouvoir changer de couleur avec la température : l'augmentation de température ayant toujours un effet réducteur. Nous pouvons citer une intéressante étude sur des matrices dopées Eu^{2+} ou Yb^{3+} s'intéressant aux phénomènes de dégradation provoqués par les variations de température [62]. Pour ces matériaux, l'exposition à des températures élevées provoque des changements de degrés d'oxydation irréversibles de l'euporium ou de l'ytterbium. Les propriétés optiques sont modifiées et témoignent de l'histoire thermique subie par l'échantillon. Parmi les travaux référencés, on peut citer la dégradation d'émission des ions Eu^{2+} en Eu^{3+} dans le BAM ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$) [63][64][65][66] ou celle des ions Yb^{3+} en Yb^{2+} dans les fibres optiques [67]. Cependant ces variations sont difficilement contrôlables car dues à un phénomène de vieillissement sous irradiation.

En revanche, il est difficile de trouver dans la littérature des matériaux dont les variations de couleur en absorption (et d'autant plus en émission) soient dues à des réactions rédox contrôlées provoquées par des variations d'expositions lumineuses. Cependant, ce phénomène est déjà reporté alors que des transitions de phase ou des migrations de sites d'insertion photo-induites n'ont pas été mises en évidence. Dans cette étude nous nous intéresserons donc aux modifications de couleur par changement de degré d'oxydation des ions, induit par exposition à une source lumineuse.

Parmi ces mécanismes rédox photo-induits, on compte les transferts de charge. L'exemple le plus connu est certainement le saphir. Le saphir possède une structure cristalline de type corindon et doit sa coloration à la présence à l'état de traces d'ions fer et titane trivalents [68]. Des transferts électroniques sont possibles grâce à l'absorption d'une partie du spectre de la lumière blanche, le matériau ne réfléchissant que les composantes de haute énergie dans le bleu. L'absorption d'un rayonnement lumineux permet en fait la réaction d'oxydo-réduction :



L'augmentation de la température sur ce matériau ne fait qu'augmenter en intensité la coloration bleue, la mobilité des cations permettant une probabilité de voisinage de plus en plus importante des paires $\text{Fe}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ [69]. Mais aucun changement de couleur n'est observé.

Par ailleurs, notons que des travaux concernant des capteurs de pH pour lesquels les variations de degrés d'oxydation des espèces luminescentes sont provoquées par variation de pH ont été menés : les matrices biocompatibles co-dopées Ce^{3+} et Tb^{3+} [70]. Des nanoparticules d'hydroxyapatites dopées au CePO_4 : Tb ont été soumises à des variations de pH par addition d'un oxydant (KMnO_4) ou d'un réducteur (acide ascorbique). Lors de l'ajout de l'oxydant les luminescences attribuables aux ions Ce^{3+} et Tb^{3+} diminuent en intensité. Ces variations sont dues à l'oxydation des cations cérium ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) par le permanganate de potassium. La luminescence des ions Ce^{3+} décroît parallèlement à la diminution en concentration des ions. La luminescence des ions Tb^{3+} est aussi impactée car leur excitation est due à un transfert énergétique non radiatif des

ions Ce^{3+} . L'effet est réversible. Par ajout d'acide ascorbique les ions Ce^{4+} se réduisent et les intensités d'émission augmentent.

Il est aussi possible de citer les matrices inorganiques de MoO_3 et de WO_3 comme photochrome à variation de degré d'oxydation

Des phénomènes similaires peuvent être rencontrés avec des matériaux hybrides organo-métalliques [71]. Ici, les propriétés d'absorption sont modifiées sous irradiation lumineuse à une longueur d'onde d'excitation de 365 nm. Cette irradiation permet la réduction d'un des ligands organiques (Bpybc⁻) de la structure et une modification de la coloration du matériau. Le phénomène est réversible, un retour à l'état initial étant possible par chauffage sous atmosphère oxydante (Figure I-27 a)). Dopée par des ions europium trivalent, des variations de luminescence sont observées après irradiation et ceci de manière réversible (Figure I-27 b)). Les mécanismes à l'origine de ces modifications sont provoqués par des transferts intra-moléculaires entre les ligands organiques réduits et l'ion Eu(III) excité.

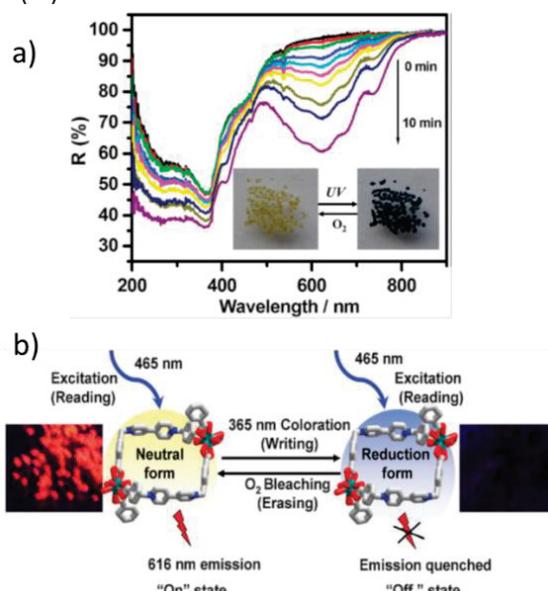


Figure I-27 : Variation des propriétés a) d'absorption et b) d'émission de matrices hybrides [71].

Quelques études de réactions rédox sous irradiation ont aussi été réalisées sur des verres dopés par des éléments luminescents [72]. Sous irradiation, des verres de silicates dopés aux ions Ce^{3+} présentent des variations de luminescence qui sont corrélées à l'oxydation des ions terres rares. Ici l'ion luminescent est utilisé comme donneur d'électron. Son oxydation permet le transfert d'un électron vers un centre coloré. Ce transfert peut se faire de deux façons en fonction de la quantité d'énergie qui lui est fournie. La première est le passage de la bande de valence à la bande de conduction. La seconde se fait par effet tunnel directement vers le centre coloré. Le mécanisme est représenté par l'équation suivante :



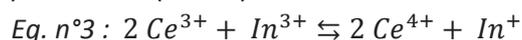
Où Imp^{n+} , $(\text{Imp}^{n+})^*$, $(\text{Imp}^{n+})^+$ correspondent respectivement au dopant à l'état fondamental, à l'état excité et à l'état ionisé. $h\nu$ est l'énergie fournie par l'irradiation et E_i^- est l'énergie fournie au centre coloré.

Ces phénomènes d'ionisation permettent de piéger des électrons au sein de la matrice vitreuse et de former des centres colorés.

Une autre étude assez proche a été menée sur des verres de borate dopés à l'indium [73]. Il y est observé des phénomènes d'oxydo-réduction réversibles de l' In^+ provoqués par irradiation gamma

ou par irradiation laser (266 nm). L'irradiation de la matrice vitreuse dopée provoquerait l'oxydation de l'indium avec un passage à l'état divalent. Cette nouvelle espèce se caractérise par une émission dans le jaune avec un maximum à 570 nm, tandis que dans cette matrice, l'émission de l'indium monovalent se situe dans le bleu à 400 nm. Après irradiation (gamma ou laser) la luminescence bleue disparaît et la luminescence caractéristique de l'indium divalent est détectée. Les auteurs annoncent une réversibilité du phénomène sous irradiation à 377 nm.

Enfin, les matrices de structure elpasolite qui feront l'objet du chapitre III de ce manuscrit présentent des propriétés optiques particulières sous irradiation UV [74][75]. Des réactions d'oxydoréduction entre les couples Ce^{3+}/Ce^{4+} et In^{3+}/In^{+} ont lieu pour des longueurs d'onde d'irradiation de 315 nm (aller) et 255 nm (retour) :



Ce phénomène est réversible par excitation successive dans les bandes d'absorption des ions Ce^{3+} et In^{+} . Les deux études réalisées se sont attachées à décrire les répartitions spectrales sans toutefois expliquer l'origine de l'oxydo-réduction proposée dans la matrice Rb_2KInF_6 .

Bilan Chapitre I

Les X-chromes et les X-chromo-luminescents sont des matériaux qui se développent de plus en plus en vue de leur utilisation en tant que matériaux sensibles pour une intégration au sein de capteurs. L'accent a été mis sur les matériaux sensibles aux variations de températures ($X = thermo$) ou d'expositions lumineuses ($X = photo$), chacune de ces familles se composant de matériaux aussi bien organique qu'inorganique. Les matériaux X-chromo-luminescents ne sont pas très répandus et sont pour la plupart de nature organique, mais ils présentent un potentiel d'applications très large, pour la traçabilité ou le stockage de données par exemple. Rappelons qu'à l'origine de la luminescence, les transitions inter-atomiques ou intra-atomiques sont soumises aux règles de sélection autorisant ou non certaines transitions. Ceci explique les différences d'intensité d'émission de plusieurs ordres de grandeur qui sont observées. Enfin, les mécanismes qui régissent les propriétés des X-chromes et X-chromo-luminescents ont été répertoriés en trois parties. Les premiers sont les mécanismes par transitions de phases. Ces phénomènes sont observés dans différents types de matrices (organiques, inorganiques) et ont pour conséquence la modification de l'environnement des cations chromophores ou luminescents. Ces changements d'environnements affectent le positionnement en énergie des niveaux électroniques et donc les énergies d'absorption et d'émission des ions colorants ou luminescents. Le même phénomène peut être observé sans transition de phases dans les matrices multisites. Cette fois ce sont les stimuli externes qui provoquent une migration des cations colorants d'un site vers un autre de la structure. Enfin, il est aussi possible de modifier les propriétés optiques d'un matériau en modifiant les degrés d'oxydation des espèces présentes au sein de la matrice.

Dans la suite de ce manuscrit, l'étude de deux matériaux sera présentée. Le chapitre II décrit les propriétés des spinelles $ZnAl_2O_4$ dopées manganèse. Dans ce cas, c'est la distribution des ions dopants dans le réseau hôte multisite qui peut être à l'origine du changement de couleur. Ces oxydes spinelles seront étudiés pour leur potentialité d'intégration dans des dispositifs de détection thermique. L'accent sera donc mis sur les études de dépendance en température des propriétés optiques. Le chapitre III porte sur les propriétés de luminescence photo-induites des composés Rb_2KInF_6 dopés par l'ion Ce^{3+} . L'origine des luminescences observées sera rediscutée et le mécanisme d'oxydo-réduction sous irradiation entre les ions cérium et les ions indium sera explicité de façon à compléter les études précédentes au sein desquelles aucune hypothèse n'avait été formulée.

Bibliographie chapitre I

- [1] J. Lin, K. Diefenbach, J.N. Cross, J-M. Babo, et T.E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.*, **52**, 13278–13281 (2013).
- [2] G. Mehlana, S.A. Bourne, G. Ramon, et L. Ohrstrom, *Cryst. Growth Des.*, **13**, 633–644 (2013).
- [3] D-G. Moon, M-G. Shim, S-H. Park, et M-H. Lee. Infrared ray transmittance controlling panels (thermochromic windows) including color modifying layers., Brevet, US 20110075243 A1 (2011).
- [4] R. Binions, P. Kiri et G. Hyett, *Adv. Mater. Lett.*, **1(2)**, 86–105 (2010).
- [5] Y. Sagara, S. Yamane, K. Tanabe et T. Kato, *Top. Curr. Chem.*, **318**, 395–406 (2012).
- [6] V. Niel, A.L. Thompson, A.E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M.C. Muñoz, et J.A. Real, *Chem. – Eur. J.*, **11(7)**, 2047–2060 (2005)
- [7] A. Vallée, C. Train, et C. Roux, *J. Chem. Educ.*, **90(8)**, 1071–1076 (2013)
- [8] M.E.A. Warwick et R. Binions, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 3275–3292 (2014).
- [9] L. Robertson. *Etude de pigments thermochromes autour du cobalt II*. Manuscrit de thèse, Université Bordeaux 1 (décembre 2010).
- [10] N.J. Turro, I. Washington, C. Brooks and K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9892 (2004).
- [11] A. Perrier, F. Maurel, et D. Jacquemin, *Acc. Chem. Res.*, **45(8)**, 1173–82 (2012).
- [12] M. Zayat, R. Pardo, et D. Levy, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 672–687(2011).
- [13] B. Van Gemert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **344**, 57–62 (2000).
- [14] R. Bouillot. *La photographie moderne*. Photo-cinéma Paul Montel (1975).
- [15] B. Valeur. *La couleur dans tous ses éclats*. Belin (2011).
- [16] G. Racah, *Phys. Rev.*, **62(9-10)**, 438–462 (1942).
- [17] B. C. Grabmaier et G. Blasse. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag (1994).
- [18] F. Wang, Z. Zhou, S. Liu, et Y. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 195105 (2012).
- [19] Y. Tanabe et S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn*, **9(5)**, 753–766 (1954).
- [20] Y. Tanabe et S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn*, **9(5)**, 766–779 (1954).
- [21] Y. Tanabe et S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn*, **11(8)**, 864–877 (1956).
- [22] H. Yamamoto, W.M. Yen, et S. Shionoya. *Phosphor Handbook second edition*. CRC Press (2007).
- [23] P. Dorenbos, *Journal of Alloys and Compounds*, **341**, 156–159 (2002). Proceedings of the 5th International Conference on Excited States of Transition Elements.
- [24] V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, et D-K. Kim, *J. Lumin.*, **128**, 394–402 (2008).
- [25] G.I. Gaididei, O.V. Gomenyuk, S.G. Nedelko, A.A. Sleptsov, N.M. Antraptseva, V.V. Boiko, et N.V. Tkachova, *Phys. Solid State*, **47**, 1544–1547 (2005).
- [26] A. Bessiere, A. Lecointre, R. A. Benhamou, E. Suard, G. Wallez, et B. Viana, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 1252–1259 (2013).
- [27] D. Zhang, W.J. Wang, Y. Liu, Q. Shi, C. Wang, et Y. Zhai, *J. Lumin.*, **132**, 1529–1531 (2012).
- [28] A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka, et E. Hanamura, *J. Lumin.*, **109**, 19–24 (2004).
- [29] C.F. Yu et P. Lin, *J. Appl. Phys.*, **79(9)**, 7191–7197 (1996).
- [30] M-T. Tsai, Y-S. Chang, I-B. Huang et B-Y. Pan, *Ceram. Inter.*, **39(4)**, 3691–3697 (2013).
- [31] A.T. Vink et A.L.N. Stevels, *J. Lumin.*, **8**, 443–451 (1974).
- [32] A. Fukuda, *Phys. Rev. B*, **3(1)**, 4161–78 (1970).
- [33] D. Klick et H.G. Drickamer, *Phys. Rev. B*, **17**, 952–63 (1978).

- [34] A. Fukuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **40**, 776–783 (1976).
- [35] A.I. Popov et I. Plavina, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **101**, 252–4 (1995).
- [36] R. Naik, S.C. Prashantha, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana, H.P. Nagaswarupa, et H.B. Premkumar, *Sens. Actuators, B*, **195**, 140–149 (2014).
- [37] M. Laroche, M. Bettinelli, S. Girard, et R. Moncorgé, *Chem. Phys. Lett.*, **311(3-4)**, 167–172 (1999).
- [38] A. Watras, R. Pazik, et P.J. Deren, *J. Lumin.*, **133**, 35–38 (2013).
- [39] K. Biswas et M-H. Du, *Energy transport and scintillation of cerium doped elpasolite Cs₂LiYCl₆ hybrid density functional calculations*. (2012).
- [40] S. Kim, G. Rooh, H.J. Kim, D.S. Kim, et S.J. Kang, *J. Cryst. Growth*, **317**, 84–86 (2011).
- [41] P.A. Rodnyi, V.B. Mikhailik, G.B. Stryganyuk, A.S. Voloshinovskii, C.W.E. van Eijk, et G.F. Zimmerer, *J. Lumin.*, **86**, 161–166 (2000).
- [42] G. Rooh, H.J. Kim, H. Park, et S. Kim, *J. Lumin.*, **146**, 404–407 (2014).
- [43] P. Dorain et S. Mroczkowski, *J. Less Common Met.*, **110**, 259 (1985).
- [44] G. Rooh, H.J. Kim, H. Park, et S. Kim, *J. Cryst. Growth*, **377**, 28–31 (2013).
- [45] B.F. Aull et H.P. Jenssen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Matter Phys.*, **34**, 6647–6655 (1986).
- [46] I. Yanase, T. Mizuno, et H. Kobayashi, *Ceram. Int.*, **39**, 2059–2064 (2013).
- [47] A-E. Thiry, M. Gaudon, C. Payen, N. Daro, J-F. Létard, S. Gorsse, P. Deniard, X. Rocquefelte, A. Demourgues, M-H. Whangbo, et S. Jobic, *Chem. Mater.*, **20(6)**, 2075–2077 (2008).
- [48] M. Gaudon, P. Deniard, A. Demourgues, A-E. Thiry, C. Carbonera, A. LeNestour, A. Largeteau, J-F. Létard, et S. Jobic, *Adv. Mater.*, **19(21)**, 3517–3519 (2007).
- [49] M. Gaudon, C. Carbonera, A.E. Thiry, A. Demourgues, P. Deniard, C. Payen, J-F. Létard, et S. Jobic, *Inorg. Chem.*, **46(24)**, 10200–10207 (2007).
- [50] X-Y. Peng, B. Wang, J. Teng, J.B. Kana, et X. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **114**, 163103/1-9, (2013).
- [51] R. Minch, K.R. Moonosawmy, C-H. Solterbeck, et M. Es-Souni, *Thin Solid Films*, **556**, 277–284 (2014).
- [52] L. Dai, S. Chen, J. Liu, Y. Gao, J. Zhou, Z. Chen, C. Cao, H. Luo, et M. Kanehira, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15(28)**, 11723–11729 (2013).
- [53] M. Li, D-B. Li, J. Pan, J-C. Lin, et G-H. Li, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **(7)**, 1207–1212 (2013).
- [54] C. Batista, R.M. Ribeiro, et V. Teixeira, *Nanoscale Res. Lett.*, **6(1)**, X1–7, (2011).
- [55] A. Donval, N. Gross, E. Partouche, D. Nevo, et M. Oron. Responsivity enhancement of solar light compositions and devices for thermochromic windows., Brevet, US 2013/0342888 A1 (2013).
- [56] M.R. Bond, A. Kelley, et A. Talley, *Abstracts of Papers, 245th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans, LA, United States, April 7-11, 2013*, pages INOR–1081 (2013).
- [57] A. Le Nestour. *Corrélation structure-propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite*. Manuscrit de Thèse, Université Bordeaux 1 (avril 2006).
- [58] M. Gaudon, A. Apeceixborde, M. Menetrier, A. Le Nestour, et A. Demourgues, *Inorg. Chem.*, **48**, 9085–9091 (2009).
- [59] N. Kashii, H. Maekawa, et Y. Hinatsu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1844–1848 (1999).
- [60] M-T. Tsai, Y-S. Chang, I-B. Huang, et B-Y. Pan, *Ceram. Int.*, **39**, 3691–3697 (2013).
- [61] N. Mironova, V. Skvortsova, A. Smirnovs, et L. Cugunov, *Opt. Mater.*, **6**, 225–232 (1996).
- [62] A. Rabhiou, A. Kempf, et A. Heyes, *Sens. Actuators, B*, **177**, 124–130 (2013).
- [63] M. Xie, Y. Huang, Y. Tao, H. Liang, et Q. Su, *J. Electrochem. Soc.*, **157(11)**, J401–J404 (2010).

- [64] B. Dawson et A.L. Diaz, Crystal chemistry, defect chemistry, and degradation processes in $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, Number 1, pages 509–512 (2005)
- [65] N. Yokosawa, G. Sato, et E. Nakazawa, *J. Electrochem. Soc.*, **150(9)**, H197–H200 (2003).
- [66] G. Bizarri et B. Moine, *J. Lumin.*, **115(1-2)**, 53–61 (2005).
- [67] Y. Ouerdane, S. Girard, B. Tortech, T. Robin, C. Marcandella, A. Boukenter, B. Cadier, J-P. Meunier, et P. Crochet, *Vulnerability of rare-earth-doped fibers for space missions: Origins of radiation-induced attenuation*, volume **7316** (2009).
- [68] J.K. Bristow, S.C. Parker, C. Catlow, A. Richard, M.S. Woodley, et A. Walsh, *Chem. Commun.*, **49**, 5259–5261 (2013).
- [69] S. Achiwawanich, B.D. James, et J. Liesegang, *Appl. Surf. Sci.*, **253(16)**, 6883–6891 (2007).
- [70] H. Liu, P. Xi, G. Xie, F. Chen, Z. Li, D. Bai, et Z. Zeng, *JBIC, J. Biol. Inorg. Chem.*, **16**, 1135–1140 (2011).
- [71] J-K. Sun, L-X. Cai, Y-J. Chen, Z-H. Li, et J. Zhang, *Chem. Commun.*, **47**, 6870–6872 (2011).
- [72] V.I. Arbutov et M.N. Tolstoi, *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 258–265 (1990).
- [73] O.V. Kopyshinsky, B.A. Okhrimenko, S.E. Zelensky, B.A. Danilchenko, et O.P. Shakhov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 3919–3929 (2003).
- [74] M.A. Buñuel, B. Moine, B. Jacquier, A. Garcia, et J-P. Chaminade, *J. Appl. Phys.*, **86**, 5045–5053 (1999).
- [75] J-P. Chaminade, A. Garcia, T. Gaewdang, M. Pouchard, J. Grannec, et B. Jacquier, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **135**, 137–141 (1995).

Chapitre II

Spinelle : Thermo-chromo-luminescents de type oxydes – Spinelles

Chapitre II

Spinnelle : Thermo-chromo-luminescents de type oxydes – Spinnelles

Introduction

Ce chapitre traite des propriétés de thermo-chromo-luminescence de matrices multisites de type spinelle. Deux séries de matrices ont été étudiées autour des compositions $ZnAl_2O_4$ et $MgAl_2O_4$. La présence dans la structure de deux sites de coordinence différente offre la possibilité de modifier les couleurs d'émission de matrices dopées par des ions luminescents. L'étude structurale, donnant accès à la répartition des cations dans la structure, sera une étape essentielle dans la compréhension des variations de propriétés optiques des matériaux étudiés. L'analyse en luminescence de la matrice non dopée $ZnAl_2O_4$ en fonction de sa température de traitement sera tout d'abord présentée. La modulation des propriétés de thermo-chromo-luminescence obtenue pour les compositions dopées par l'ion Mn^{2+} sera détaillée en fin de chapitre.

II.1 Synthèses mises en œuvre : Pechini, Co-précipitation

De nombreuses voies de synthèse permettent l'obtention de matériaux de structure cristalline de type spinelle, la voie solide étant la plus classique. Cependant cette dernière ne permet pas des synthèses à températures modérées. Or, dans le but d'obtenir des matériaux ayant des propriétés de détection thermique, il est nécessaire d'avoir une gamme de travail étendue, c'est-à-dire, une gamme de températures pour laquelle des variations irréversibles importantes des propriétés optiques de ces composés peuvent être observées. Les voies en solution ont donc été privilégiées. Il en existe deux grandes familles :

- les voies pour lesquelles la formation de chaînes carbonées intervient,
- les voies pour lesquelles un processus de précipitation a lieu.

Les synthèses de type sol-gel, Pechini ou encore par combustion font partie de la première catégorie [1][2][3][4]. Ces synthèses passent par une étape au cours de laquelle un gel (gel solide, qui possède une viscosité infinie, de par l'emprisonnement du solvant par la constitution d'un réseau réticulé) ou un « miel » (sol, très concentré en chaîne carbonées et donc très visqueux) est obtenu. Dans les deux cas, ces chaînes permettent la formation d'un (pseudo)squelette auquel viennent se lier les cations métalliques. Ce réseau polymère apparaît au cours d'un chauffage, d'un refroidissement, de l'introduction d'un agent catalytique, et permet de conserver l'homogénéité du mélange des cations métalliques, qui était acquise en solution grâce à la diffusion des ions (diffusion de Fick¹).

Les synthèses hydrothermales, de complexation et de coprécipitation ou co-précipitation font partie de la seconde catégorie de voie en solution [2][5][6][7][8]. Ici la synthèse se fait par germination et croissance dans un liquide d'un précurseur du solide final désiré. La formation de ce sel en solution se fait en plusieurs étapes, la génération d'un précurseur de charge nulle, la naissance

¹ Le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration : $\vec{j}_A = -D_{AB} \overrightarrow{\text{grad}} C$ avec \vec{j}_A le vecteur densité de courant des particules A, D_{AB} le coefficient de diffusion de A dans un milieu B, et C la concentration en espèce A.

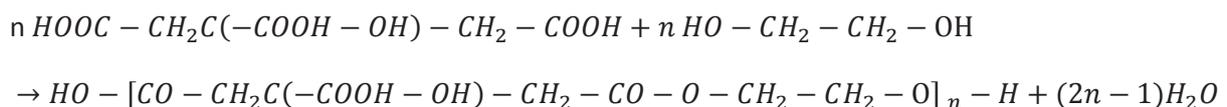
de germes ou de nucléi, leur croissance et enfin le vieillissement des particules en suspension. Dès germination, il existe une compétition entre le précurseur solide formé, de nouvelles germinations, la croissance des germes voire le mûrissement des particules. La succession des phases de germination et de croissance dépend de la concentration cationique et du mode d'introduction des éléments. Aussi pour favoriser l'obtention d'une distribution homogène en taille de particules, il est préférable de contrôler les phases de nucléation et de croissance. Enfin, le vieillissement est une étape déterminante, car d'importantes modifications morphologiques peuvent encore avoir lieu. Le mûrissement d'Ostwald engendre une augmentation de taille des particules, des phénomènes d'agglomérations étant aussi à considérer. Des possibles changements de structure du sel précurseur précipité, par exemple associés à des variations de morphologies, peuvent aussi avoir lieu pendant l'étape de mûrissement [9].

Les premières tentatives ont consisté à synthétiser les matrices de structure cristalline de type spinelle, de formule $ZnAl_2O_4$, par des voies de synthèse diverses. Cinq voies de synthèse ont été mises en œuvre : voie solide, hydrolyse forcée, coprécipitation de tartrate, voie Pechini et coprécipitation de sels hydroxydes à pH basique ; cependant, seules celles apportant des résultats probants seront ici détaillées : la synthèse par voie Pechini, et la co-précipitation des hydroxydes de zinc et aluminium comme précurseurs au composé de type $ZnAl_2O_4$.

II.1.1 Synthèse Pechini

Le procédé Pechini [10] est une synthèse de type sol-gel lors de laquelle l'homogénéité du mélange cationique est conservée par la formation de chaînes carbonées étendues, chélatant les différents cations en solution. Sa mise en œuvre est simple. Une solution aqueuse acidifiée (HCl 37%), dans laquelle les sels métalliques de nitrate de zinc hexahydrate [pureté : 99,998% (ou nitrate de magnésium hexahydrate 99,999%)], nitrate d'aluminium nonahydrate (99,999%), nitrate de manganèse hydrate (99,999%) ont été dissous, est préparée et additionnée à une solution aqueuse d'acide citrique et d'éthylène glycol, dans les proportions molaires stœchiométriques suivantes 1 : 4 : 4 respectivement pour les concentrations de cations métalliques : d'acide citrique : d'éthylène glycol. Ces solutions sont préparées et analysées par ICP (cf. Annexe 1) afin de déterminer notamment de manière précise la concentration en ions manganèse (le nitrate de manganèse étant partiellement hygroscopique). Puis la quantité adéquate est ajoutée au mélange. Le principe de synthèse est résumé en Figure II-1.

Le mélange est chauffé jusqu'à évaporation complète du solvant et formation des chaînes carbonées par polyesterification (Figure II-2). La réaction d'estérification entre n molécules d'éthylène glycol et n molécules d'acide citrique est :



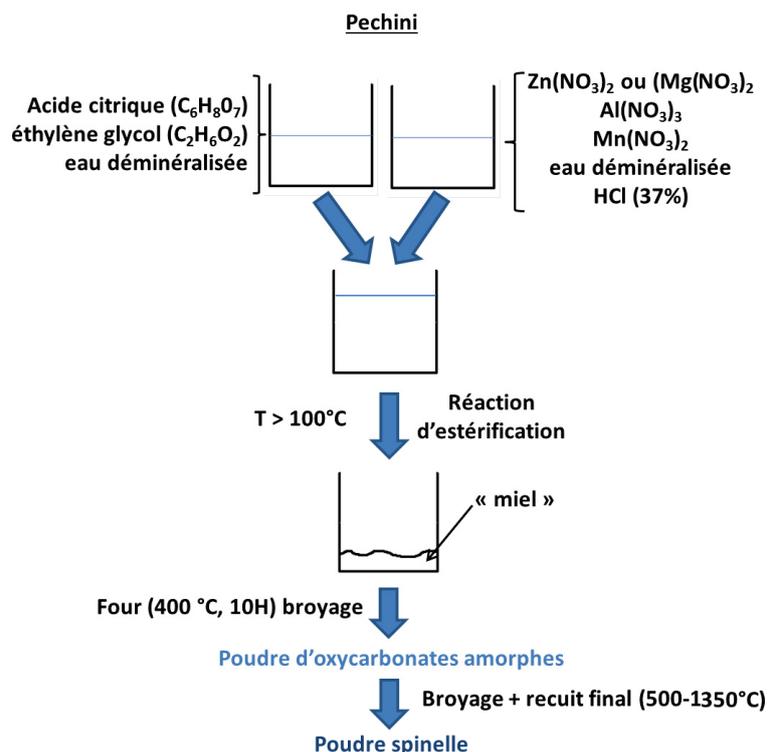


Figure II-1 : Schématisation du procédé de synthèse Pechini

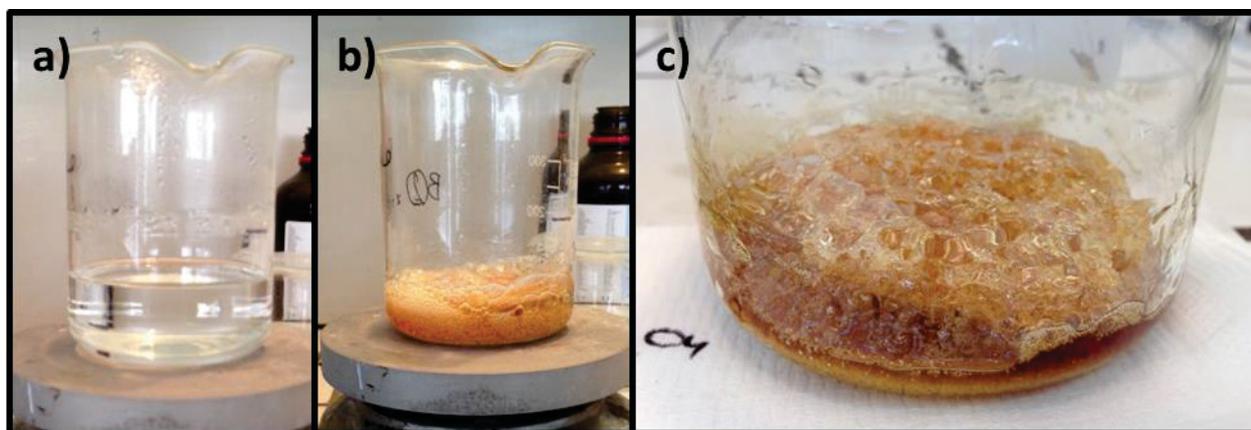


Figure II-2 : Évolution du mélange réactionnel au cours de la phase d'élimination du solvant sur plaque chauffante pour un avancement de réaction croissant de a) à c).

Après évaporation poussée du solvant sur plaque chauffante, une résine brune est obtenue et traitée à 400°C pendant 5 heures sous air, cette étape permettant l'élimination de la plus grande part des groupements carbonés. L'échantillon obtenu est broyé au mortier. La poudre amorphe brune (oxycarbonate) obtenue est ensuite traitée thermiquement sous air entre 500°C et 1350°C. Puis pour tous les échantillons préparés, un traitement thermique réducteur (TTAR) à 500°C est réalisé pendant 1h sous argon/hydrogène 10%, pour favoriser la réduction des ions manganèse au degré d'oxydation +II. Des échantillons pulvérulents d'une couleur beige sont alors obtenus.

II.1.2 Synthèse par co-précipitation

Seuls les composés ZnAl_2O_4 dopés au manganèse ont été synthétisés par co-précipitation. Cette synthèse permet la précipitation simultanée de particules d'hydroxydes métalliques de tailles nanométriques. Une homogénéité cationique est aussi conservée à l'échelle des germes amorphes nanométriques. Cette précipitation est amorcée en ajustant le pH de la solution par ajout d'ammoniac dans la solution cationique de départ ($\text{pH}_{\text{initial}} = 3$). Pour déterminer le pH de précipitation le plus adéquat, les diagrammes potentiel-pH des espèces métalliques en présence doivent être comparés (Figure II-3). Afin de précipiter simultanément des hydroxydes de zinc, de manganèse et d'aluminium, la zone de pH idéale semble se situer entre 6 et 10. Ces valeurs de pH correspondent au début de la précipitation des hydroxydes de zinc et à leur redissolution, de même l'hydroxyde d'aluminium précipite sur cette gamme de pH. Notons, que le manganèse (ion dopant) n'induit pas *a priori* de véritable réduction de cette fenêtre de co-précipitation, puisqu'il précipite sous forme d'hydroxydes $\text{Mn}(\text{OH})_3$ ou $\text{Mn}(\text{OH})_2$ suivant le potentiel de la solution, pour des pH supérieurs à 7 et inférieurs à 13. Des analyses complémentaires ont permis par la suite une détermination plus précise du pH optimal de co-précipitation des espèces métalliques. Six synthèses ont été réalisées à des pH différents allant de 6,5 à 11. Pour chaque synthèse les précipités ont été récupérés, puis redissous en solution de pH acide afin de réaliser des analyses par ICP. Les résultats de concentrations massiques obtenus sur les solutions de titrage ainsi préparées permettent la détermination de la concentration en zinc et en aluminium présents dans les précipités. La Figure II-4 a) représente le rapport entre les concentrations expérimentales et théoriques (concentrations initialement introduites) en fonction du pH, pour le zinc et l'aluminium. Le pH optimal est obtenu lorsque le ratio Al/Zn est le plus proche possible de 2, le composé cible de la synthèse étant ZnAl_2O_4 . Les précipités préparés à un pH inférieur à 8 sont déficitaires en zinc (cercles rouge). Pour des pH supérieurs à 10, la précipitation est incomplète à la fois pour le zinc et l'aluminium. La gamme de pH idéale semble donc réduite pour une valeur de pH comprise entre 8 et 9.

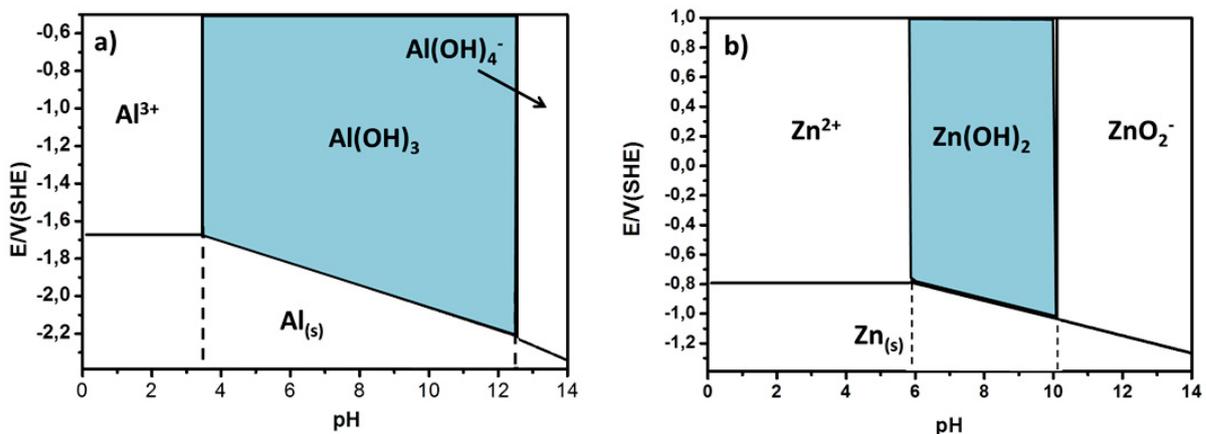


Figure II-3 : Diagrammes de Pourbaix établis pour des concentrations en ions métalliques de $0,25\text{mol.L}^{-1}$ pour l'aluminium (a) et $0,1\text{mol.L}^{-1}$ pour le zinc (b) qui sont les concentrations typiques des ions en solution lors des synthèses.

De plus la Figure II-4 b) montre l'évolution du ratio entre la concentration en aluminium et la concentration en zinc dans les précipités. Le ratio théorique est indiqué par la ligne rouge en

pointillée et est égal à 2 pour la matrice $ZnAl_2O_4$. Le ratio expérimental obtenu pour un pH de synthèse de 8,5 est bien égal à 2, la valeur cible. Ce sera le pH de synthèse retenu par la suite.

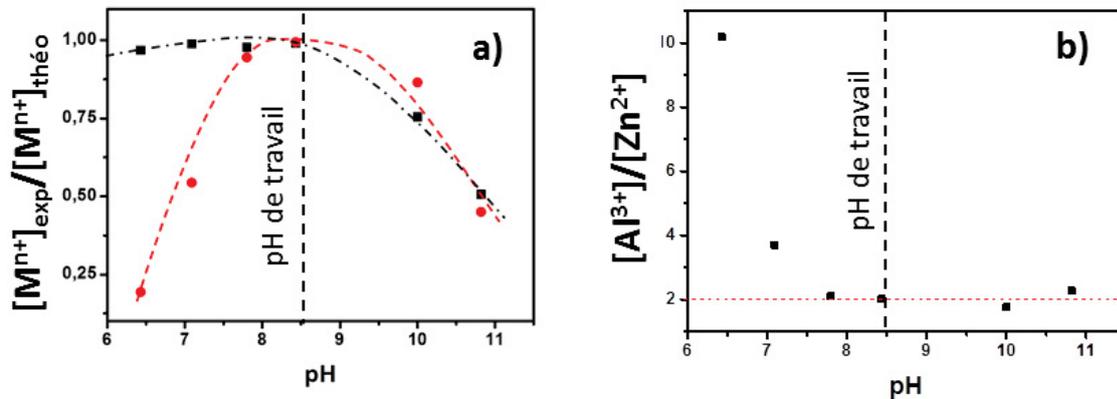


Figure II-4 : Optimisation du protocole de co-précipitation. a) ratio $[M^{n+}]_{précipité}/[M^{n+}]_{introduit}$ en fonction du pH (carré noir : Al^{3+} , cercle rouge : Zn^{2+}) et b) ratio $[Al^{3+}]/[Zn^{2+}]$, pour les précipités issus de la co-précipitation.

Le pH de synthèse choisi est dans le domaine de précipitation de l'ion dopant.

Les synthèses par co-précipitation ont été réalisées comme suit (Figure II-5).

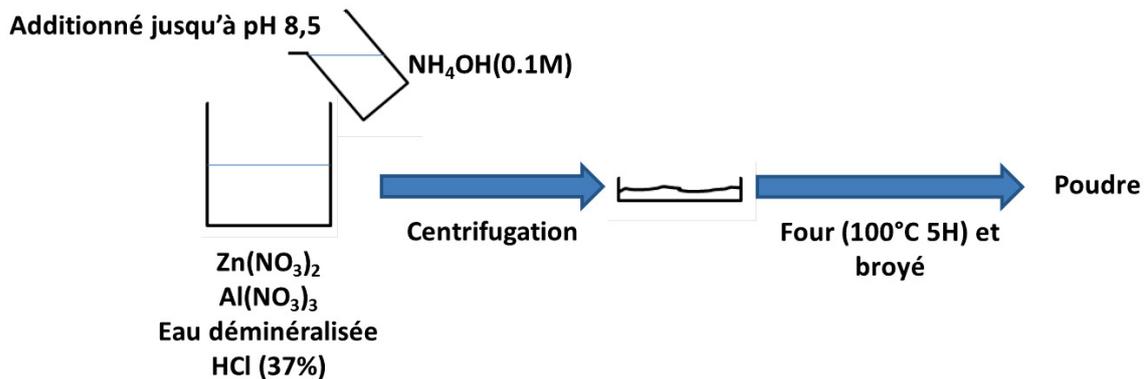


Figure II-5 : Schéma de synthèse par co-précipitation.

Une solution aqueuse acidifiée (HCl 37%) dans laquelle les nitrates métalliques ont été dissous a été préparée. Le pH est augmenté à l'aide d'une solution d'ammoniaque diluée jusqu'à atteindre une valeur de 8,5. Le précipité blanc formé est alors récupéré par centrifugation à 4000 rpm pendant 10 min. Un lavage à l'eau est effectué puis le mélange est de nouveau centrifugé de façon à récupérer le précipité. Ce dernier est ensuite séché à l'étuve (100°C, 5H). Puis le résidu est broyé. Une poudre de couleur jaune est alors obtenue. Les composés subissent alors le même traitement thermique que les poudres obtenues par la voie Pechini, soit entre 500°C et 1350°C sous air, suivi d'un traitement réducteur à 500°C sous argon/ hydrogène 10%.

II.2 Généralités sur les phases spinelles

Ces deux voies de synthèses permettent l'obtention des phases spinelles pour des gammes de températures différentes. L'étude de l'impact de la température de synthèse sur des paramètres tels que la taille des cristallites ou le taux d'inversion seront présentés par la suite.

II.2.1 Description de la structure cristalline

Les composés de structure cristalline de type spinelle ont pour formule générale AB_2O_4 . Les cations A et B peuvent présenter différents degrés d'oxydation. Ainsi, pour préserver l'électronéutralité de la composition, trois familles de phases spinelles sont distinguées (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Dénomination et caractéristiques des familles de spinelles.

Nom de la famille	Degré d'oxydation cation A	Degré d'oxydation cation B
2/3	2+	3+
4/2	4+	2+
6/1	6+	1+

Les matériaux étudiés ici appartiennent à la première famille, les cations A seront divalents et les cations B trivalents.

La structure cristalline de type spinelle adopte le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Chaque maille élémentaire de paramètre a proche de 8 \AA est composée de huit motifs unitaires AB_2O_4 . Les oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées non compact de paramètre $a/2$ et les cations s'insèrent dans les sites interstitiels.

La maille élémentaire contient 32 ions O^{2-} , formant 64 sites tétraédriques (Td) et 32 sites octaédriques (l'abréviation Oh est ici utilisée, sachant que dans les spinelles, les sites octaédriques sont déformés et de groupe ponctuel « D_{3d} ») (Figure II-6).

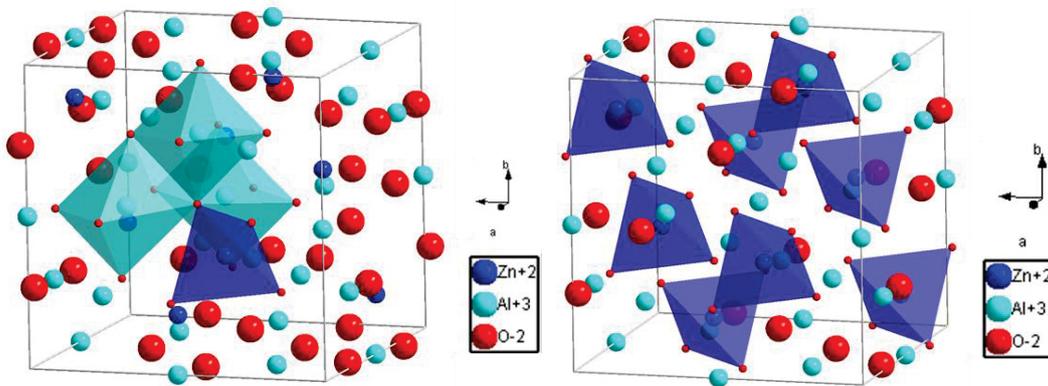


Figure II-6 : Structure cristalline de type spinelle. Composé : $ZnAl_2O_4$, en turquoise octaèdre AlO_6 , bleu foncé tétraèdre ZnO_4 .

Dans la structure AB_2O_4 , seuls 8 sites Td et 16 sites Oh sont occupés. La particularité de ces matrices vient du fait que la distribution des cations dans les deux sites de la structure peut changer en fonction de différents paramètres (voie de synthèse, température, composition chimique...). La migration cationique entre les deux sites est représentée par le taux d'inversion δ . Il représente la proportion de cation A en site de coordinence 6. La formule $(A_{1-\delta}B_\delta)[B_{2-\delta}A_\delta]O_4$ permet de représenter l'ensemble des possibilités d'inversion. Par la suite et par convention les parenthèses regroupent les cations en sites de coordinence 4 et les crochets ceux de coordinence 6.

Pour un spinelle direct ($\delta = 0$), les sites Td sont occupés par les cations A et les sites Oh par les cations B. Les coordonnées des différentes positions de Wyckoff sont, pour le site Td : $8a (1/8, 1/8, 1/8)$, pour le site Oh : $16d (1/2, 1/2, 1/2)$ et pour l'anion O^{2-} : $32e (u, u, u)$. Pour un arrangement cubique faces centrées non déformé, et en prenant pour origine la position de Wyckoff

(-3m), la coordonnée u descriptive de la position des anions oxygènes prend la valeur de 0,25 [3]. Cette description convient pour les structures dites « normales » ou « directes », mais une structure « inverse » peut aussi être observée. Elle correspond à l'occupation totale des sites tétraédriques par les cations B.

Pour une inversion totale ($\delta = 1$), la formule suivante est utilisée : $(B)[AB]O_4$ et le spinnelle est dit « inverse ». Mais, des structures intermédiaires peuvent être obtenues lorsque l'occupation par les cations B des sites Td est partielle, δ est alors compris entre les valeurs 0 et 1. Le taux d'inversion peut être discuté à partir de différents facteurs comme le rayon cationique, la charge, le champ cristallin, ou encore la température [3].

II.2.2 Facteurs influençant la distribution cationique

L'étude du taux d'inversion dans les spinnelles a déjà fait l'objet de nombreux articles. Différents paramètres influencent ce taux d'inversion : les rayons des cations [11], leur charge [11], la distribution électronique de leur couche de valence [11], ou encore leur électronégativité [11]. Il est clair que tous ces paramètres sont fortement corrélés. Aucune étude n'a encore abouti à une interprétation universelle et claire de la nature majoritairement inverse ou directe des différents oxydes spinnelles. C'est pourquoi, nous proposons ici notre propre vision de ce qui fait que, selon sa composition, un oxyde spinnelle cristallise en réseau inverse ou direct.

L'étude des facteurs influençant l'inversion des cations A et B, c'est-à-dire la présence des cations A dans les sites de coordinence 6 et des cations B dans ceux de coordinence 4, s'est appuyée, comme point de départ, sur le graphique proposé dans la littérature [11], reporté en Figure II-7. Ce graphique présente le caractère « plutôt » direct ou « plutôt » inverse (des taux d'inversion intermédiaires pouvant exister pour certaines compositions) de cristaux spinnelles de différentes compositions en fonction du rayon des éléments en sites A et B.

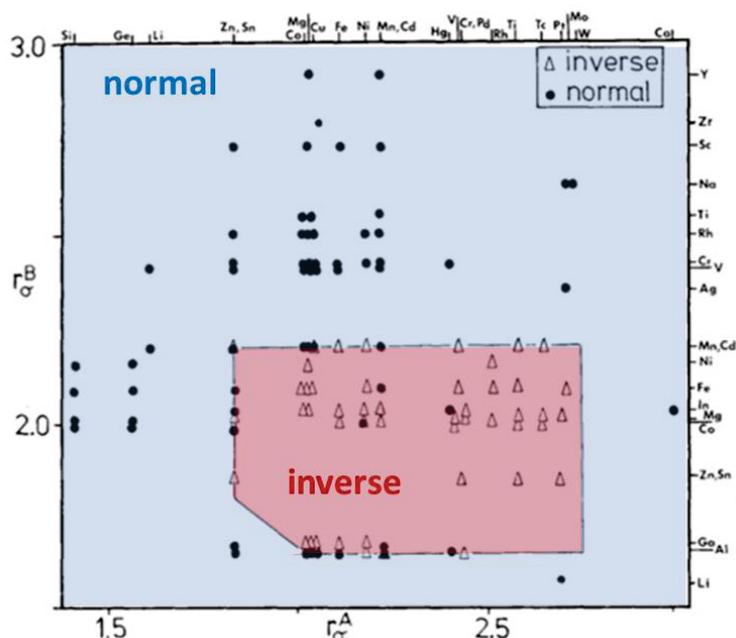


Figure II-7 : Répartition des structures inverse et directe des composés de structure cristalline de type spinnelle AB_2X_4 ($X = O, S, Se, \text{ ou } Te$) en fonction des rayons des atomes en position A et B [11].

Ce graphique utilise comme données les rayons orbitaux (somme des rayons des orbitales « pseudo-potentiel orbital radii » s et p pour les cations A et B). Deux zones relativement bien discriminées entre spinelles directs et inverses apparaissent. La problématique de cette représentation est que la zone des spinelles inverses (rouge) est au centre du graphique, c'est-à-dire bordée de toutes parts de spinelles directs. Aucune explication théorique à un tel résultat n'est jointe à l'étude.

Dans notre volonté de mieux pouvoir prévoir *a priori* la forme (directe ou inverse) adoptée par les matrices spinelles ternaires selon le couple cationique d'élément utilisé, deux séries de facteurs ont été distinguées : les facteurs moteurs et les facteurs résistants à l'inversion.

Le premier élément est un facteur moteur à l'inversion (δ croissant), c'est-à-dire que celui-ci va favoriser le passage des cations A en site 6 et celui des cations B en site 4. Le paramètre ici choisi pour quantifier ce facteur est la coordinence idéale des cations, tabulée à partir d'un grand nombre de structures, pour toute une série d'ions, par I.D. Brown [12]. Cette coordinence idéale est ci-après notée i.c.n. (ideal coordination number). Plus ce chiffre sera proche de 6 plus le cation considéré aura une préférence pour un environnement octaédrique. Ainsi, si le rapport entre l'i.c.n. de l'élément B et celui de l'élément A est supérieur à l'unité, le moteur à l'inversion pourra être considéré comme nul : c'est l'élément B qui présente la coordinence idéale la plus élevée et sa tendance est donc de rester en site octaédrique. En revanche, si ce même rapport est inférieur à l'unité, la formation d'un réseau inverse sera alors favorisée. Notons que l'utilisation de la coordinence idéale revient à s'appuyer sur une notion empirique, mais qui trouve ici une grande utilité. En effet, cette notion permet d'intégrer des facteurs comme l'électronégativité, la taille ou encore la distribution électronique de la couche de valence, qui ont tous une influence sur le choix de coordination d'un cation quelconque.

Le second facteur considéré est un facteur de résistance à l'inversion (δ décroissant). Il nous est apparu très vite que, si selon le premier facteur présenté, certains spinelles auraient dû être « inverses », ceux-ci demeuraient en fait « directs ». L'idée qui a alors émergée est que l'inversion devait provoquer des contraintes structurales n'existant pas dans les spinelles directs. Deux types de contraintes peuvent alors être distingués : des contraintes de distribution de charges (valence de liaison) et des contraintes stériques dues principalement au panachage de deux cations de tailles différentes au sein du sous-réseau cationique constitué des octaèdres (ce sous réseau est relativement dense et contraint, les octaèdres s'enchaînant à leurs vis-à-vis par des arêtes communes).

Pour mieux appréhender les contraintes de charge, il faut considérer ce qui suit. Lorsqu'il y a inversion des cations entre les sites tétraédriques et les sites octaédriques, l'environnement des anions oxygène va être modifié. Dans la structure cristalline de type spinelle, l'oxygène est dans un site tétraédrique. Lorsque le taux d'inversion du cristal est nul, l'anion est entouré par un cation A en site tétraédrique et trois cations B en site octaédrique. Lorsqu'il y a inversion de sites entre les cations A et les cations B, deux environnements distincts et « en résonance » pour l'oxygène doivent être considérés afin de respecter la stœchiométrie du cristal (les oxygènes correspondants sont notés ici O_1 et O_2). Des schémas récapitulant la configuration spatiale ainsi que la distribution des valences de liaison (charge échangée sur chaque liaison entre le cation et l'anion, dans une approximation purement ionique) autour des anions de spinelles de type 2/3, 4/2 ou 6/1 sont reportés dans les trois

figures suivantes (Figure II-8 Figure II-9 Figure II-10). Rappelons que la formule de Brown et Altermatt met en relation la valence de liaison et la valeur de leur distance.

$$V_i = \sum_j^i \exp\left(\frac{r'_0 - r_{ij}}{B}\right)$$

où V_i est la valence calculée du cation i , r'_0 et B sont des paramètres déterminés empiriquement, et r_{ij} est la distance entre les ions i et j .

Il est alors possible de calculer les valeurs théoriques des distances de liaison en fonction des couples cationiques.

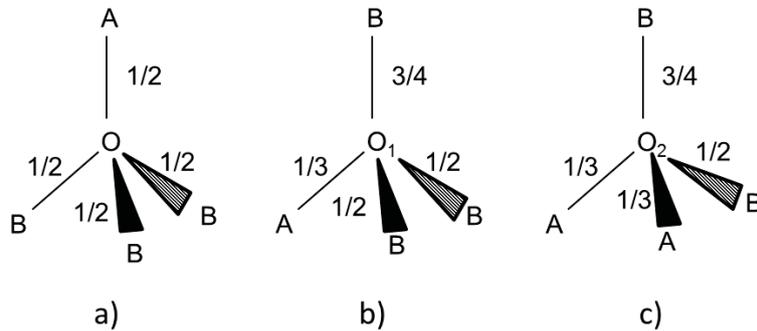


Figure II-8 : Schémas de configuration d'ionité des liaisons pour le couple cation 2/3. a) configuration pour une structure directe, b) et c) pour une structure inverse.

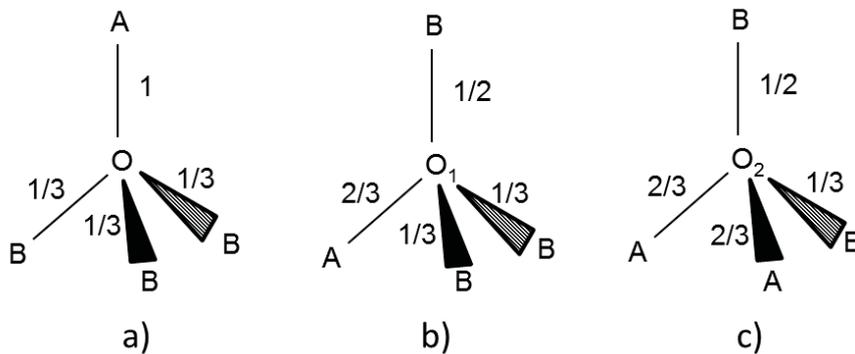


Figure II-9 : Schémas de configuration d'ionité des liaisons pour le couple cation 4/2. a) configuration pour une structure directe, b) et c) pour une structure inverse.

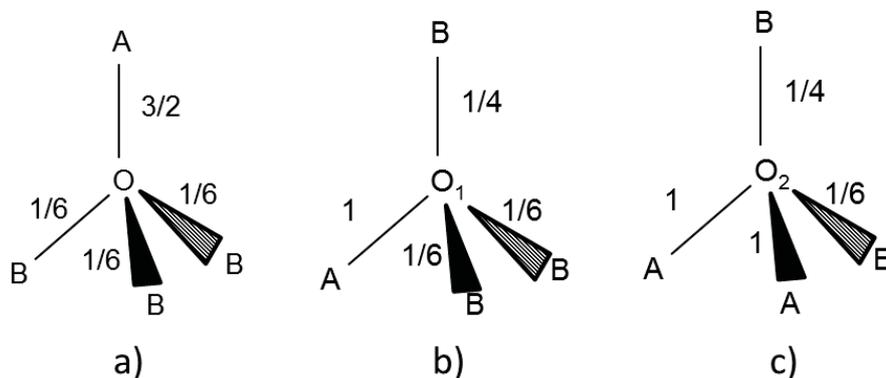


Figure II-10 : Schémas de configuration d'ionité des liaisons pour le couple cation 6/1. a) configuration pour une structure directe, b) et c) pour une structure inverse.

Dans une approche simple « de Pauling » les valences de liaison reportées sont toutes calculées comme celles qui satisfont la valence totale des cations A et B. Ainsi, par exemple, la valence d'une liaison A-O pour un site A (tétraèdre) occupé par un ion de charge +1, est de $\frac{1}{4}$, etc... La comparaison de ces schémas montre que quel que soit le type de spinelle, en configuration inverse, les atomes d'oxygène présentent des défauts ou des excès de charges échangées. Par exemple, pour les spinelles inverses de type 2/3, la valence de l'oxygène O_1 est de $\frac{25}{12}$ et donc un degré d'oxydation $DO = 2,08$, la valence de l'oxygène O_2 est $\frac{23}{12}$ et de $DO = 1,92$, soit respectivement des excès et défauts de valence de $\frac{1}{12}$. Seule la prise en considération simultanée des deux configurations existantes « en résonance » satisfait la valence totale de l'oxygène. La conséquence de ce phénomène est d'engendrer des elongations (ou contractions) des liaisons entre l'atome d'oxygène et ses premiers voisins, devant aussi être en résonance les unes aux autres. L'inversion crée donc des contraintes stériques additionnelles. Il est donc raisonnable de penser que ces contraintes sont croissantes lorsque les défauts/excès de charge croissent, c'est-à-dire lorsqu'on passe des types 2/3 aux types 4/2 puis 6/1.

Le deuxième type de contraintes provoquant une résistance à l'inversion est la différence de rayons entre les cations « panachés » en site octaédrique. Ainsi, ce facteur de résistance peut être défini comme proportionnel à l'écart type des distances des liaisons A-O et B-O dans un site de coordinence 6, la formule utilisée est la suivante :

$$E = \left| \frac{d_{B-O} - d_{A-O}}{d_{B-O} + d_{A-O}} \times 2 \right|$$

Notons que les distances d_{B-O} correspondent aux distances cation-oxygène en site de coordinence 6 et d_{A-O} à celle des cations en site de coordinence 4. Elles ont été établies en utilisant pour base de données celle établie par Brown et Altermatt [13].

Le graphique reporté en Figure II-11 représente l'occurrence d'un réseau spinelle direct ou inverse en fonction de ce dernier facteur de résistance (en ordonnée) et du facteur moteur à l'inversion préalablement défini (en abscisse), et cela pour les différents types de couples cationiques (tel que récapitulé dans le tableau en Annexe 2).

La séparation entre les structures directes et inverses se fait suivant un axe oblique descendant, démontrant bien le caractère effectivement résistant et moteur des paramètres d'ordonnée et d'abscisse choisis. La discrimination entre spinelle direct et inverse n'est pas encore totale mais tout de même évidente. Seuls les titanates appartenant à la famille 4/2 et présentant une structure inverse se placent dans la zone des spinelles de structure directe.

La prédiction de la configuration structurale en fonction de la composition est donc possible. Ces indications permettent de faciliter le choix de la matrice hôte pour l'obtention de matériaux thermo-chromo-luminescents. En effet, la matrice doit présenter un taux d'inversion non-nul pour espérer voir des phénomènes de migration cationique sous l'effet de la température. Deux choix sont possibles, soit partir d'une matrice plutôt inverse ou d'une matrice plutôt directe. Dans les deux cas, il est ici surtout nécessaire que la matrice présente une souplesse dans l'occupation des sites cationiques. La migration des cations de leur site d'origine vers l'autre site de la structure doit être possible avec la température de synthèse, par exemple. Des travaux antérieurs ont reporté que la matrice $ZnAl_2O_4$ « plutôt » directe présentait des taux d'inversion pouvant être significatifs [14][15][16], et surtout variables selon les conditions de synthèse [17][18].

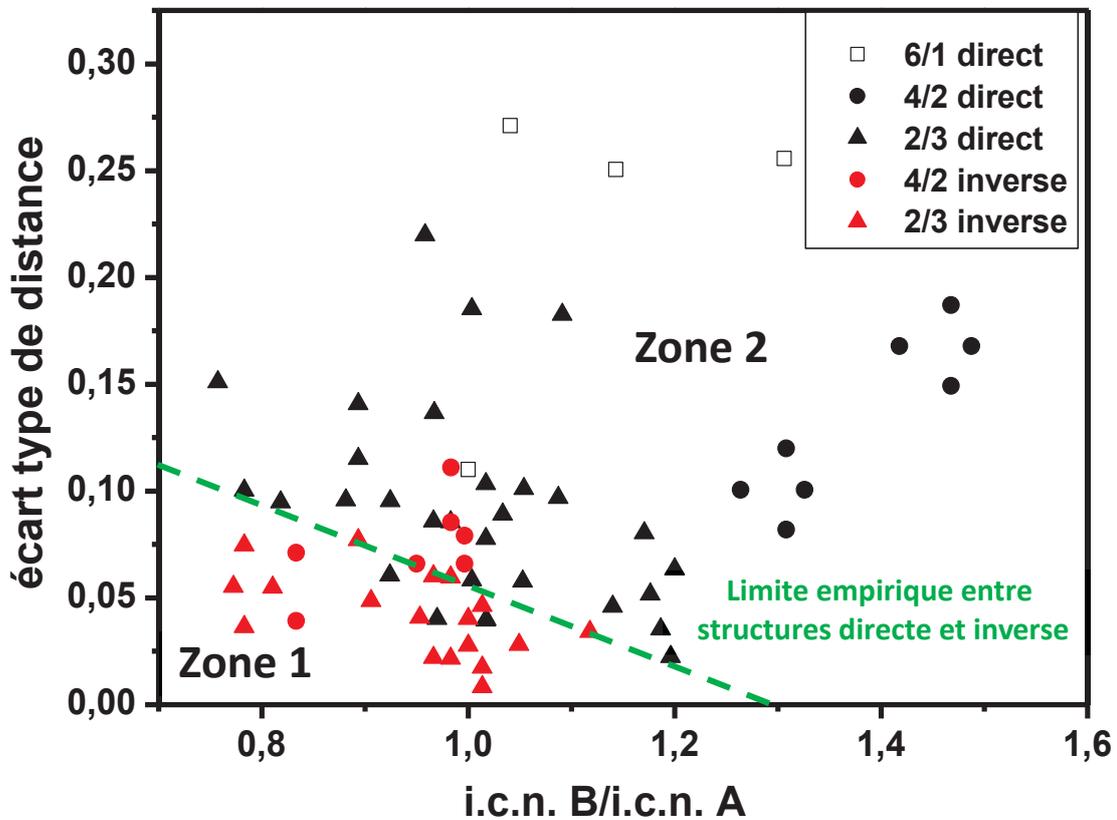


Figure II-11 : Représentation graphique de l'occurrence d'un réseau direct ou inverse en fonction des facteurs moteur et de résistance à l'inversion définis pour différents spinelles (□ : 6/1 et ● : 4/2 ; ▲ : 2/3).

Notre idée, afin d'obtenir un matériau sensible aux variations thermiques est d'élaborer un composé spinelle blanc, c'est-à-dire ne présentant ni absorption ni émission sur la plage 300 nm-1 μ m et de le doper par un ion luminescent dont la distribution entre les sites tétraédriques et octaédriques est susceptible de varier avec la température de recuit. Le choix de la matrice hôte s'est donc porté sur la composition ZnAl₂O₄. La littérature donne des taux d'inversion allant jusqu'à 5% [14][15][16], ce qui laisse l'espoir de voir varier la répartition cationique en fonction de facteur comme la température ou la taille des cristallites. Le choix de l'ion dopant luminescent est primordial pour le contrôle des propriétés optiques attendues. Le choix du manganèse divalent a été motivé par le fait que l'ion Mn²⁺ présente une luminescence très différente en champ cristallin octaédrique et tétraédrique. De plus, le composé spinelle de formule MnAl₂O₄ existe. Ce composé est un spinelle direct avec cependant des taux d'inversion allant jusqu'à 10% [19][20]. La possibilité de migration des ions Mn²⁺ dans les sites de la structure spinelle permet d'envisager des variations de longueurs d'onde d'émission avec la température de traitement thermique.

II.3 Étude du matériau ZnAl₂O₄ : Mn

La première étude a consisté à comparer les deux voies de synthèse présélectionnées, à savoir une voie de co-précipitation d'hydroxydes et la voie sol-gel Pechni. Ces deux voies de chimie douce permettent l'obtention d'oxydes mixtes à relativement basse température comme ceci est présenté dans de nombreux travaux de la littérature [2][5][17]. Afin de sélectionner la voie de synthèse la plus prometteuse et de nous tenir, pour des études plus approfondies, aux composés élaborés selon cette dernière, les deux informations structurales essentielles et recherchées lors de cette étude sont : la température de cristallisation et l'homogénéité de répartition des cations d'une cristallite à l'autre. Il s'agit aussi de vérifier que la température de retraitement thermique a un effet sur le taux d'inversion de la matrice. En effet, comme expliqué dans le paragraphe précédent, en fonction du site occupé par l'ion dopant, les propriétés de luminescence vont être modifiées. Avec comme objectif l'obtention de matériaux thermo-chromo-luminescents, le suivi de la répartition cationique Zn²⁺-Al³⁺ au sein de la matrice en fonction de la température apportera des informations primordiales. Il peut en effet être supposé en première approche, que plus la matrice aura un taux d'inversion sensible aux températures de synthèse et plus grandes seront les chances que l'ion dopant incorporé migre d'un site à l'autre avec la température.

II.3.1 Voie de co-précipitation

Le matériau précurseur obtenu après centrifugation et séchage à l'étuve de la synthèse par co-précipitation, est amorphe. Ceci témoigne de la conservation d'une grande homogénéité cationique ne permettant pas la formation de phases cristallisées comme un (oxo-)hydroxyde d'aluminium ou un hydroxyde de zinc, comme attendu au regard des diagrammes de Pourbaix. Toutefois, les analyses des diffractogrammes de rayons X mettent en évidence des traces de nitrate d'ammonium cristallin (NH₄NO₃) dans le précipité de départ. Cette phase cristalline constituée des contre-anions (NO₃⁻) et contre-cations (NH₄⁺) co-introduits avec les sels métalliques et les ions hydroxydes peut cependant être éliminée facilement par une étape supplémentaire de rinçage. La cristallisation de la phase spinelle est obtenue pour un traitement thermique de température supérieure ou égale à 600°C.

Des affinements (voir Annexe 3) ont été réalisés sur les composés synthétisés après recuit à 600°C et 1200°C (Figure II-12), composés respectivement dénommés : co-p600°C et co-p1200°C. Le Tableau II-2, récapitulatif des différents paramètres affinés (taille de cristallites, paramètres de maille, taux d'inversion) ainsi que des différents paramètres de fiabilité de l'affinement, est aussi présenté pour des composés élaborés à des températures intermédiaires (co-p800°C et co-p1000°C).

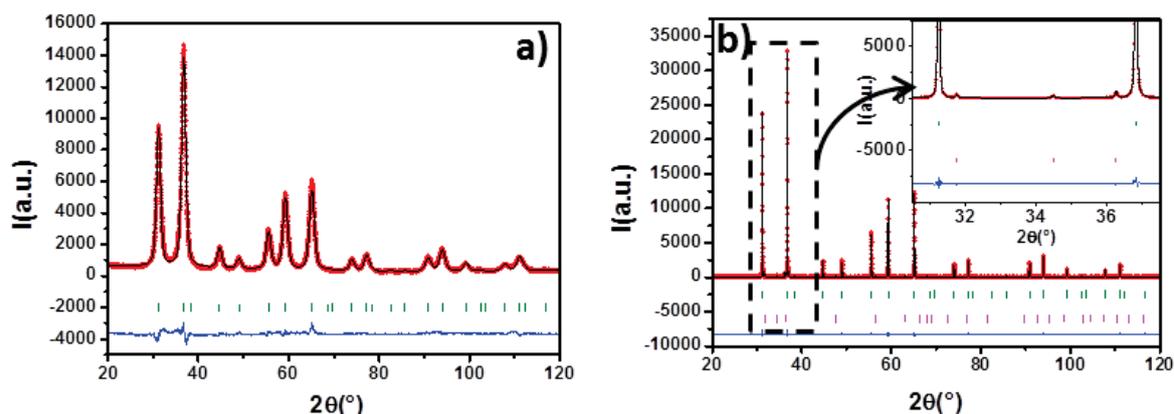


Figure II-12 : Diffractogrammes affinés pour la composition $ZnAl_2O_4$ pour a) co-p600°C et b) co-p1200°C (traits verts phase $ZnAl_2O_4$ et traits roses phase ZnO).

Tableau II-2 : Paramètres structuraux de $ZnAl_2O_4$ synthétisé par co-précipitation en fonction de la température de synthèse.

T° synthèse	Taille cristallites (nm)	Paramètre de maille (Å)	Taux d'inversion*(%)	Facteurs de fiabilité**			
				Phase	Rp	Chi2	Bragg R-Factor
co-p600°C	5	8,081(5)	17,1	Spinel	6,28	6,97	4,03
co-p800°C	20	8,086(1)	4,4	Spinel ZnO	4,38	1,78	1,48 Lebail
co-p1000°C	58	8,086(3)	4,3	Spinel ZnO	5,39	1,71	1,00 Lebail
co-p1200°C	120	8,087(3)	4,8	Spinel ZnO	7,75	1,94	1,96 Lebail

* (cations divalents) en site octaédrique, ** sans aucune correction additionnelle

Sur le diffractogramme obtenu pour des températures de recuit de 1200°C, il est possible de voir des pics de diffraction caractéristiques de la phase ZnO, notamment mis en évidence sur l'encart de la figure correspondante. La présence de cette phase secondaire observable pour de hautes températures de traitement thermique peut s'expliquer par la faible gamme de pH permettant la co-précipitation simultanée du zinc et de l'aluminium (cf. la discussion du paragraphe II.1.2. autour de la voie de co-précipitation). Cette seconde phase peut être éliminée par nettoyage du précipité à l'aide d'une solution acidifiée (diagramme potentiel-pH en Figure II-3), mais il faut alors envisager que le ratio zinc/aluminium dévie de la valeur théorique de 2 dans la phase spinelle cristallisée. L'utilisation de la fonction de profil NPROF=7 du programme Fullprof permet le calcul de la taille des cristallites à partir du profil des pics de diffraction. Les résultats montrent que des tailles de 5 à 120 nm environ sont obtenues pour des traitements de 600°C à 1200°C. Le taux d'inversion entre les cations Zn^{2+} et Al^{3+} évolue assez fortement avec la température de recuit. Cependant, ce taux d'inversion peut être légèrement influencé par une non-prise en compte de défauts de stœchiométrie Zn-Al. En effet, les taux d'occupation sont affinés dans le strict respect de la composition cible $Zn_{1,00}Al_{2,00}O_4$. Par ailleurs, des images de microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure II-13) permettent de voir l'évolution de la taille des particules en fonction de la température de synthèse. Un très net grossissement de la taille des cristallites, en bonne corrélation avec les résultats de diffraction des rayons X, est observé avec l'augmentation de la température de recuit. En effet, alors que l'analyse

de taille de cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction est de bonne précision lorsque celles-ci sont très faibles (inférieures à 50 nm environ), le microscope à balayage électronique donne des informations supplémentaires sur les composés recuits à hautes températures (avec des tailles de cristallites supérieures à 50 nm). Il est possible d'observer la formation de la phase secondaire ZnO sur l'image MEB obtenue pour la poudre synthétisée à 1200°C par co-précipitation, se traduisant par la présence de grains d'une centaine de nanomètres de diamètre en couleur gris clair (la densité électronique de l'oxyde wurtzite étant plus élevée que celle de l'oxyde spinelle).

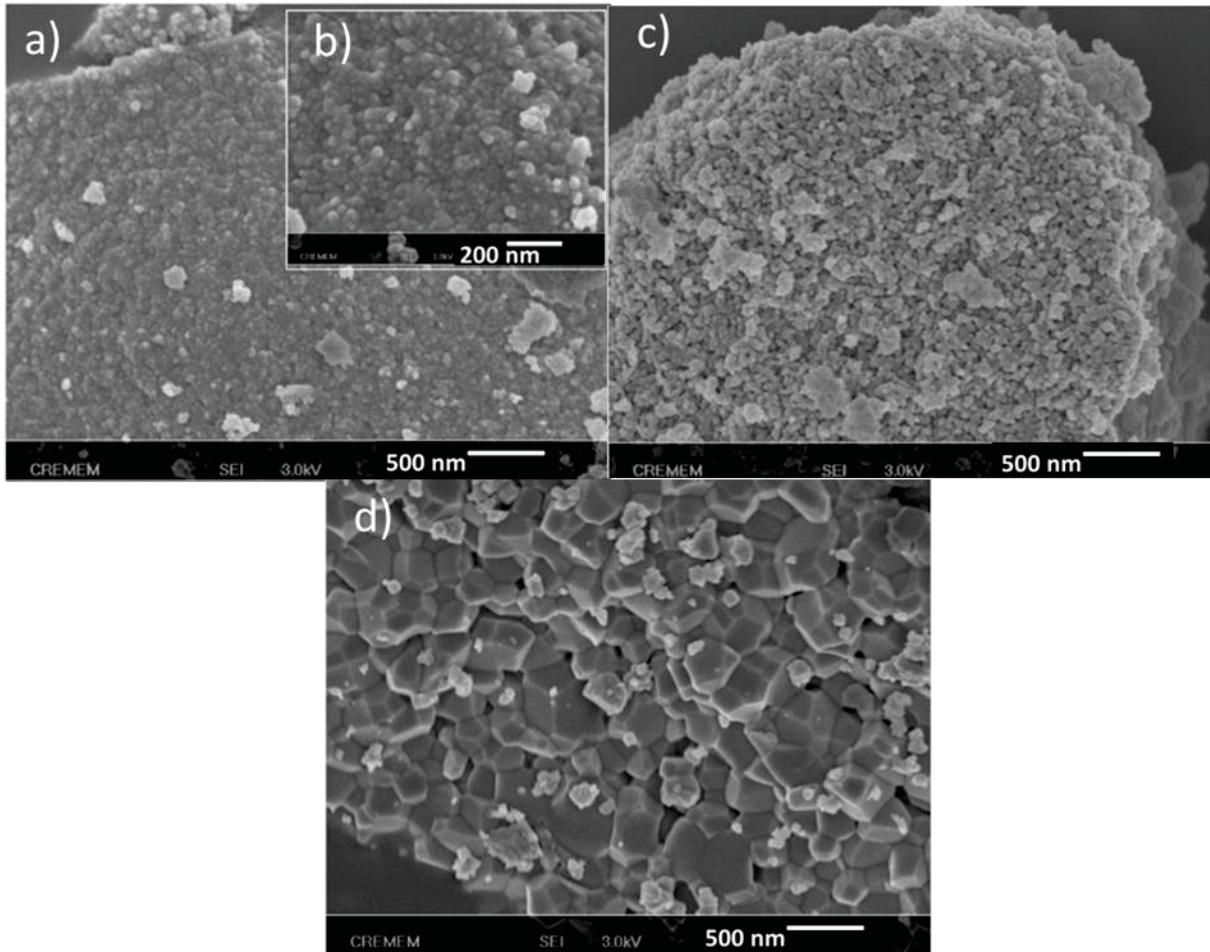


Figure II-13 : Images MEB pour la phase ZnAl₂O₄ pour a) co-p600°C, b) zoom co-p600°C, c) co-p800°C, d) co-p1200°C.

En résumé pour la voie de co-précipitation :

- (i) Le contrôle de la stœchiométrie Zn-Al s'avère délicat du fait de l'étroitesse de la gamme de pH permettant la précipitation simultanée de la totalité des ions Al³⁺ et Zn²⁺. La conséquence d'un mauvais contrôle de la stœchiométrie du précurseur amorphe précipité est l'apparition de phases secondaires après traitement thermique à haute température.
- (ii) Il est en revanche observé que le taux d'inversion dans les oxydes ZnAl₂O₄ est bien fortement corrélé à la taille des cristallites. Cette observation valide notre choix de matrice pour la suite de nos études.
- (iii) Enfin, la présence d'une seule phase cristalline après recuit à température intermédiaire (600°C), et ce malgré un ratio Zn²⁺/Al³⁺ différent de 2, montre qu'il est possible d'obtenir des phases spinelles

intégrant des défauts (lacunes cationiques ou cations en sites interstitiels). Cette souplesse d'adaptation aux défauts de stœchiométrie, de la structure spinelle, semble s'estomper avec le grossissement des cristallites puisque la présence de phase secondaire ZnO est détectée pour les températures de recuit les plus hautes.

Cette voie de synthèse a été abandonnée dans la suite de l'étude au profit de la voie sol-gel Pechini, qui, nous le verrons, permet l'obtention de phase spinelles pures sur toute la gamme de températures étudiées grâce à un meilleur contrôle de la stœchiométrie cationique. Cette voie va être abondamment commentée dans les paragraphes suivants.

II.3.2 Solution solide $ZnAl_2O_4 : MnAl_2O_4$

Les études de diffraction des rayons X pour les matériaux obtenus par voie Pechini ont été conduites sur la matrice $ZnAl_2O_4$ puis sur des échantillons dopés au manganèse avec des taux de manganèse faibles (avec $0 \leq x \leq 5\%$). L'impact de la substitution dans de faibles proportions d'atomes de zinc par des atomes de manganèse n'influence pas les résultats des analyses par diffraction des rayons X, nous présenterons ici directement les études conduites sur les échantillons dopés. La matrice non-dopée a cependant été préparée en vue des études optiques de façon analogue aux composés dopés.

Tout d'abord, une étude de la solution solide $ZnAl_2O_4 : MnAl_2O_4$ a été réalisée afin de déterminer l'existence ou non d'une lacune de miscibilité et donc une éventuelle limite de solubilité du dopant dans la matrice $ZnAl_2O_4$. Deux compositions $Zn_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ avec $x = 0,15$ et $x = 0,30$ ont été synthétisées par la voie Pechini, les diffractogrammes correspondants sont donnés en Figure II-14. Après un traitement à $1000^\circ C$, la matrice à 15% de manganèse ne présente que les pics de diffraction de la phase de structure cristalline de type spinelle (Fiche JCPDS-ICSSD n°00-005-0669). En revanche, pour la matrice composée à 30% en manganèse, en plus de la phase majoritaire spinelle, des pics caractéristiques de la phase $\alpha-Al_2O_3$ (n°00-046-1212) sont observés.

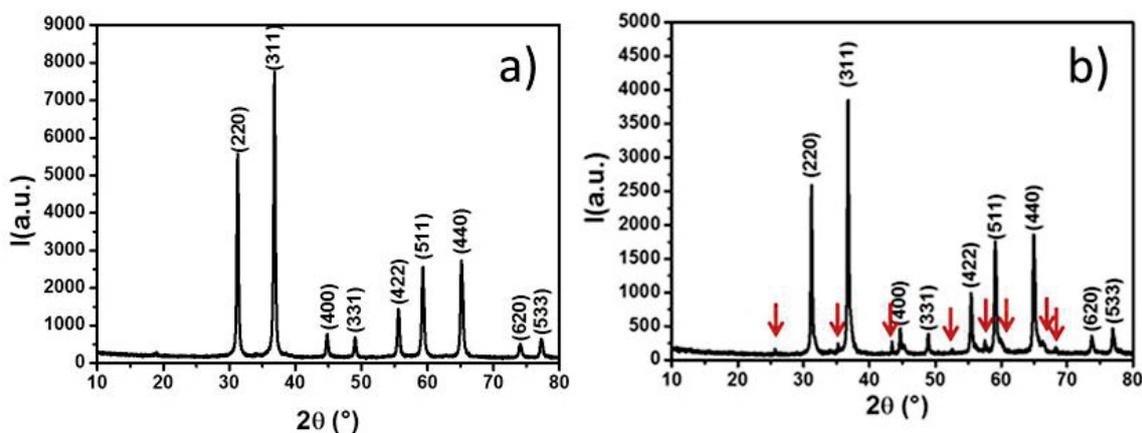


Figure II-14 : Diffractogrammes de rayons X pour $Zn_{(1-x)}Mn_xAl_2O_4$ traité à $1000^\circ C$, a) $x = 0,15$ et b) $x = 0,30$. Les flèches rouges indiquent les pics correspondant à la phase $\alpha-Al_2O_3$.

Des analyses complémentaires de STEM-EDX ont permis d'étudier l'homogénéité des particules obtenues pour ces deux phases, les clichés et les pourcentages atomiques expérimentaux sont donnés en Figure II-15. Les Figure II-15a) et b) sont obtenus pour la phase dopée à 30% en manganèse. Les pourcentages atomiques trouvés varient significativement en fonction de la particule analysée et pour une même particule, de la zone analysée. Les agrégats des clichés a) et b) sont bien plus riches en zinc que l'oxyde spinelle de composition cible. De plus, la composition cationique varie d'un grain à l'autre, l'oxyde est inhomogène. En revanche, les mêmes analyses conduites sur l'oxyde de composition Zn_{0,85}Mn_{0,15}Al₂O₄ révèlent, d'une particule à l'autre, de très faibles écarts-type de composition, et les valeurs de pourcentages cationiques demeurent proches des valeurs cibles (Figure II-16). Il en est de même pour l'étude au sein d'un même grain.

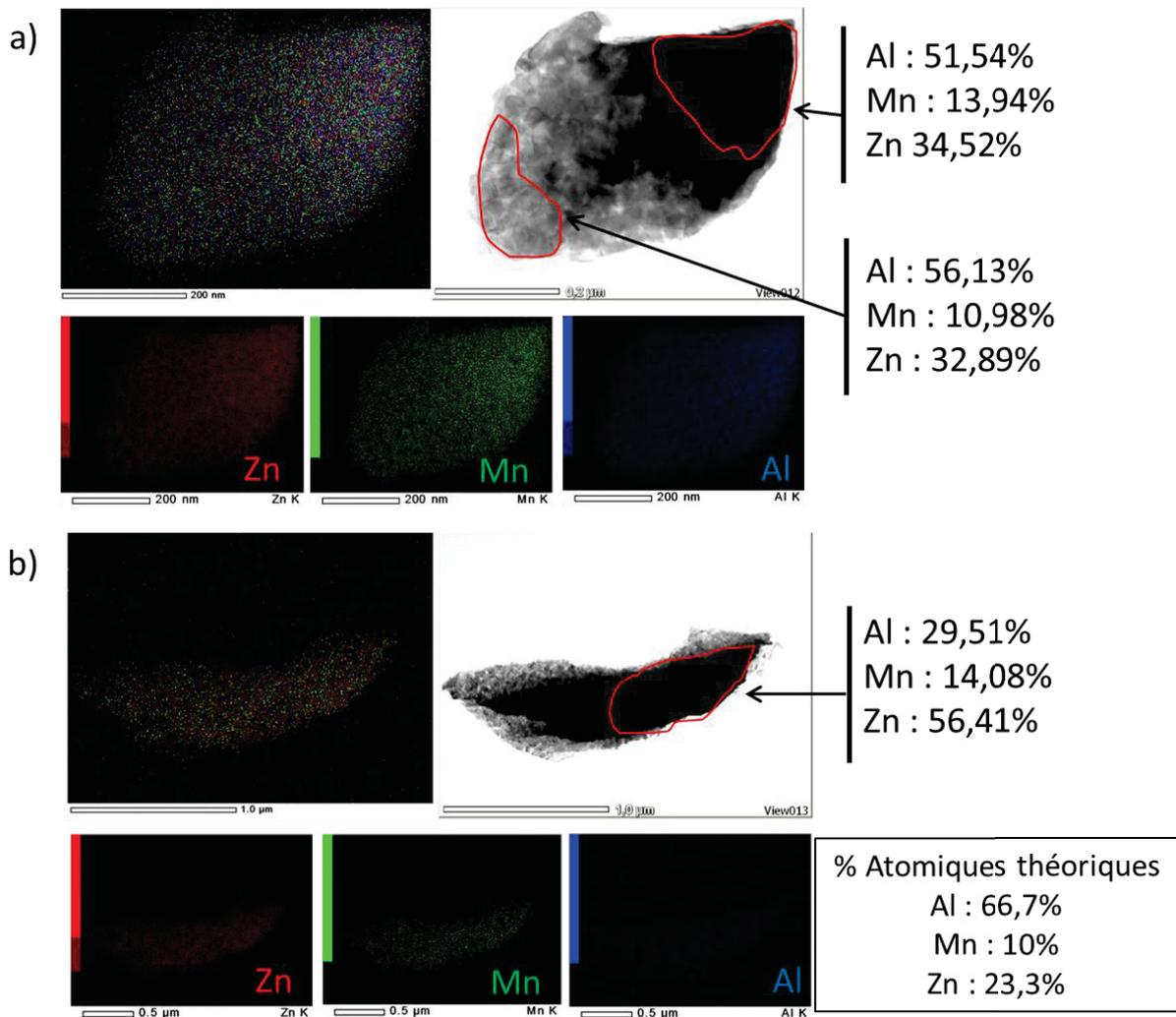


Figure II-15 : Résultats d'analyses STEM-EDX pour la composition Zn_{1-x}Mn_xAl₂O₄ avec x=0,3 les pourcentages atomiques théoriques et expérimentaux sont consignés.

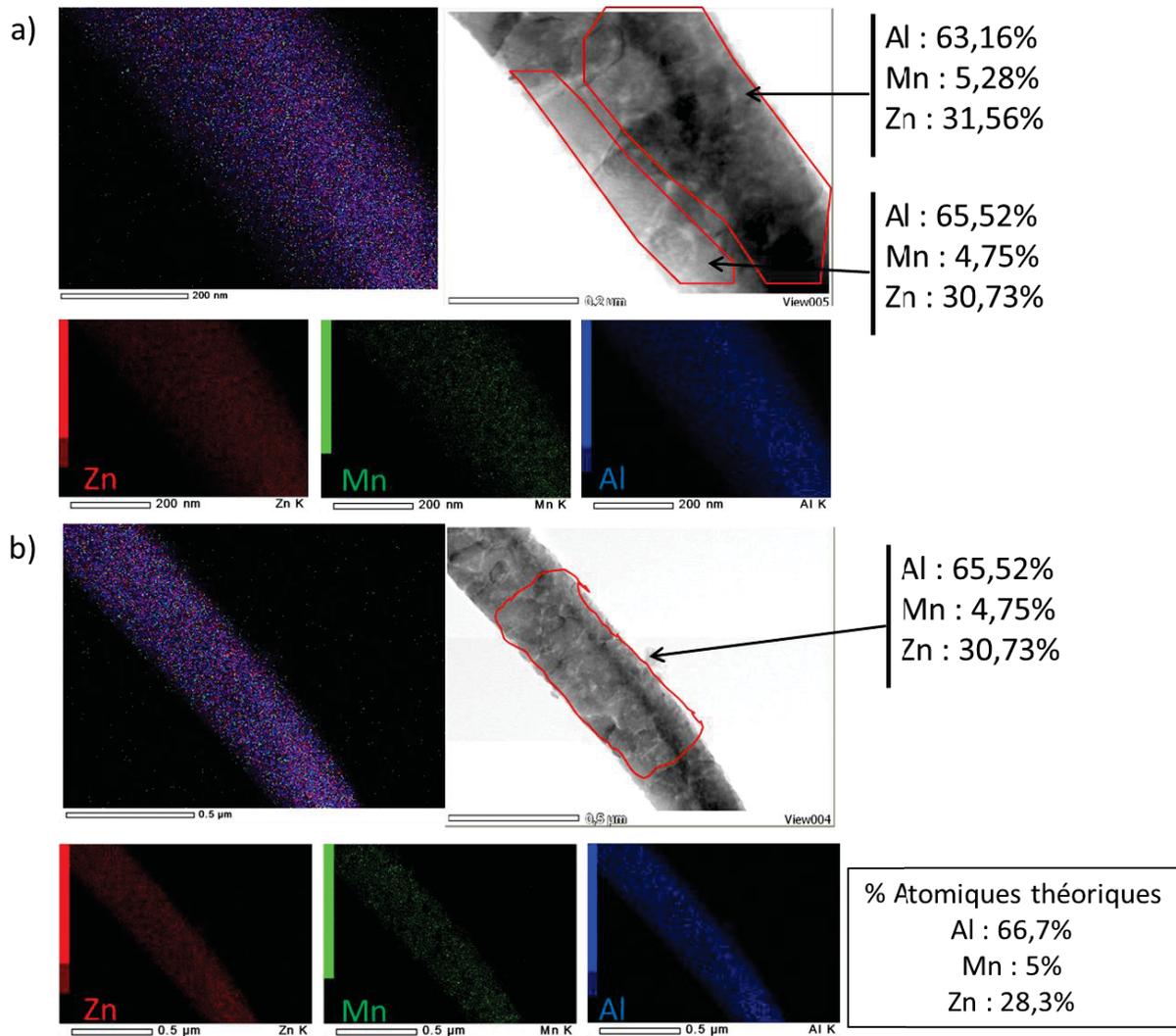


Figure II-16 : Résultats d'analyses STEM-EDX pour la composition $Zn_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ avec $x=0,15$ les pourcentages atomiques théoriques et expérimentaux sont consignés.

Nous pouvons nous interroger sur l'origine du manque d'homogénéité de la composition $Zn_{0,7}Mn_{0,3}Al_2O_4$. La phase secondaire apparaissant cristallisée par analyse DRX est de l'alumine et non une phase composée de manganèse. L'augmentation du taux de manganèse apparaît donc comme une cause indirecte de la démixtion de phase. Il est par ailleurs à noter que le caractère isostructural des composées $ZnAl_2O_4$ et $MnAl_2O_4$ pouvait laisser présumer de l'absence de lacune de miscibilité dans ce diagramme de phase binaire. La démixtion de phase peut être due au fait que pour de hauts taux de manganèse, la présence de manganèse trivalent voire tétravalent n'est plus négligeable dans la structure spinelle. En effet, le manganèse présente plusieurs degrés d'oxydation supérieurs à II, et tous aussi stables. Les ions aluminium pourraient par exemple être en partie substitués par des cations Mn^{3+} , cette substitution expliquant la formation d'une phase secondaire riche en aluminium. De plus, la faible différence de rayon en site de coordinence 6 entre les cations Al^{3+} (0,53 Å) et les cations manganèse Mn^{3+} (0,65 Å) et Mn^{4+} (0,54 Å) peut favoriser la substitution des ions Al^{3+} par ces ions manganèse trivalent ou tétravalent.

Ceci peut être confirmé par la couleur des poudres en fin de synthèse. Elles présentent une coloration jaune-orangée clair à l'issue de la synthèse pour les faibles pourcentages en manganèse (Figure II-17).



Figure II-17 : Poudres résultant de la synthèse par voie Pechini pour un traitement thermique à 1000°C et différents pourcentages de dopage en manganèse.

Cette coloration est d'autant plus prononcée que le pourcentage en ions Mn^{2+} introduits augmente. Ceci peut être lié à la fois à des absorptions aux basses énergies du Mn^{2+} (6A_1 vers des niveaux ${}^4T_1({}^4G)$, ${}^4T_2({}^4G)$), mais surtout à la présence d'ions manganèse à des degrés d'oxydation supérieurs. Des phénomènes d'intervalence $Mn^{2+}-Mn^{3+}$ donnent lieu à des absorptions entre 400 nm et 550 nm [21]. La présence de Mn^{4+} est aussi généralement associée à des absorptions dans le visible [22]. De façon à stabiliser le manganèse au degré +II, des traitements thermiques additionnels réducteurs ont été réalisés pendant une heure sous atmosphère d'argon/hydrogène 10%.

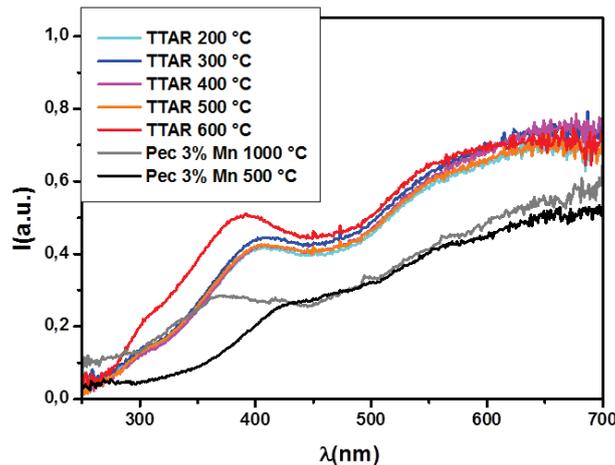


Figure II-18 : Spectres de réflexion diffuse en fonction du traitement thermique effectué sur un échantillon de poudre dopé 3% Mn et synthétisé par la voie Pechini.

La température de traitement permettant d'améliorer les propriétés de réflexion est de 600°C (Figure II-18). Cependant, dans le but d'étudier les propriétés de thermo-chromoluminescence des matériaux synthétisés, il est nécessaire que ces traitements réducteurs ne dépassent pas les températures de cristallisation des poudres. Ainsi, au vu des faibles améliorations entre les traitements à 500°C et 600°C, les poudres seront traitées à 500°C sous argon/hydrogène 10%.

Les pourcentages de manganèse utilisés dans les matrices dont les propriétés optiques seront étudiées se situeront à des valeurs bien inférieures à celles analysées ci-dessus. Pour des taux de manganèse inférieurs à 10%, il pourra donc être considéré que les phases obtenues sont homogènes en composition.

II.3.3 Étude de compositions $Zn_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ avec $x < 3\%$

(voir L. Cornu, M. Gaudon et V. Jubera, *J. Mater. Chem C*, 2013, **1**, 5419)

Les affinements de type Rietveld, réalisés à partir des acquisitions RX, permettent de suivre l'occupation des sites par les cations de la structure. En toute rigueur, il serait nécessaire de considérer séparément les inversions des cations zinc et des cations manganèse, conformément à la formulation suivante pour un dopage à $x\%$: $(Zn_{1-x-\delta}Mn_{x-\delta}Al_{\delta+\delta'})[Zn_{\delta}Mn_{\delta'}Al_{2-\delta-\delta'}]O_4$, x étant le pourcentage de substitution molaire par le manganèse. Cependant, il n'est pas possible de discriminer la contribution des cations Mn^{2+} (taux d'inversion δ') et Zn^{2+} (taux d'inversion δ) car la quantité de manganèse introduite est très faible devant la quantité de zinc composant la matrice. De plus, la proximité des numéros atomiques de ces deux éléments ne permet pas leur distinction par diffraction des rayons X. Les analyses de rayons X par affinement Rietveld permettent donc d'obtenir des informations comme les paramètres de maille, les tailles de cristallites, les positions atomiques ou encore les taux d'occupation des sites cationiques, mais pour ces derniers, sans distinction du manganèse et du zinc. Les résultats des affinements réalisés sur composés dopés à 3% de manganèse élaborés par la voie Pechini sont présentés en Figure II-19 et reportés dans le Tableau II-3.

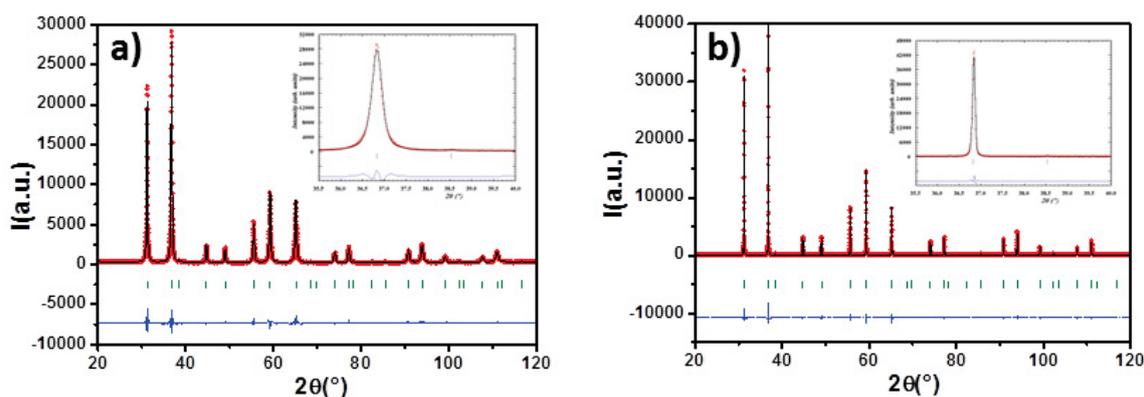


Figure II-19 : Diffractogrammes affinés pour le composé $Zn_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ ($x < 3\%$) pour a) pec600°C et b) pec1200°C.

Les composés élaborés par la voie de synthèse Pechini cristallisent dès 500°C. Les affinements Rietveld sur les diffractogrammes des composés obtenus pour les températures de synthèse de 600°C et de 1200°C, reportés en Figure II-19, permettent de voir que seule la phase de structure cristalline spinelle est présente ; aucune phase secondaire n'est observée. Une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics est observable avec l'augmentation de la température de traitement thermique des poudres, traduisant l'augmentation de la taille des cristallites. Les résultats des affinements des spectres de diffraction des rayons X du Tableau II-3 montrent que les tailles de cristallites calculées vont d'environ 30 à 120 nm pour la température la plus élevée, suivant une évolution similaire à celle observée pour les synthèses par co-précipitation. Pour un traitement thermique à 500°C, des tailles de cristallites de l'ordre de 23 nm sont obtenues, il n'est cependant pas possible de réduire encore cette taille, la matrice spinelle cristallisant à partir de 500°C.

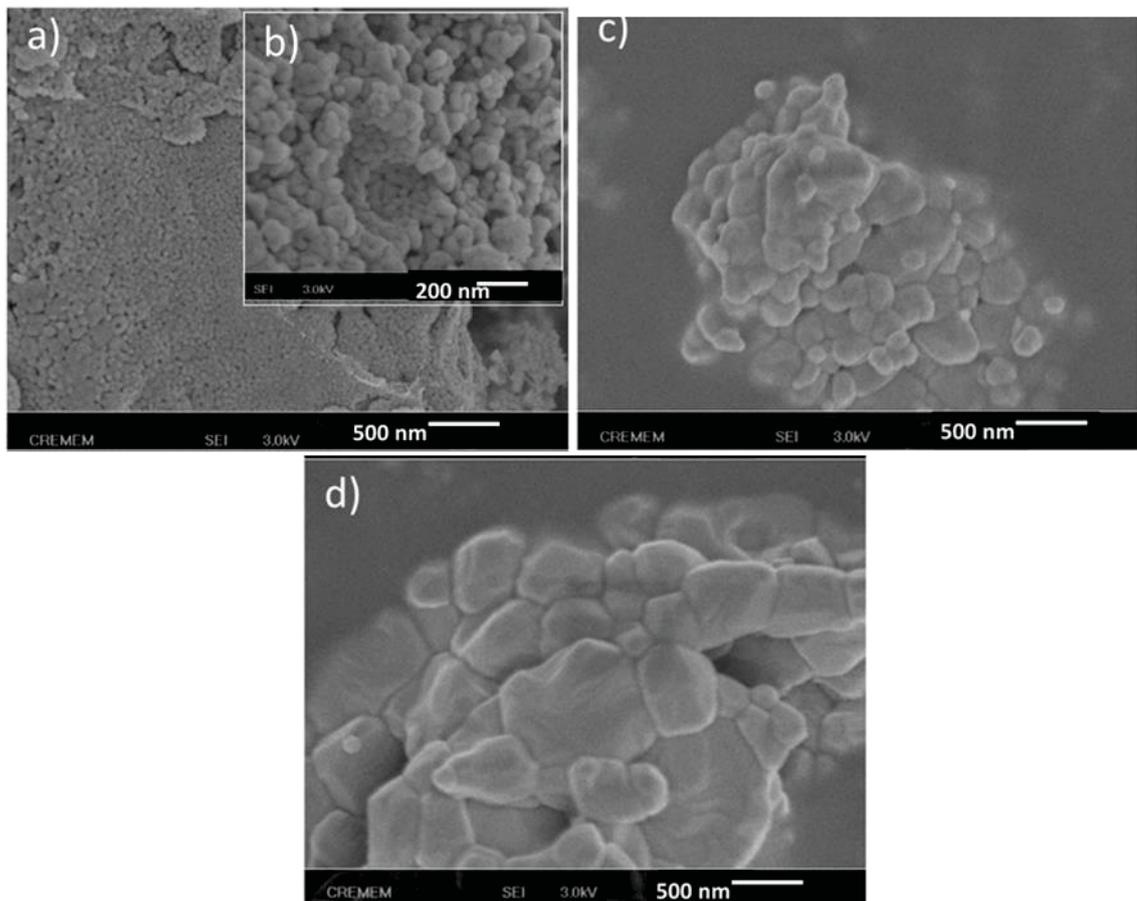
Tableau II-3: Données structurales pour ZnAl₂O₄ : Mn 3% obtenue par Pechini.

T° synthèse	Taille de cristallites (nm)	Paramètre de maille (Å)	Taux d'inversion* (%)	Facteurs de fiabilité**		
				Rp	Chi2	Bragg R-Factor
pec500°C	23	8,095(3)	16	5,09	4,03	4,21
pec600 °C	32	8,089(2)	9	6,70	5,04	2,60
pec800 °C	42	8,086(2)	6	5,76	4,00	2,77
pec1000 °C	55	8,084(1)	5	6,10	3,77	2,25
pec1200 °C	116	8,089(5)	5	8,45	2,50	2,79
pec1350 °C	120	8,087(4)	3	12,1	2,18	3,90

* (cation divalents) en site octaédrique, ** sans aucune correction additionnelle

a) Etude DRX en fonction de la température de synthèse

Les images MEB (Figure II-20) montrent que, quelle que soit la température de synthèse, la distribution granulométrique est relativement étroite, ce qui va dans le sens de l'obtention d'une phase pure. Nous pouvons aussi remarquer qu'après recuit à haute température, la taille des cristallites semble plus élevée que celle déterminée à partir des affinements structuraux (120 nm).

Figure II-20 : Images MEB pour la phase ZnAl₂O₄ synthétisée par voie Pechini. a) 800°C, b) zoom 800°C, c) 1200°C, d) 1350°C.

Les affinements de DRX sont par ailleurs de très bonne qualité comme en attestent les facteurs R-Bragg, tous inférieurs à 5%. L'évolution du taux d'inversion (Zn+Mn/Al) en fonction de la température de traitement thermique est représentée en Figure II-21. Le taux d'inversion global décroît suivant une fonction asymptotique avec l'augmentation de la température de traitement thermique. Ce taux d'inversion global passe de 16% pour des températures de synthèse de 600°C à moins de 3% après recuit à 1350°C. Par ailleurs, les paramètres de maille ne présentent pas de variations significatives en fonction de la température.

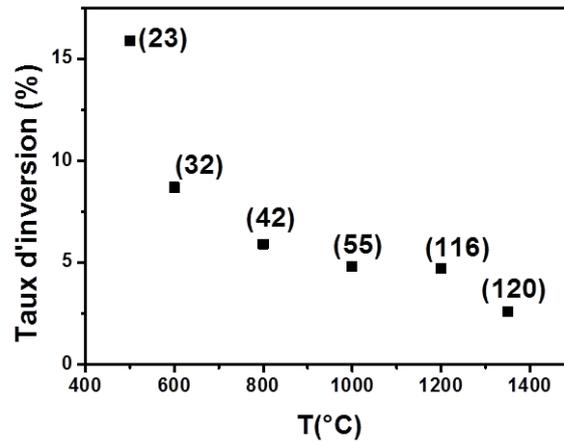


Figure II-21 : Taux d'inversion en fonction de la température pour la voie par Pechini. Les tailles de cristallite sont données en nm entre parenthèses.

Cette évolution du taux d'inversion en fonction de la température de synthèse est en accord avec les résultats présentés dans la littérature [1][23][24]. Il est délicat de présumer de l'influence directe ou indirecte de la température de synthèse sur le taux d'inversion ; la taille des cristallites étant aussi directement reliée aux températures de synthèse, il peut en effet être supposé que le taux d'inversion est en fait directement corrélé à la taille des cristallites.

D'autre part, les cartographies de densité électronique de Fourier réalisées montrent la présence de faibles résidus électroniques sur des positions particulières de la structure. La cartographie différence entre la densité électronique expérimental et celle issu de l'affinement sur le composé obtenu avec une température de synthèse de 1200°C est reportée ci-dessous. (Figure II-22).

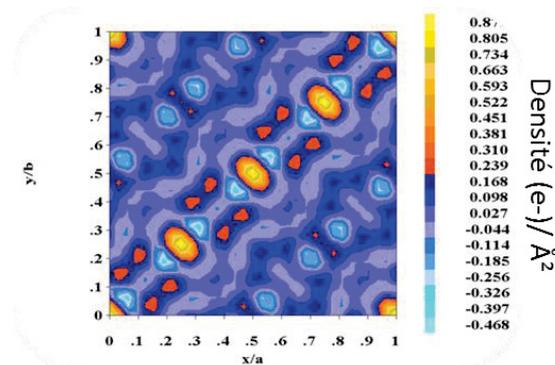


Figure II-22 : Cartographie de Fourier de la différence $F_o - F_c$ (signal expérimental et signal calculé) dans le plan xy_0 , (composé pec1200°C).

Des résidus électroniques significatifs sont détectés au niveau des positions de Wyckoff 16c de coordonnées (0, 0, 0), correspondant à des sites octaédriques vides de la structure spinelle. Les six ligands O²⁻ sont situés à 2,1441(8) Å de cette position. C'est un site octaédrique de taille supérieure à ceux occupés par les atomes d'aluminium (les distances Al³⁺-O²⁻ sont de l'ordre de 1,91Å). Un calcul de valence à l'aide de la formule de Brown et Altermatt [13] permet d'attribuer une occupation éventuelle de ces sites par des cations divalents, soient : les ions zinc (II). En effet les ions Zn²⁺ ont un rayon en parfaite adéquation avec le jeu de distances et la coordination de ces sites interstitiels. La valence calculée des ions Zn²⁺ placés au centre de ces sites est égale à 1,83. De nouveaux affinements Le Bail et Rietveld ont été réalisés en prenant en compte la présence de ces cations en positions interstitielles, les résultats sont présentés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Calcul des taux d'inversion avec le modèle prenant en compte les cations interstitiels, pour des échantillons ZnAl₂O₄ : Mn 3% obtenus par Pechini en fonction de la température de traitement thermique.

T° synthèse	Taille cristallite (nm)	Paramètre de maille (Å)	Taux : Inversion / interstitiel* (%)	Facteurs de fiabilité**		
				Rp	Chi2	Bragg R-Factor
pec600°C	32,4	8,089(2)	Zn[6] 7,6 / Zn _i 0,7	6,69	5,05	2,63
pec800°C	41,5	8,097(2)	Zn[6] 5,0 / Zn _i 1,1	5,73	4,08	2,46
pec1000°C	55	8,084(1)	Zn[6] 3,7 / Zn _i 0,8	6,06	3,77	1,97
pec1200°C	116	8,089(5)	Zn[6] 2,9 / Zn _i 0,1	8,52	2,53	2,96
pec1350°C	120	8,087(4)	Zn[6] 1,4 / Zn _i 0,1	12,1	2,18	3,90

* (cations divalents) en site octaédrique, ** sans aucune correction additionnelle

Le taux d'occupation du site interstitiel par les atomes de zinc a été affiné, ce taux décroît avec la température de traitement thermique pour devenir quasiment nul à 1350°C, suivant une évolution asymptotique très similaire à celle du taux d'inversion des cations zinc dans la structure. Précédemment, nous avons clairement mis en évidence que plus les composés spinelles sont traités à haute température, plus la structure s'ordonne (δ tend vers 0). Mais, il semble aussi que plus ces composés sont traités à haute température, plus les phases spinelles sont exemptes de défauts ponctuels. Cette dernière conclusion peut être renforcée par l'observation établie sur les précédents composés issus des voies de co-précipitation pour lesquels il avait été démontré l'acceptation de défauts de stœchiométrie dans les phases spinelles nanométriques (traitées à basses température).

Enfin, il est aussi possible d'envisager des phénomènes de désordre cationique par un modèle prenant en compte la présence de lacunes en site tétraédrique, considérant dans ce cas que l'inversion cationique ne serait le résultat que d'un artefact expérimental. Des affinements ont été effectués en considérant une structure de formule Zn_{1-3x}[Zn_{2x}Al_{2-2x}]O_{4-4x} prenant en compte les lacunes en sites tétraédrique, un remplissage complet des sites octaédriques et un respect de l'électronneutralité vis-à-vis des atomes d'oxygène. Le taux de lacunes en site tétraédrique a été déterminé pour les différentes températures de traitement thermique (

Tableau II-5).

Tableau II-5 : Modèle lacunaire : paramètres structuraux de $ZnAl_2O_4$: Mn 3% obtenu par voie Pechini en fonction de la température de traitement thermique.

T° synthèse	Taille cristallite (nm)	Paramètre de maille (Å)	Taux de lacunes* (%)	Facteurs de fiabilité**		
				Rp	Chi2	Bragg R-Factor
pec600°C	32,4	8,089(2)	6,5	6,71	5,07	2,61
pec800°C	41,5	8,086(2)	4,1	5,74	4,11	2,45
pec1000°C	55	8,084(1)	3,1	6,09	3,79	2,23
pec1200°C	116	8,089(5)	3,3	8,36	2,49	2,47
pec1350°C	120	8,087(4)	1,3	12,1	2,18	3,92

* Lacunes en site tétraédrique, ** sans aucune correction additionnelle

Dans ce nouveau modèle, le nombre de paramètres affinés est identique au modèle d'affinement considérant uniquement le taux d'inversion : la variable $3x$, taux de lacunes en site tétraédrique, se substituant simplement comme variable d'ajustement aux taux d'inversion. Ce facteur suit la même évolution que le taux d'inversion en fonction de la température. Il est important de noter que des affinements de qualité identique peuvent être obtenus en considérant soit une inversion des cations A^{2+} et B^{3+} , soit la présence de lacunes cationiques ségréguées en site tétraédrique. Ainsi une grande prudence doit prévaloir quant aux interprétations des affinements Rietveld de phases spinelles. Visiblement, la situation « cristallographique » dans les composés traités à haute température est simple et incontestable : les phases $Zn_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ sont des spinelles quasi-directes sans défauts ponctuels. En revanche, les spinelles nanométriques peuvent présenter des taux d'inversion A^{2+}/B^{3+} significatifs, des atomes en sites interstitiels octaédriques, ainsi que des lacunes cationiques. Les taux d'inversion et/ou de lacunes cationiques ne peuvent malheureusement pas être « discriminés » par diffraction des rayons X. Enfin, la diffraction des rayons X ne nous permettant pas l'étude directe du changement de l'environnement des cations manganèses (indiscernablement des cations zinc), d'autres techniques d'analyses doivent être envisagées. Le manganèse divalent étant un élément d^5 , tous ses électrons sont célibataires, il présente donc des propriétés de paramagnétisme « fort ». De plus, les ions Mn^{2+} sont les seuls éléments paramagnétiques de nos composés. La spectroscopie RPE semble donc un outil approprié à l'étude directe de l'environnement local de ces cations Mn^{2+} . De même une étude par spectroscopie RMN de l'aluminium peut permettre indirectement de suivre l'évolution de la répartition des cations Mn^{2+} dans la structure. Le déplacement chimique du signal de l'aluminium va être fonction de sa coordinence de site. Ainsi, l'existence de cations Al^{3+} en sites tétraédriques pourra être confirmée ou infirmée : une discrimination entre le modèle avec taux d'inversion et le modèle structural avec lacunes cationiques pourra être faite. De plus, les intensités du signal global de l'aluminium (somme des aires sous pics) peuvent donner des indications sur le voisinage de l'aluminium et du manganèse [1]. La littérature précise qu'en effet, les interactions par recouvrement orbitaire seront plus ou moins fortes entre ces deux ions selon que ces cations se situent tous deux en sites octaédriques ou ont une distribution panachée entre sites octaédriques et tétraédriques.

b) Complément de l'étude en fonction de la température de synthèse par RMN et RPE

Réalisé en collaboration avec M. Duttine.

La RMN de l'aluminium (^{27}Al , noyau quadripolaire de spin $I=5/2$) est une technique d'analyse permettant d'apporter des précisions sur l'environnement des ions aluminium dans la structure. Le principe de la mesure est donné en Annexe 4. En RMN de l'état solide, la rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS) « supprime » partiellement les effets d'anisotropie (de déplacement chimique et des interactions dipolaire et quadripolaire). Le signal est alors caractérisé par l'enveloppe des bandes de rotation, la position de la raie centrale (signal isotrope) et son intensité (obtenue par intégration de l'ensemble du signal). Sur la Figure II-23, les spectres obtenus pour la matrice non-dopée pour les différentes températures de traitement thermique sont représentés sur une large gamme de déplacement chimique.

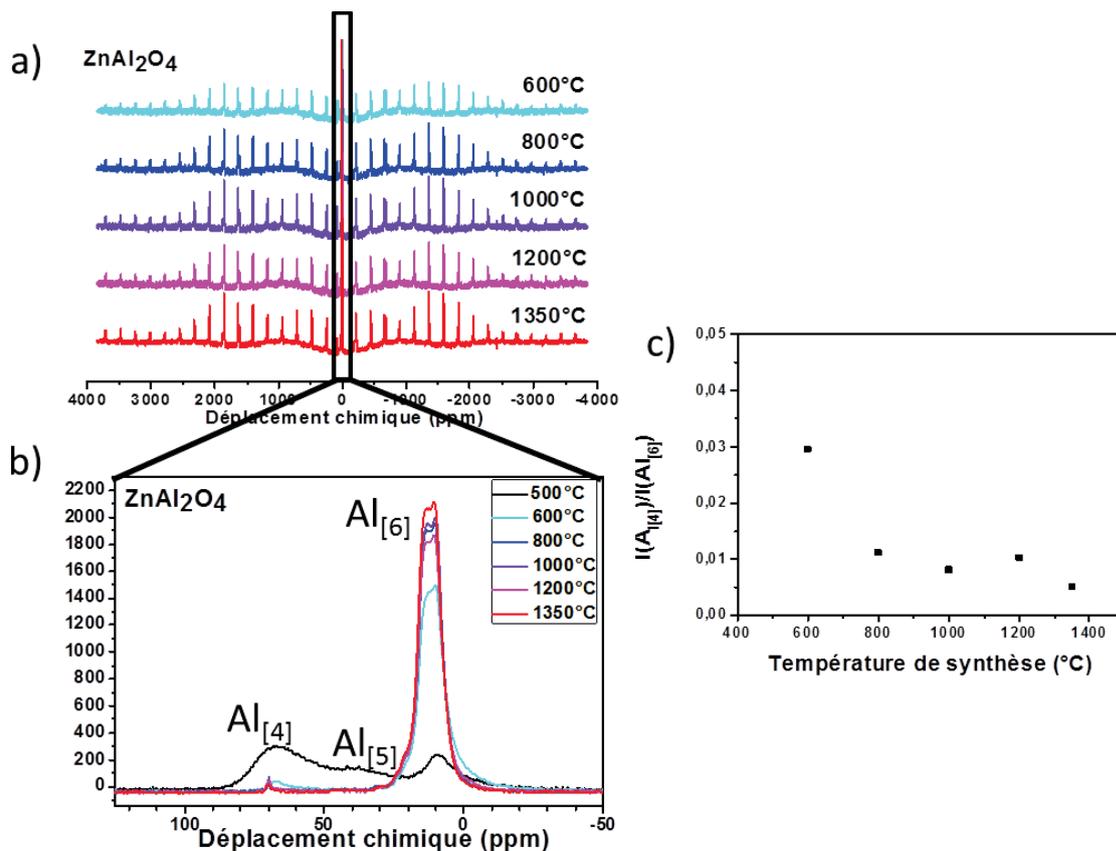


Figure II-23 : Spectre RMN ^{27}Al (MAS 30kHz) de ZnAl₂O₄ a) pour différentes températures de traitement, b) zoom sur les signaux isotropes et c) évolution du rapport d'intensité des signaux caractéristiques des sites tétraédriques (Al_[4]) et des sites octaédriques (Al_[6]) en fonction de la température de traitement.

Les signaux observés en rotation à l'angle magique sont caractéristiques d'un noyau quadripolaire de spin 5/2 (forme de raie, transitions centrale et satellites), la forme de l'enveloppe globale du signal de l'aluminium (signal isotrope et bandes de rotation) étant liée à la présence de transitions satellites. Entre 100 et -50 ppm (Figure II-23 b)), on observe trois contributions (transitions centrales) dont les proportions relatives varient en fonction de la température à laquelle l'échantillon a été traité. La première, située à un déplacement chimique d'environ 70 ppm, est caractéristique de l'aluminium en environnement tétraédrique, la deuxième à environ 12 ppm est, elle, liée à la présence d'ion aluminium en site octaédrique [1]. Le troisième signal, dont le déplacement est intermédiaire (environ 40 ppm), n'est détecté que pour l'échantillon traité à 500°C, il correspond à un environnement de coordinence 5, certainement lié à la présence de défauts au

sein de la structure pour ce traitement thermique de basse température. En laissant de côté le résultat exotique obtenue pour un traitement à 500°C (matériau présentant des défauts), il est évident que les cations aluminium occupent préférentiellement les sites de coordinence 6 au sein de la matrice. De plus, l'évolution du rapport d'intensité entre le signal lié aux ions Al^{3+} en site tétraédrique et celui lié aux ions Al^{3+} en site de coordinence 6 (Figure II-23 c)) est similaire à celle observée pour le taux global d'inversion, déterminé à partir des données de diffraction des rayons X. L'intensité des signaux RMN permet aussi de suivre l'évolution de la répartition cationique en fonction de la température de traitement. L'intensité du signal liée à la présence des ions Al^{3+} en site octaédrique augmentant avec la température, la structure s'ordonne pour les températures de traitement élevées, confirmant le modèle d'inversion des cations au sein de la structure utilisé en DRX.

Le dopage des matrices par des ions manganèse va influencer le signal observé. En effet, les ions Mn^{2+} étant paramagnétiques ($S=5/2$), les interactions entre le spin nucléaire des ions Al^{3+} et les spins électroniques des ions Mn^{2+} peuvent entraîner une perte d'observation des signaux de RMN associés à l'aluminium suivant la localisation en site tétraédrique ou octaédrique des cations Mn^{2+} dans la structure. De plus, il faut noter que les ions Mn^{4+} ou Mn^{3+} auront un impact significatif sur le signal RMN de l'aluminium puisque ces ions sont aussi paramagnétiques.

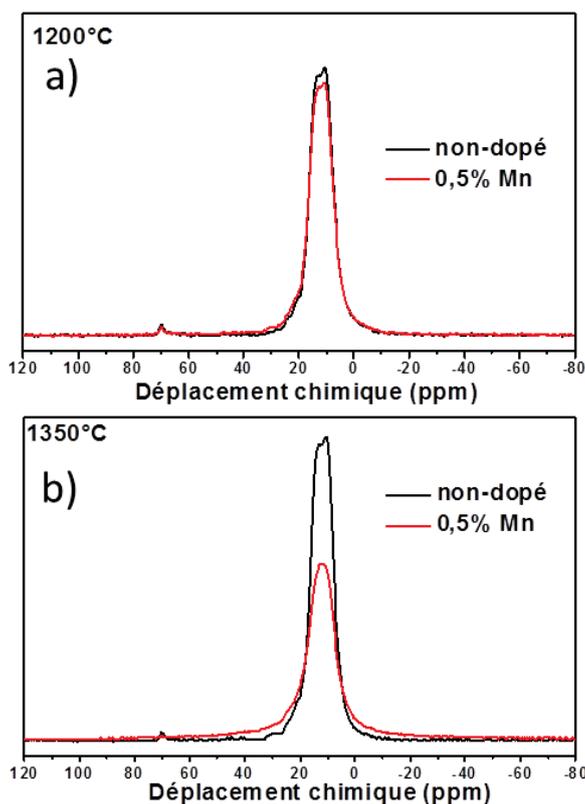


Figure II-24 : Spectres RMN ^{27}Al (MAS) de ZnAl_2O_4 non-dopés et dopés avec 0,5% Mn pour des traitements à a) 1200°C et b) 1350°C.

Les différences d'intensité, des signaux attribués à la présence des ions Al^{3+} en site de coordinence 6, observées entre les matériaux dopés et non-dopés traités à 1200°C et 1350°C (Figure II-24) sont liées à la présence d'ions manganèse au degré d'oxydation +II (voir +IV). L'extinction du signal est plus marquée pour le traitement à 1350°C et peut être reliée à une concentration plus

importante en ions manganèse positionnés en sites tétraédriques pour lesquels les interactions, entre les ions aluminium et les ions manganèse paramagnétiques, sont plus importantes.

Afin de mieux saisir l'influence de ces deux paramètres sur le signal des ions Al³⁺ obtenu en RMN, des analyses complémentaires par RPE ont été réalisées. Le principe de fonctionnement de la mesure est donné en Annexe 5. Cette technique permet de caractériser l'environnement direct des ions paramagnétiques, dans notre cas les ions Mn²⁺ et/ou Mn⁴⁺ (si présent). Elle permet aussi la détermination quantitative des concentrations en ions manganèse. En revanche, il n'est pas possible de détecter la présence d'ion Mn³⁺, en effet le couplage spin-orbite étant trop important, même des mesures à très basses températures ne permettent pas l'observation du signal associé.

Les spectres donnés en Figure II-25 permettent d'affirmer l'absence de manganèse au degré d'oxydation +IV dont le signal n'est pas observé à la valeur caractéristique de $g=1,994$ [25][26].

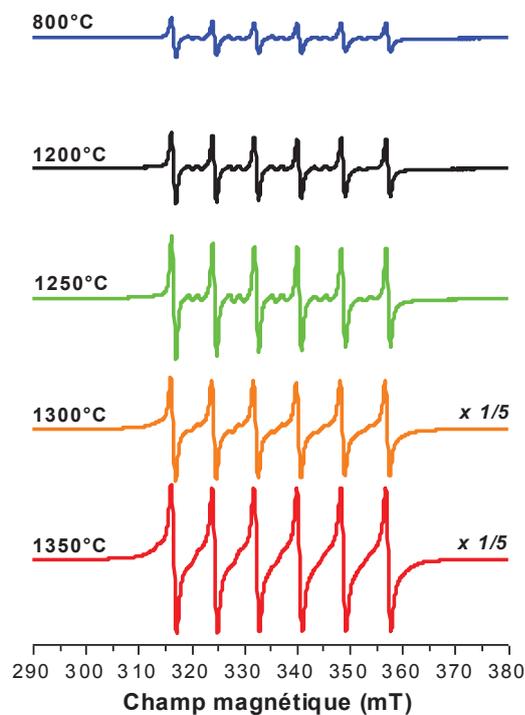


Figure II-25 : Spectres RPE obtenus à température ambiante pour des échantillons de ZnAl₂O₄ dopé 0,5% Mn traités à différentes températures.

Les paramètres déterminants pour l'analyse du signal RPE sont :

- le positionnement (facteur g) du signal caractéristique du degré d'oxydation du cation et de la coordinence du site qu'il occupe.
- l'écartement entre les raies principales (couplage hyperfin $|A|$), lié à la covalence des liaisons métal-ligand.
- la présence de raies intermédiaires interdites, qui caractérise l'irrégularité du site occupé par l'ion paramagnétique.

- la régularité de l'intensité des raies principales, aussi liée à la régularité du site occupé par les cations.

- l'intensité (obtenue par double intégration de l'ensemble du signal) qui permet, grâce à l'utilisation d'un étalon, le calcul de la concentration en ions paramagnétiques.

Tout d'abord, le signal observé ici est caractéristique des ions Mn^{2+} , avec des valeurs de g proches de celles données dans la littérature pour les phases ZnO [27], $MgAl_2O_4$ [28][29] ou $ZnAl_2O_4$ [30][31] dopées, où les cations Mn^{2+} sont positionnés en site tétraédrique. Il n'est cependant pas possible de discerner le site dans lequel ils se situent (tétraédrique ou octaédrique), les valeurs de g associées étant trop proches.

De plus, les intensités des signaux RPE augmentent considérablement avec la température de synthèse, ce qui peut être corrélé à une augmentation de la concentration en ions paramagnétiques Mn^{2+} (Tableau II-6). Ceci est certainement dû à la réduction d'ion Mn^{3+} (ne présentant pas de signal RPE), qui semble être complète pour un traitement à 1350°C. Le pourcentage molaire en ions Mn^{2+} , calculé à partir des spectres RPE, est de 0,49(8)%, très proche de la valeur théorique de 0,5%. Cette évolution en concentration a déjà été observée dans la matrice $ZnGa_2O_4$ pour une gamme de température de synthèse variant de 700°C à 1100°C [32].

Tableau II-6 : Paramètres RPE issus de l'analyse des spectres présentés pour la matrice $ZnAl_2O_4$: 0,5% Mn. Les facteurs g et les pourcentages molaires d'ions Mn^{2+} pour différentes températures de traitement sont donnés.

$T_{\text{synthèse}}$	g	$[Mn^{2+}]_{\text{RPE}}$ (%mol.)
800°C	2,0016(2)	0,016(1)
1200°C	2,0015(2)	0,029(1)
1250°C	2,0016(2)	0,057(2)
1300°C	2,0014(2)	0,297(9)
1350°C	2,0014(2)	0,490(8)

D'un point de vue cristallographique, compte tenu de leur rayon ionique et de leur valence, les ions Mn^{3+} auront tendance à occuper les sites octaédriques et les ions Mn^{2+} les sites tétraédriques. Cependant, il a été démontré précédemment que pour des matériaux traités à une température inférieure à 1200°C, la présence de défauts ponctuels (lacunes d'oxygène) était possible, permettant d'envisager l'occupation de sites octaédriques par les ions Mn^{2+} . Cette distribution permet d'expliquer l'allure des spectres de RPE obtenus pour $T < 1200^\circ\text{C}$; la présence de raies interdites et l'irrégularité des intensités des raies hyperfines autorisées sont caractéristiques d'un environnement déformé pour les ions Mn^{2+} . Pour les matériaux traités à plus basses températures, le signal obtenu est un mélange des signaux de manganèse en site tétraédrique et de manganèse en site déformé, très probablement en site octaédrique.

L'obtention d'un signal régulier attribuable aux ions Mn^{2+} en site de coordinence 4, ainsi que l'augmentation de leur concentration ont lieu pour une même température de traitement (1300°C), il est difficile de dire si la migration des ions manganèse en site tétraédrique intervient avant ou après leur réduction.

Ces analyses complémentaires que sont la RMN de l'aluminium et la RPE du manganèse permettent une caractérisation précise de la répartition des cations dans les deux sites de la structure spinelle. Elles ont permis de montrer que plus la température de traitement thermique est élevée, plus la structure est ordonnée, avec une répartition des ions zinc et aluminium suivant une

structure directe. Pour les matrices dopées, les ions manganèse ont tendance à migrer des sites octaédrique vers les sites tétraédriques lorsque la température permet leur réduction totale du degré +III au degré +II, ce qui n'est possible que pour des températures élevées.

II.3.4 Propriétés optiques des composés Zn_{1-x}Mn_xAl₂O₄

Avant toute étude optique sur les spinelles comprenant l'ion luminescent Mn²⁺, il est nécessaire d'étudier les propriétés optiques de la matrice non-dopée ZnAl₂O₄. Ce composé pourrait être considéré comme une matrice blanche sans propriétés de luminescence, mais récemment, l'analyse optique de phases de taille nanométrique [33] a montré que ce n'était pas le cas. Des défauts comme des lacunes ou des atomes en position interstitielle peuvent en effet être à l'origine de bandes d'émission.

Les voies de synthèses utilisées permettant l'obtention de la phase cristallisée à de faibles températures et la présence de défauts tels que des cations Zn²⁺ en site interstitiel ou de lacunes en site tétraédrique ayant été démontrée, l'étude des propriétés optiques de la matrice est donc primordiale.

a) Étude de la matrice ZnAl₂O₄ en fonction de la température de synthèse

La compréhension des propriétés de luminescence d'un ion dopant dans un composé s'appuie sur la connaissance du réseau hôte lui-même. Le suivi des propriétés optiques de la matrice non-dopée ZnAl₂O₄ obtenues par la voie Pechini a été mené. Tout d'abord, les spectres de réflexion diffuse (principe de la mesure en Annexe 6), réalisés à température ambiante, sont donnés en Figure II-26. La matrice présente un front d'absorption vers 380 nm soit 3,25 eV. L'amplitude de l'absorption entre 300 et 370 nm diminue fortement avec l'augmentation de la température de synthèse de la phase ZnAl₂O₄. Pour le composé obtenu à 1350°C, on distingue clairement deux bandes d'absorption, la première à 293 nm, la seconde à 380 nm. L'évolution de l'intensité relative de ces bandes est corrélée à l'évolution des taux d'inversion des ions divalents entre les sites tétraédriques et octaédrique par les ions. La matrice n'étant pas dopée, ces absorptions ne peuvent être dues qu'à des transferts de charges interatomique oxygène-zinc (les transferts oxygène-aluminium étant répertoriés à très haute énergie [34]). Le double gap observé ne peut donc qu'être lié à la distribution du zinc entre sites octaédriques et tétraédriques. La liaison Zn-O des sites tétraédriques étant plus covalente que la liaison Zn-O des sites octaédriques, le transfert O²⁻-Zn²⁺ en site tétraédrique se situe à plus haute énergie. La variation des intensités relatives entre les deux fronts d'absorption rend donc compte de taux d'inversion variant de façon notable avec la température de synthèse. Avec une température de synthèse croissante, il est clair que la concentration d'ion zinc en site octaédrique diminue au profit de la présence de zinc en site tétraédrique. Cette étude par réflexion diffuse confirme donc les résultats observés par diffraction des rayons X : le taux d'inversion chute avec l'augmentation de la température de synthèse.

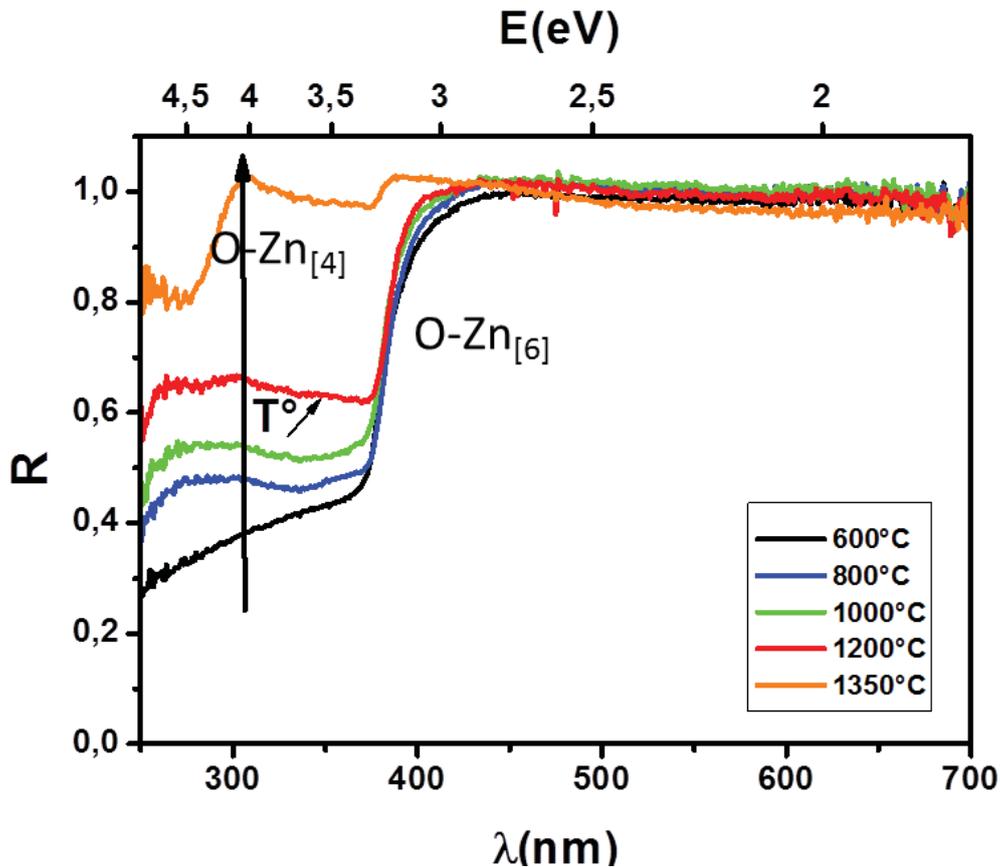


Figure II-26 : Spectre de réflexion diffuse de ZnAl_2O_4 pour différentes températures de traitement thermique.

Les spectres d'émission réalisés pour des excitations dans les deux bandes de transfert de charge (O-Zn_{Td} et O-Zn_{Oh}) (principe de la mesure en Annexe 7)) montrent l'existence d'une luminescence visible. Les changements d'absorption et de taux d'inversion étant déjà très significatifs entre les deux recuits haute température : 1200°C et 1350°C , nous exposons les résultats obtenus pour ces deux températures. La Figure II-27 illustre les résultats obtenus pour les traitements thermiques à 1200°C (a) et c) partie gauche) et 1350°C (b) et d) partie droite), pour des excitations à 370 nm (a) et b) partie haute) et à 235 nm (c) et d) partie basse).

Sous excitation à 370 nm , la matrice ZnAl_2O_4 synthétisée à 1200°C présente une large bande d'émission centrée dans le rouge. L'intensité de cette émission décroît fortement après traitement thermique à 1350°C . Dans ce cas, on observe alors aussi la présence de raies fines à plus grandes longueurs d'onde (688 nm). Cette série de raies d'émission du domaine du visible sous une excitation à 426 nm , est illustrée sur la Figure II-28. Ces émissions sont dues aux transitions $E_g-^4A_{2g}$ du chrome trivalent présent en tant qu'impureté dans le réactif d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [35]. En plus des raies R et N identifiées, on remarque la présence de raies satellites distribuées autour de la bande d'émission principale, elles peuvent être attribuées à des transitions vibroniques ou assistées par phonons.

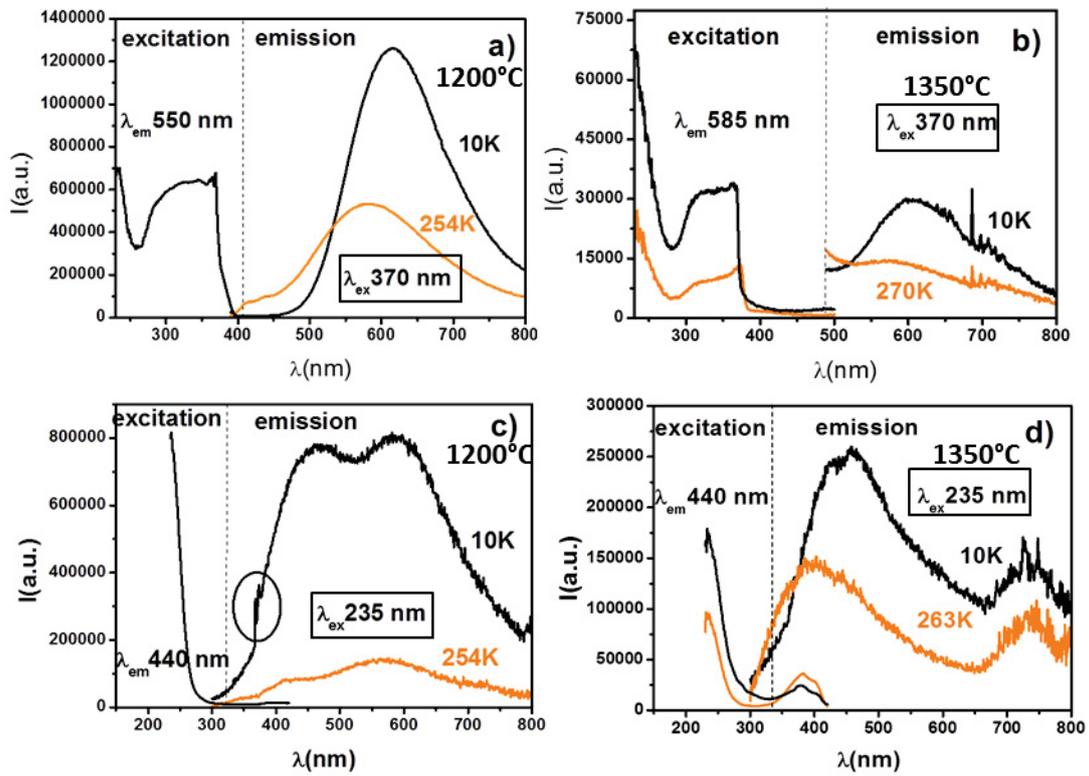


Figure II-27 : Spectre d'excitation et d'émission pour ZnAl₂O₄ obtenue par voie Pechini. a) et c) traité à 1200°C, b) et d) traité à 1350°C.

Des mesures réalisées à 10K mettent en évidence une extinction thermique de 44% (λ_{exc} = 370 nm) de l'émission entre 10K et 254K.

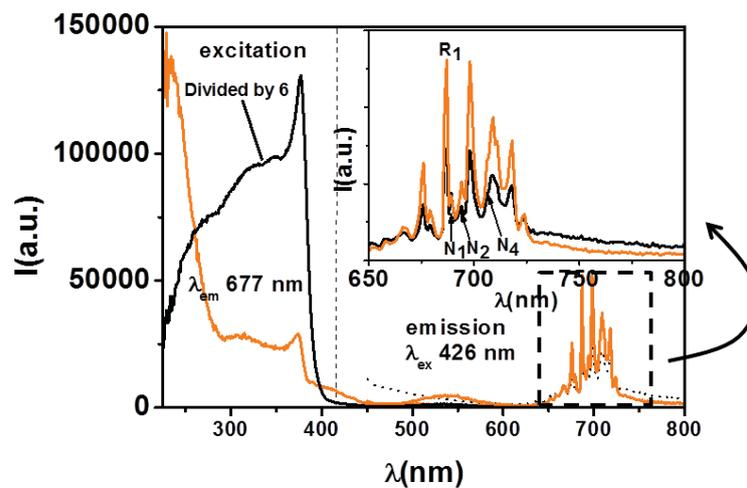


Figure II-28 : Spectres d'excitation (λ_{em} = 677 nm) et d'émission (λ_{ex} = 426 nm) du composé ZnAl₂O₄ traité à 1200°C (courbe noire) et 1350°C (courbe orange).

Une excitation à plus forte énergie ($\lambda_{exc} = 235 \text{ nm}$) entraîne l'apparition d'une bande supplémentaire dans le bleu à 460 nm. L'intensité de cette bande est aussi fortement affectée par la température de mesure avec une extinction de 87% entre les mesures à 10K et celle à 254K. Les mesures à 10K sur le composé traité à 1200°C montrent la présence supplémentaire de deux raies fines à 368 et 372 nm. La première raie est due à une recombinaison directe électron-trou encore appelée émission excitonique. La raie à 368 nm correspond à une énergie de 3,3 eV et est proche de la valeur de la bande interdite trouvée pour le spinnelle ZnAl_2O_4 dans la littérature qui est de 3,8 eV [36]. La différence d'énergie de 0,5 eV permet d'envisager la présence d'un niveau énergétique (niveau 1 sur la Figure II-29) sous la bande de conduction (BC) sur lequel peut se piéger un électron. Ce dernier se recombine alors radiativement sur un trou de la bande de valence (BV) ou sur un niveau accepteur proche de la BV (niveau 2) donnant lieu à la raie à 368 nm. La seconde raie à 372 nm n'est séparée de la première que de 0,03 eV et est très probablement due au même phénomène de piégeage d'un électron sur un niveau plus profond ou à un couplage de l'exciton piégé avec un phonon de vibration de la matrice (vibration à environ 240 cm^{-1}). Ce couplage phonon-électron est très souvent observé pour des mesures réalisées à basses températures dans des matrices de ZnO de structure Würtzite [37][38].

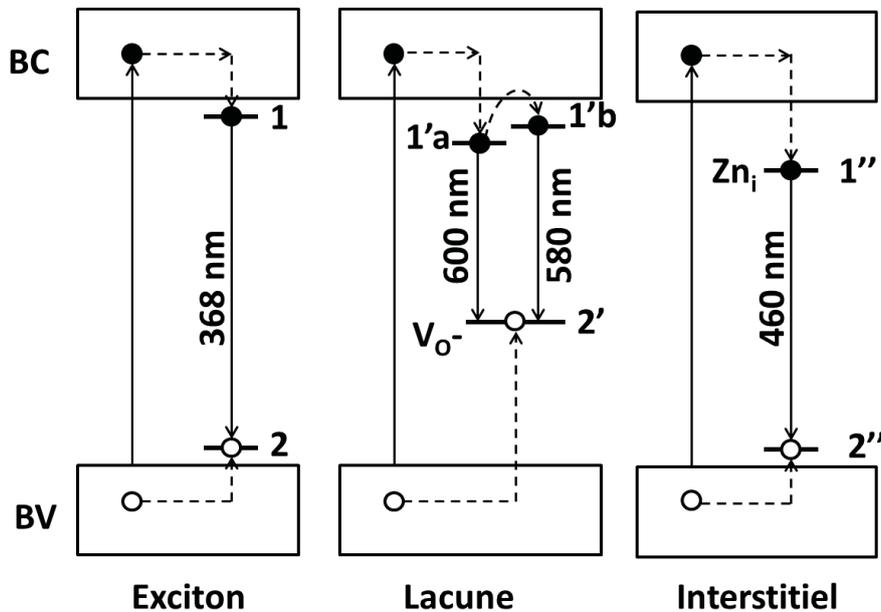
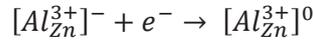
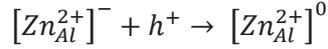


Figure II-29 : Niveau d'énergie dans la bande interdite.

Pour déterminer l'origine des deux bandes d'émission localisées à 460 nm et 610 nm, il faut revenir sur l'histoire thermique du matériau. Les intensités des deux bandes d'émissions diminuent fortement après un traitement à 1350°C, allant jusqu'à l'extinction de l'émission à 610 nm pour l'excitation à 235 nm.

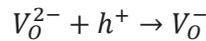
De nombreuses études ont montré la présence d'émissions intrinsèques de la matrice ZnAl_2O_4 (minéral naturel nommé gahnite, ou monocristaux synthétiques) sous irradiations ionisantes ou rayons X [39][40][41][42]. Concernant les études sous irradiations ionisantes dans la structure inverse de la phase spinnelle, les cations Zn^{2+} occupent les sites octaédriques, et forment des centres excédentaires en charges négatives. Sous fortes irradiations, le piégeage d'un trou libre sur ce type de défaut le neutralise. La distribution des cations sur les deux sites permet de plus l'occupation des

sites tétraédriques par des cations Al³⁺. Dans ce cas, ces centres excédentaires en charges positives attirent les électrons. L'obtention d'un centre neutre est illustrée par les équations suivantes [41] :



En raison de la faible affinité électronique des cations Al³⁺, l'électron piégé se recombine avec un trou piégé à proximité [41]. Ce mécanisme se traduit par une émission vers 255 nm. D'autres travaux montrent aussi la présence de centres colorés F à l'origine d'une luminescence à 360 nm. Cependant, ces phénomènes requièrent des énergies bien supérieures à celles de la bande interdite et ne peuvent être à l'origine des émissions observées dans notre cas.

Les deux bandes décrites ici présentent une évolution en intensité semblant directement corrélée au taux d'inversion. Plus la matrice est traitée à une température élevée, plus elle s'ordonne. Concernant la matrice traitée à 1200°C, le taux d'inversion n'étant pas nul, il existe des défauts de type antisites Zn_{Al} et Al_{Zn}. Ce mélange cationique permet la stabilisation au sein de la matrice de défauts excédentaires ou déficitaires en charges. D'une part, la présence de lacunes d'oxygène V_O²⁻ dans le voisinage d'un site octaédrique occupé par un cation Zn²⁺ favorise le piégeage d'un trou ce qui contribue à la neutralisation de l'excès de charges négatives de ce site. La présence de cette lacune peut entraîner la présence d'un niveau énergétique sous la BC (niveau 1'). D'autre part, un nouveau centre peut être créé par capture d'un trou piégé sur la lacune d'oxygène selon l'équation :



Le niveau piège formé sera plus profond dans la bande interdite du matériau (niveau 2'). On peut alors considérer que l'excitation d'un électron dans la BC ou sur le niveau 1' peut conduire à une désexcitation radiative vers le niveau 2', et donner naissance à l'émission à 585 nm (610 nm à basse température). Ces phénomènes sont régulièrement décrits dans les matrices d'oxyde de zinc ZnO. Un parallèle peut être fait entre la matrice ZnAl₂O₄ de structure spinelle et la matrice ZnO de structure wurtzite et possédant des énergies de bandes interdites proches, respectivement égales à 3,8 eV et 3,37 eV. Une émission jaune-verte est couramment observée pour des matrices ZnO synthétisées par différentes voies telles que la méthode sol-gel, voie organométallique ou autres voies de chimie douce [43][44]. Tout comme dans la structure spinelle directe, dans la structure wurtzite les atomes de zinc occupent des sites de coordinence tétraédrique. Les phénomènes menant à une émission dans le visible dans ZnO sont très similaires à ceux décrits précédemment [45][46], la présence en surface de lacunes d'oxygène provoque le piégeage d'un trou qui se recombine avec un électron piégé dans un niveau proche de la BC. Dans ce mécanisme, les défauts de surface tels que les ions O²⁻/O⁻, piègent les trous créés par irradiation, qui ensuite migrent vers une lacune située plus en profondeur dans la particule. Ce niveau de piège profond est localisé dans la bande interdite du semi-conducteur, au-dessus de la BV. La recombinaison de ce trou avec l'électron créé par irradiation piégé dans un niveau situé en dessous de la BC, donne lieu à l'émission jaune-verte.

Dans le cas présent, l'émission observée à 585 nm peut être attribuée à la présence de lacunes d'oxygène dans la structure (Figure II-29 : transition niveaux 1'-2'). L'ordonnement de la matrice à 1350°C (taux d'inversion faible) se traduit par une diminution en intensité de cette émission. De plus, le décalage en énergie observé avec l'augmentation de la température à laquelle la mesure de luminescence est effectuée peut s'expliquer du fait de la complexité du phénomène, le

niveau $1'$ peut être divisé en deux sous-niveaux d'énergie proche ($1'_a$ et $1'_b$). En fonction de la température de mesure, l'électron est piégé préférentiellement dans le niveau $1'_a$ pour les basses températures et sur le niveau $1'_b$ peuplé par activation thermique pour les plus hautes températures. Il en résulte l'observation d'une bande d'émission qui se décale de 610 à 585 nm lorsque la température augmente.

Enfin la deuxième émission observée à 460 nm peut être reliée à la présence d'atomes de zinc en site interstitiel. Des émissions dans le bleu, selon une cause similaire, ont été rapportées dans les matrices de ZnO [47]. Dans ces travaux, les auteurs placent le niveau d'énergie du défaut de zinc à 2,9 eV au-dessus de la BV, c'est-à-dire à une énergie très proche de la BC. L'émission décrite dans le ZnO est dans le même domaine de longueurs d'onde que celle trouvée ici. De plus, comme l'a montrée l'analyse structurale, des cations Zn^{2+} sont présents en site interstitiel octaédrique et leur proportion dans ces sites n'évolue pas entre 1200°C et 1350°C, il en est de même pour l'émission à 460 nm qui reste présente pour une excitation à 235 nm même après traitement à 1350°C. Cette émission est donc très probablement due à la transition d'un électron du niveau $1''$ vers le niveau $2''$ lié à la présence de Zn interstitiel (Figure II-29).

Les analyses structurales et optiques ont montré que la matrice non-dopée présente des défauts structuraux (lacunes, cations en site interstitiel...). La matrice $ZnAl_2O_4$ est souvent décrite dans la littérature comme non émissive, or nous venons de montrer que la synthèse de telle matrice par voie de chimie douce à de faibles températures permet de figer les défauts dans la structure et d'observer des émissions qui y sont liées. La présence de ces émissions de défaut ne sera cependant pas un frein à l'étude des matrices dopées au manganèse. En effet, les défauts et les ions manganèse peuvent être excités préférentiellement à des longueurs d'onde différentes.

b) Etude de la luminescence du composé $ZnAl_2O_4$ dopé par des ions Mn^{2+}

Comme décrit au paragraphe I.3.1 (cf chap 1 p19) la luminescence du manganèse divalent est associée à la transition ${}^6A_1-{}^4T_1({}^4G)$ dont l'énergie varie fortement avec le champ cristallin. La matrice $ZnAl_2O_4$ possédant deux sites cationiques de coordinence différente, et le taux d'inversion entre ces deux sites du manganèse divalent ayant été démontré variable avec la température, l'étude se focalisera ici sur l'influence de la température de synthèse sur les propriétés de luminescence.

Les spectres de réflexion diffuse réalisés sur des matrices non-dopées et dopées à différents taux et traitées à 800°C, 1200°C et 1350°C, sont donnés en Figure II-30.

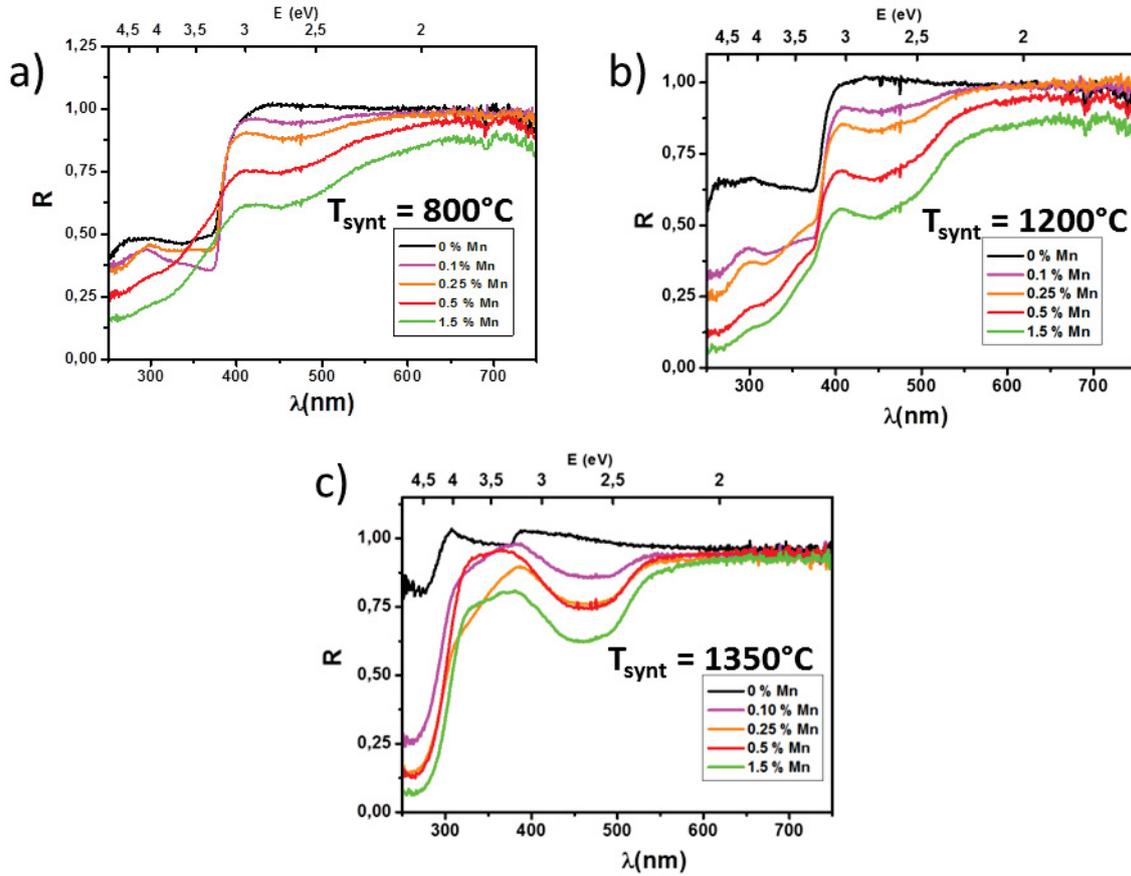


Figure II-30 : Spectres de réflexion diffuse réalisés sur les matrices ZnAl₂O₄ : Mn x% (x taux substitution molaire) : a) traitement à 800°C ; b) traitement à 1200°C ; c) 1350°C.

Plusieurs informations essentielles peuvent être tirées des spectres de réflexion diffuse de la Figure II-30.

L'étude de la matrice non-dopée a montré qu'à haute énergie, les transferts de charge vers 400 et 250 nm correspondaient respectivement aux transferts O-Zn en site octaédrique et tétraédrique. Ces deux transferts sont moins nettement identifiables sur les composés dopés. Il peut raisonnablement être pensé que de nouveaux transferts O-Mn viennent se superposer aux transferts O-Zn. Les spectres dans leur partie haute énergie sont très semblables pour un même taux de dopage pour des recuits de 800°C et 1200°C. Pour ces deux séries, la réflexion diffuse n'augmente avec la longueur d'onde que progressivement et une part significative de rayonnement visible est absorbée. Cette caractéristique, par analogie avec l'étude sur le recuit additionnel sous argon/hydrogène et son effet sur les propriétés optiques, marque la présence résiduelle de manganèse au degré d'oxydation +III (transfert d'intervalle). L'absence d'une telle caractéristique sur les spectres obtenus à 1350°C peut donc être interprétée comme l'achèvement de la réduction totale du manganèse au degré d'oxydation +II. Ces résultats sont en bonne corrélation avec l'étude RPE présentée précédemment.

Enfin, une bande de transfert intra-atomique, de forme grossièrement gaussienne est observée entre 400 et 550 nm (centrée à 470 nm). Cette bande est interprétée comme la signature d'un transfert $d-d$ des ions Mn^{2+} en site tétraédrique sachant que :

(i) les transferts $d-d$ en site centrosymétrique des ions Mn^{2+} (transfert interdit par les règles de sélection) sont peu intenses : généralement non-observable pour les faibles concentrations en manganèse,

(ii) l'intensité de la bande augmente avec le taux de manganèse et avec la température de recuit. Nous avons déjà montré que l'élévation de la température de traitement provoque le passage du manganèse du site octaédrique au site tétraédrique (RPE),

(iii) La position vers 470 nm de cette transition correspond à la position de la transition ${}^6A_1-{}^4T_{1g}$ attendue pour le manganèse +II en site tétraédrique d'après son diagramme de Tanabe-Sugano et les références de la littérature (voir chap.I). Cependant, l'enveloppe relativement large de la bande d'absorption peut aussi être interprétée comme une convolution des absorptions vers les différents premiers niveaux excités (${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$, voir ${}^4E_g/{}^4A_{1g}$).

Une étude des propriétés d'émission en fonction de la concentration a été réalisée de façon à évaluer quelle était la concentration optimale en manganèse. La Figure II-31 a) illustre les résultats obtenus pour des concentrations variant de 0% à 1,5% sur des poudres traitées à 800°C. La Figure II-31 b) montre l'évolution de l'intensité de luminescence (aire intégrée) en fonction de la concentration. L'émission est associée à une large bande maximale à 725 nm. Le maximum de la courbe indique le seuil d'extinction pour une concentration se situant entre 0,5% et 1,5%.

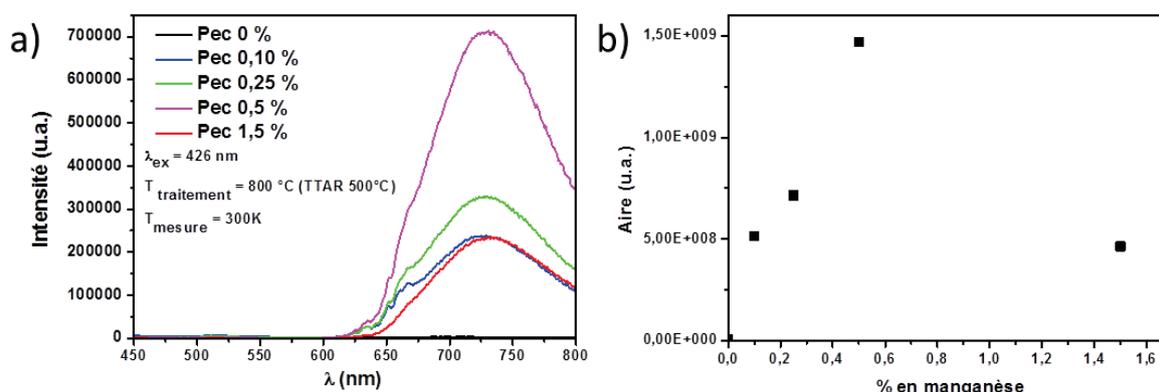


Figure II-31 : a) Spectres d'émission pour différents taux de dopage en manganèse et b) évolution de l'aire de la bande d'émission centrée à 725 nm avec la concentration en manganèse.

Lorsque l'on augmente cette concentration jusqu'à 1,5%, l'intensité de l'émission diminue drastiquement et atteint un niveau équivalent à celui d'une concentration égale à 0,1%. Ce phénomène traduit un effet d'extinction par concentration. La courbe d'évolution d'intensité de luminescence en fonction de la concentration en ions manganèse présente d'ailleurs une courbe en cloche caractéristique. Par la suite, l'étude sera réalisée sur la matrice présentant les propriétés optimales, soit celle de composition $Zn_{0,995}Mn_{0,005}Al_2O_4$.

La Figure II-32 a) présente la variation de luminescence du composé dopé 0,5% en manganèse en fonction de la température de traitement. Pour des températures allant de 800°C à 1200°C, la répartition spectrale de l'émission est très semblable d'une température de recuit à l'autre. En revanche, les intensités détectées varient significativement, le maximum étant atteint

pour un traitement à 1200°C. Pour des traitements thermiques de 1200°C à 1350°C, une forte modification spectrale est observée, la luminescence associée à un traitement à 1350°C étant maximum à 510 nm. Une extinction quasi-totale de la bande d'émission centrée à 725 nm a lieu. À partir des résultats de RPE et de diffraction des rayons X, ainsi que de l'étude bibliographique présentée au chapitre I, l'émission à 725 nm peut être *a priori* attribuée aux ions Mn²⁺ en site octaédrique et l'émission à 510 nm aux ions Mn²⁺ en site tétraédrique. L'augmentation de l'intensité de la bande à 725 nm peut être reliée à un effet réducteur des traitements thermiques à des températures de plus en plus élevées. Pour la matrice dopée avec 0,25% d'ions Mn²⁺ (Figure II-32 b)), l'intensité de l'émission à 725 nm se trouve dans la zone ascendante du graphique représentant l'évolution de cette intensité en fonction de la concentration en Mn²⁺ (Figure II-31 b)), les augmentations d'intensité seront bien liées à l'augmentation en concentration dans les sites octaédriques des ions Mn²⁺, et non à une extinction par concentration (perte d'intensité due à des transfert d'énergie entre cations luminescents proches voisins). L'évolution de l'intensité en fonction des températures de traitement suit la même évolution que pour la matrice dopée à 0,5% en manganèse, excepté pour le traitement à 1350°C qui ne permet pas une migration totale des cations en site de coordinence 4. De la comparaison de ces résultats, l'on peut déduire que la matrice dopée à 0,5% de manganèse se trouve du côté ascendant de la courbe d'extinction et que l'évolution des intensités des bandes d'émission suivra les évolutions de concentration des ions Mn²⁺.

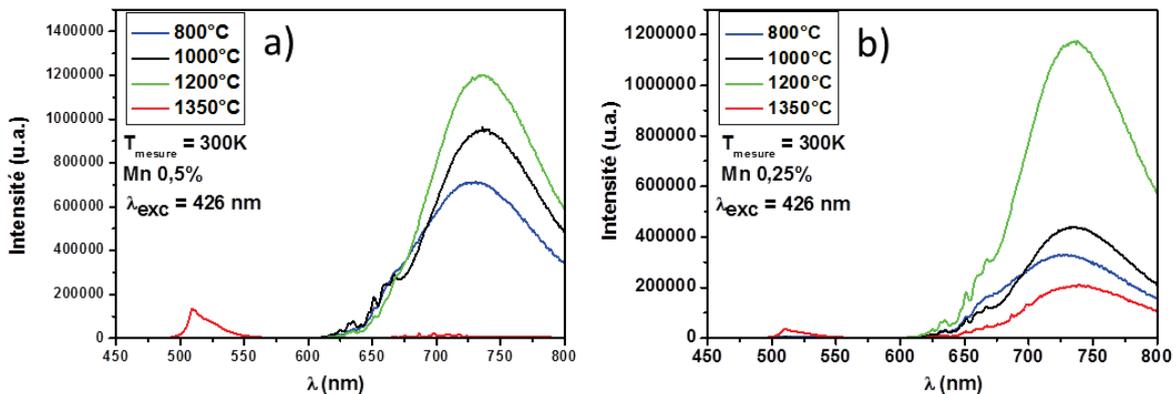


Figure II-32 : Spectres d'émission du composé Zn_{1-x}Mn_xAl₂O₄ dopé par des ions manganèse pour différentes températures de traitement thermique pour a) x = 0,005 et b) x = 0,0025.

Une étude plus complète des spectres d'émission et d'excitation sur les échantillons dopés à 0,5% en manganèse recuit à 1350°C et 1200°C est présentée en s'appuyant sur des spectres d'intensité normalisée.

Comme décrit au chapitre I, l'énergie associée à la luminescence des ions Mn²⁺ reflète l'influence du champ cristallin autour de l'ion dopant. Le spectre d'excitation se présente sous forme d'un ensemble de bandes/raies dues aux passages des électrons du niveau fondamental ⁶A₁(⁶S) vers les niveaux ⁴E(D), ⁴T₂(D), ⁴A₁(G)⁴E(G) et ⁴T₂(G) [22][30]. Le spectre d'excitation présenté en Figure II-33 a) obtenu pour le traitement à 1350°C permet d'identifier clairement les transitions du niveau fondamental ⁶A₁ vers ces niveaux excités. Les valeurs sont répertoriées dans le Tableau II-7.

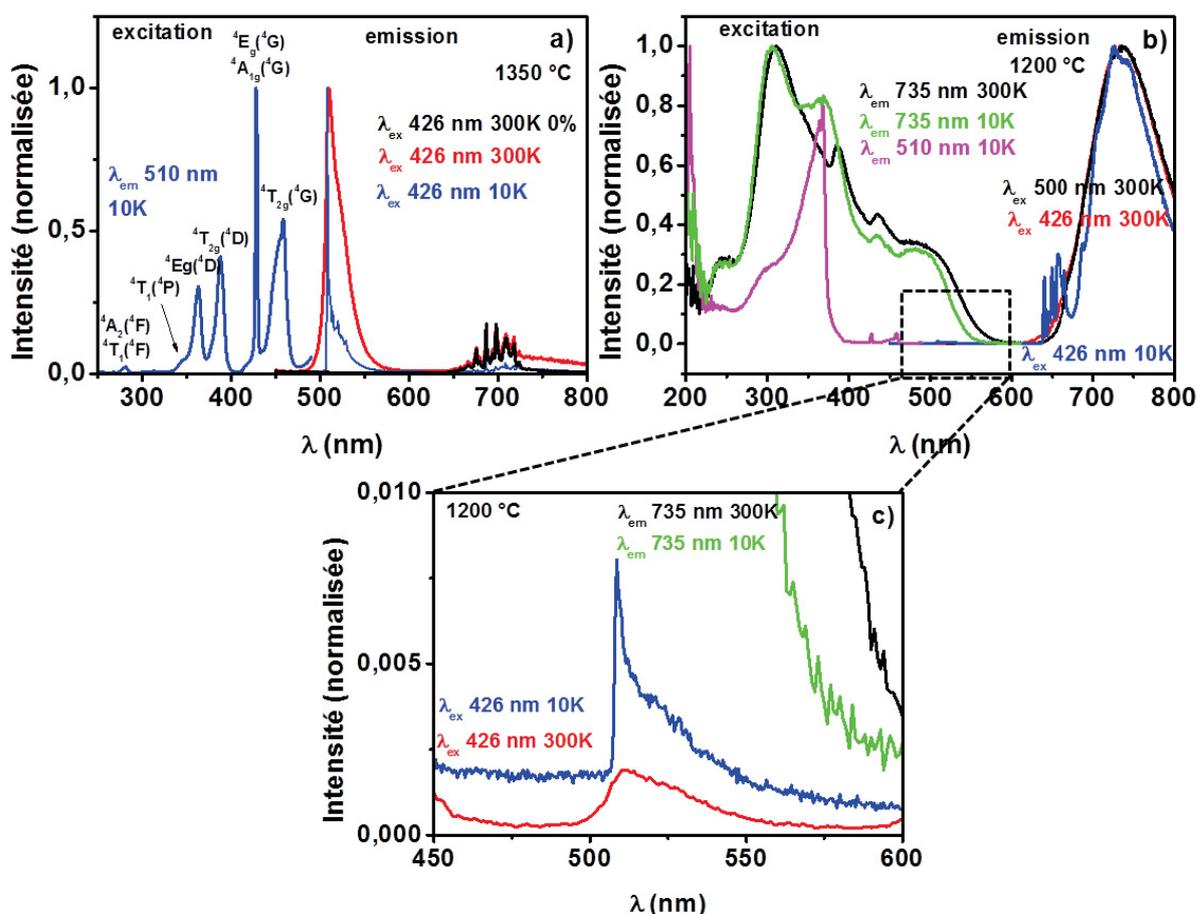


Figure II-33 : Spectres d'émission et d'excitation normalisés au maximum de leur intensité pour la matrice ZnAl₂O₄ dopée 0,5% Mn en fonction de la température : a) un traitement thermique de 1350°C et b) 1200°C, c) zoom spectre b).

Les mesures réalisées à basse température (10K) permettent d'obtenir une meilleure résolution des raies d'excitation pour l'émission à 510 nm. Pour la matrice traitée à 1200°C, le spectre d'excitation associé à l'émission à 735 nm (Figure II-33 b)) est composé de bandes de largeur variable se recouvrant sur la gamme 250-550 nm, dans ce cas les mesures basses températures ne permettent pas une meilleure résolution des excitations observées. Cependant une fine bande d'excitation est observée à 434 nm et peut être attribuée à la transition du niveau fondamental ${}^6A_1({}^6S)$ vers le niveau ${}^4A_1(G)4E(G)$, qui est un niveau dont le positionnement en énergie est indépendant du champ cristallin. Les autres niveaux ne sont pas positionnés aux mêmes énergies que pour le spectre d'excitation obtenu pour la matrice traitée à 1350°C, reflétant l'influence d'un champ cristallin associé à la présence des ions Mn²⁺ dans un site moins régulier.

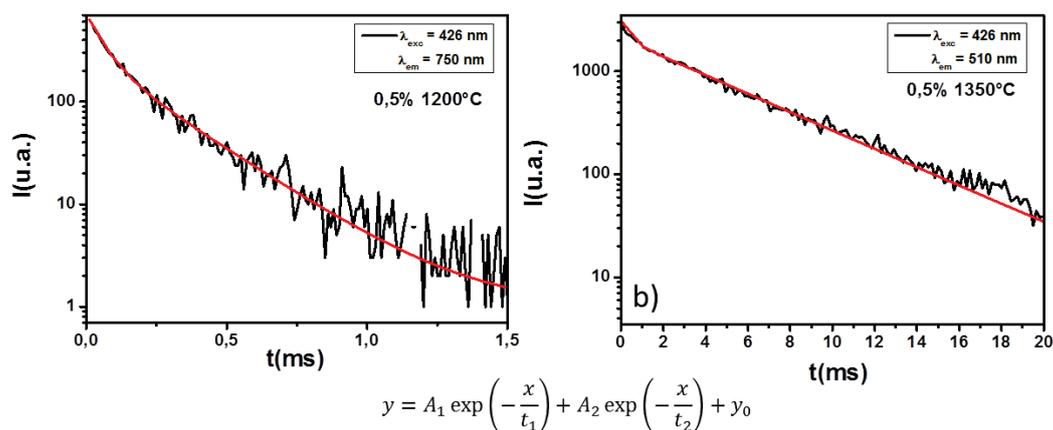
L'étude des émissions obtenues en fonction de la température de traitement peut être corrélée avec les résultats décrits dans la littérature (voir chapitre I). Pour la matrice traitée à 1350°C (Figure II-33 a)), l'émission principale est observée à 510 nm, les mesures à 10K révèlent une structuration de la bande d'émission liée à la transition ${}^4T_{1g}-{}^6A_1$. Cette émission est caractéristique de la présence des ions Mn²⁺ en site de coordination 4. De plus, des raies fines sont présentes dans la gamme 650-750 nm, elles peuvent être attribuées comme montré lors de l'étude de la matrice non-dopée à la présence à l'état de trace de chrome trivalent (la présence d'ions Mn⁴⁺ peut être écartée au vu des résultats obtenus en RPE).

Tableau II-7 : Emissions observées pour les matrices Zn_{0,995}Mn_{0,005}Al₂O₄ traitées à 1200°C et 1350°C.

Niveaux de l'ion libre Mn ²⁺ (3d ⁵)	Niveaux dans les sites tetraédrique/octaédrique	Positions des niveaux en nm (cm ⁻¹) pour le composé traité à 1350°C (site tétraédrique)	Positions des niveaux en nm (cm ⁻¹) pour le composé traité à 1200°C (site octaédrique)
⁴ G	⁴ T _{1g}	Non observée	Non observée
	⁴ T _{2g}	434 (23041,47) <λ _{em} <475 (21052,63)	462 (21645,02) <λ _{em} <559 (17889,09)
	⁴ E _g / ⁴ A _{1g}	428 (23364,49)	434 (23041,5)
⁴ D	⁴ T _{2g}	388 (25773,13)	369 (27100,27)
	⁴ E _g	363 (27548,20)	352 (28409,09)

Pour la matrice traitée à 1200°C, l'émission caractéristique des ions Mn²⁺ en site tétraédrique à 510 nm est présente mais avec une très faible intensité (Figure II-33 c)), la mesure à basse température permet d'obtenir une bande mieux définie. La faiblesse en intensité de cette émission est en partie due au fait qu'elle se trouve dans la zone d'excitation de la luminescence rouge à 725 nm et est donc en partie réabsorbée. Dans la gamme de longueurs d'onde de 600 à 800 nm, les mesures basses températures permettent d'observer les fines raies toujours attribuables à la présence d'ions Cr³⁺ dans la matrice. La seconde émission présente dans cette gamme est une large bande centrée à 725 nm. L'attribution de cette bande d'émission à des cations Mn³⁺ peut être écartée car même si ce degré d'oxydation est stabilisé, l'effet Jahn-Teller serait trop important pour pouvoir observer les émissions correspondantes, comme déjà montré dans ZnAl₂O₄ [48]. Cette émission peut alors être liée à la présence d'ions Mn²⁺ en site octaédrique irrégulier. La modification du champ cristallin par la variation de l'environnement de ces ions provoque un décalage de l'émission dans le rouge, et est corrélé au spectre d'excitation associé. Ces interprétations sont totalement en adéquation avec les observations faites en RPE et RMN.

De plus, des mesures de déclin ont été réalisées (Figure II-34). Pour l'émission verte la courbe a été ajustée par une double exponentielle car la désexcitation peut se produire par deux phénomènes en compétition. La durée de vie associée à la première exponentielle est de 4,8 ms (pour une excitation à 426 nm et une émission à 510 nm), en bonne corrélation avec les valeurs reportées dans la littérature [22]. La seconde composante plus rapide est égale à 0,3 ms et est certainement liée à des phénomènes de désexcitation de cinétique plus rapide car impliquant des défauts de matrice. La composante à 0,3 ms a un poids moitié moins important que la composante à 4,8 ms. Le déclin pour l'émission rouge a été mesuré pour une excitation à 426 nm et une émission à 750 nm. Pour le déclin de cette émission, une double exponentielle a aussi été utilisée pour affiner la courbe. Les durées de vie associées sont de 50 μs et 250 μs avec des contributions proches. Il existe peu de références de luminescence rouge attribuée à des ions Mn²⁺ en site octaédrique, mais on pouvait s'attendre à une durée de vie plus courte [49].



$$y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) + y_0$$

paramètres	1350°C	1200°C
y_0	1	1
A_1	2095	450
t_1 (ms)	4,8	0,05
A_2	1000	270
t_2 (ms)	0,3	0,250

Figure II-34 : Courbes de déclin de luminescence pour la matrice ZnAl_2O_4 dopée à 0,5% en manganèse pour des traitements à a) 1350°C et b) 1200°C. Les paramètres issus de l'affinement sont regroupés dans le tableau.

Le passage d'une luminescence rouge (1200°C) à une luminescence verte (1350°C) est totalement corrélé à la migration des cations Mn^{2+} des sites octaédriques vers les sites tétraédriques. Ces évolutions en émission sont totalement cohérentes avec les résultats obtenus en DRX, RPE et RMN, qui montrent toutes une évolution vers une structure de type direct avec la température. Pour les matériaux obtenus à 1350°C, la matrice s'ordonne et devient totalement directe, les atomes de zinc et d'aluminium occupent alors respectivement les sites de coordinance 4 et 6. À 1200°C, les ions Mn^{2+} se distribuent sur les deux environnements. La luminescence rouge (large bande à 725 nm) est associée aux ions en site octaédrique et l'émission verte est observée à de faibles intensités. Lorsque la concentration en manganèse en site octaédrique décroît, par migration des cations avec la température, la réabsorption de cette émission est moindre. La luminescence verte est alors observable lorsque les ions manganèse ont totalement migré en site tétraédrique. Notons qu'à 1350°C les études de luminescence (de même que les mesures RPE) montrent que les ions manganèse sont localisés exclusivement en site tétraédrique alors que le taux d'inversion issus des affinements de diffraction de rayons X, et traduisant la mobilité des ions Zn^{2+} , prend une valeur de 3. La totale migration des ions manganèse se fait donc prioritairement par rapport à celle des ions zinc.

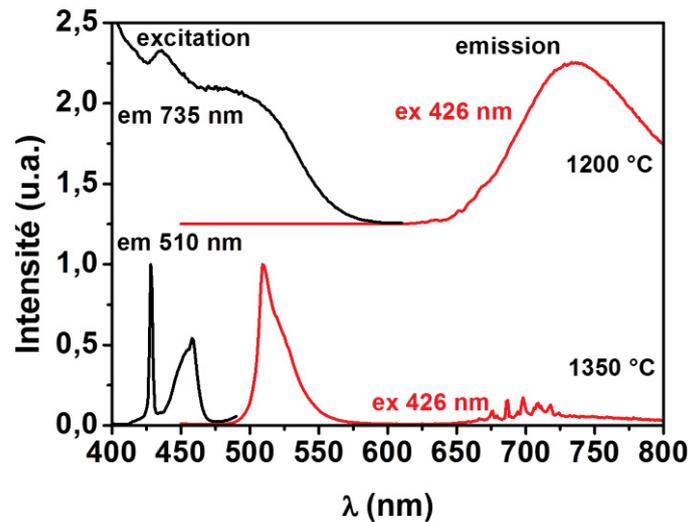


Figure II-35 : Spectres d'excitation et d'émission pour ZnAl_2O_4 dopé 0,5% Mn.

La combinaison des analyses structurales par diffraction des rayons X et par mesure RPE, RMN, et photoluminescence a permis de décrire avec précision l'évolution des migrations cationiques en fonction de la température de traitement thermique du matériau. La modification des propriétés d'émission de cette matrice est étroitement corrélée à ces migrations cationiques, le contraste optique étant optimal entre 1200°C et 1350°C (passage rouge-vert) pour une même source d'excitation (426 nm) (Figure II-35), ce qui rendra l'utilisation de ces matériaux plus aisée dans des dispositifs de capteur thermique.

Remarque : Des photographies des poudres sous excitation UV ne sont pas présentées ici, car l'intensité des émissions étant faible et l'addition de la source d'excitation à 426 nm correspondant à un rayonnement dans le bleu, il n'est pas possible de distinguer la luminescence rouge ou verte des matériaux.

II.4 Modulation des propriétés de thermo-chromo-luminescence par modification de composition

Avec pour objectif de moduler les températures de thermo-chromo-luminescence, deux nouvelles matrices spinelles d'insertion des ions Mn^{2+} ont été choisies. Les composés de cette partie ont été synthétisés par la voie de synthèse Pechini et ont subi des traitements thermiques similaires à ceux réalisés précédemment (entre 500°C et 1350°C), suivi d'un traitement réducteur additionnel.

II.4.1 Étude de la matrice spinelle présentant un excès d'ions aluminium : $\text{ZnAl}_{2,2}\text{O}_{4+\delta}$: Mn^{2+} 0,5%

La possibilité démontrée précédemment des phases spinelles, notamment de cristallites nanométriques, d'accepter des écarts à la stœchiométrie Zn/Al, nous a amené à tenter d'élaborer des composés excédentaires en ions Al^{3+} . L'idée ici, est de diminuer les températures de thermo-chromo-luminescence, en forçant les ions Mn^{2+} à un retour plus rapide en site tétraédrique avec l'augmentation de la température de synthèse. En effet, les ions aluminium ayant une préférence

octaédrique marquée, il peut-être imaginé qu'un excès de ces derniers, va permettre de « saturer » le sous-réseau octaédrique et ainsi forcer les ions Mn^{2+} à peupler des sites tétraédriques.

a) Analyse structurale

L'analyse structurale a été réalisée sur le même principe que précédemment. L'affinement par la méthode Le Bail, puis Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X permet d'avoir accès aux données structurales regroupées dans le Tableau II-8. Le modèle de composition chimique choisi permet un respect de l'électroneutralité de la structure pour une sur-stœchiométrie en aluminium. Il prend en compte la présence de lacunes cationiques en sites tétraédrique et octaédrique. En effet, la formule obtenue pour une matrice non-dopée est $ZnAl_{2,2}O_{4,3}$. L'ajout en surplus d'atomes d'aluminium entraîne la nécessité d'une augmentation en atomes d'oxygène, mais ce ne peut être qu'un jeu d'écriture. Le réseau cristallin des spinelles étant bâti sur un réseau cubique faces centrées compact d'anions, il n'est pas possible d'ajouter d'anions excédentaires dans cette structure. Ce surplus d'anions est obligatoirement électroniquement compensé par la présence de lacunes cationiques. Ces lacunes cationiques peuvent être distribuées soit en sites tétraédriques, soit en sites octaédriques, soit dans les deux. Ici nous avons choisi un modèle incluant des lacunes dans 1/3 des sites tétraédriques et 2/3 des sites octaédriques, c'est-à-dire nous avons considéré une distribution des lacunes cationiques statistique (aléatoire) entre les deux sites tétraédrique et octaédrique. La formule d'un tel composé s'écrit alors : $(Zn_{0,93-x}Al_{0,06+x}\square_{0,01})[Zn_xAl_{1,98-x}\square_{0,02}]O_4$. Les affinements des diffractogrammes de rayons X réalisés sont donnés en Figure II-36. Une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics est visible traduisant l'augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température de traitement thermique. Ces tailles sont respectivement de 27 nm, 40 nm et 58 nm pour des traitements à 800°C, 1000°C et 1200°C. À températures comparables, elles sont inférieures à celles trouvées pour la matrice stœchiométrique en aluminium (cf p57).

Tableau II-8 : Paramètres structuraux obtenus par affinement sur diffraction des rayons X.

T° synthèse	Taille cristallites (nm)	Paramètre de maille (Å)	Taux d'inversion*(%)	Facteurs de fiabilité**			
				Phase identifiée	Rp	Chi2	Bragg R-Factor
Pec 800°C	27	8,085(1)	2,9	Spinnelle Al ₂ O ₃ traces	4,64	3,59	2,20
Pec 1000°C	40	8.084(7)	1,2	Spinnelle Al ₂ O ₃ traces	5,12	2,98	2,23
Pec 1200°C	58	8.084(5)	0	Spinnelle Al ₂ O ₃ traces	5,56	3,11	2,42

* (Zn+Mn) en site octaédrique, ** sans aucune correction additionnelle

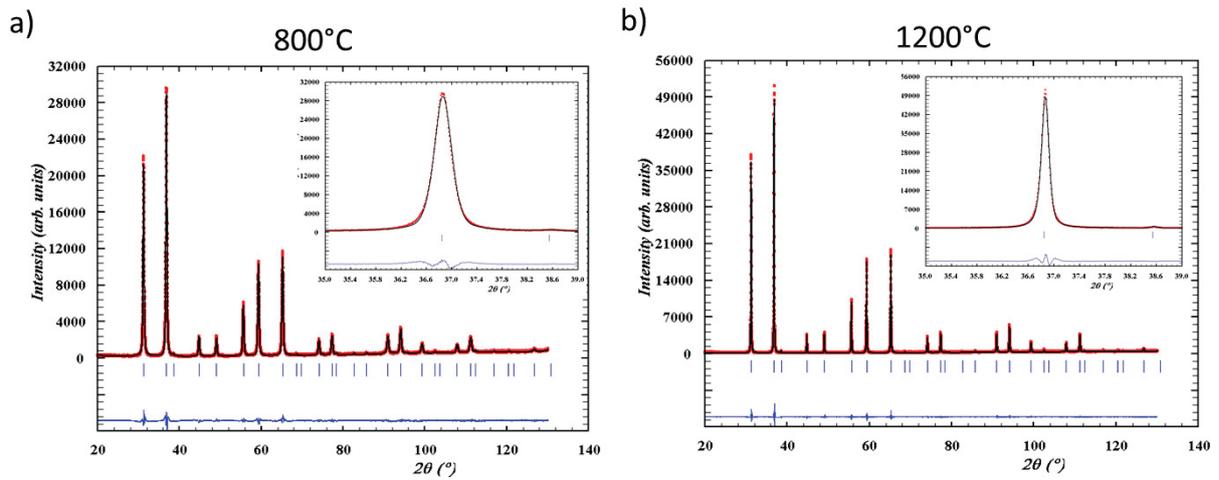


Figure II-36 : Diffractogrammes de rayons X affinés par la méthode Rietveld pour un traitement thermique de a) 800°C et b) 1200°C pour la matrice $\text{ZnAl}_{2,2}\text{O}_{4,3}$.

Les taux d'inversion des cations divalents dans ces composés excédentaires en aluminium sont inférieurs à ceux trouvés pour les matrices ZnAl_2O_4 et décroissent, comme précédemment, de manière asymptotique avec la température de recuit. À 1200°C, le spinelle est totalement direct. Ceci semble donc confirmer qu'il est plus difficile pour les cations divalents d'aller occuper les sites octaédriques dans le composé surstœchiométrique en aluminium que dans le composé stœchiométrique ZnAl_2O_4 : Mn. Notons la présence dans ces matériaux d'une phase secondaire très minoritaire d'oxyde d'aluminium, montrant que la limite d'insertion de l'aluminium est dépassée : la surstœchiométrie en ions Al^{3+} est trop importante pour que les phases spinelles tolèrent cette excès. Ceci quelle que soit la température de synthèse. En effet, pour les trois températures de traitement testées (800°C, 1000°C, 1200°C), la présence de cette phase est détectée (Figure II-37).

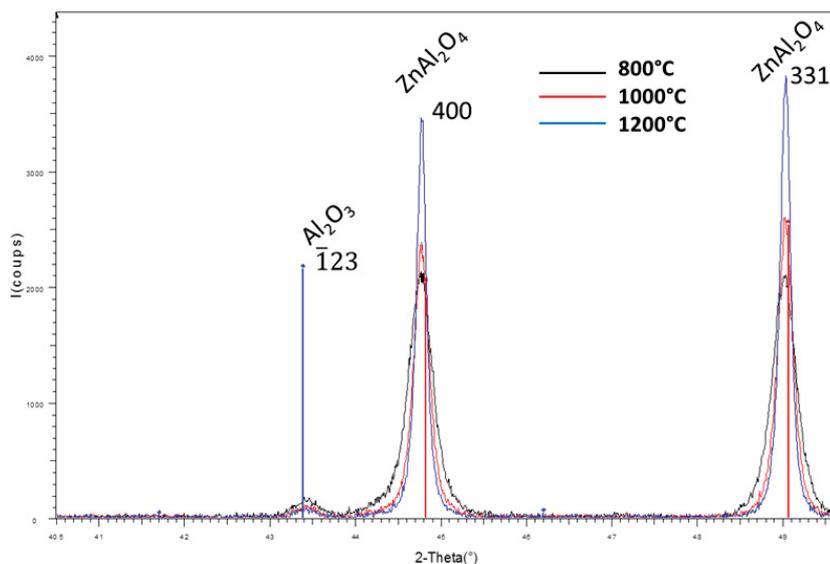


Figure II-37 : Diffractogrammes des rayons X, zoom sur la gamme angulaire 41°-50°.

La présence de cette phase minoritaire peut par ailleurs expliquer qu'à température de recuit similaire, les tailles de cristallites soient plus faibles ici que pour les composés stœchiométriques ; les grains de la phase secondaire agissant comme autant de plots de blocage du frittage.

b) Analyse par RMN et RPE

Les analyses par RMN réalisées sur les échantillons surstœchiométriques en aluminium montrent bien que l'intensité du signal caractérisant l'occupation par les ions aluminium des sites octaédriques diminue de manière constante (pour les échantillons dopés) entre les températures de traitement de 800°C et 1200°C (Figure II-38). À 800°C, l'échantillon dopé présente un spectre similaire à l'échantillon non-dopé, dans ce cas les ions manganèse ne perturbent pas le signal lié aux ions aluminium, cela peut indiquer que les cations manganèse sont en grande majorité au degré d'oxydation +III, ou positionnés dans un site pour lequel les interactions avec les ions Al^{3+} en site octaédrique sont négligeables.

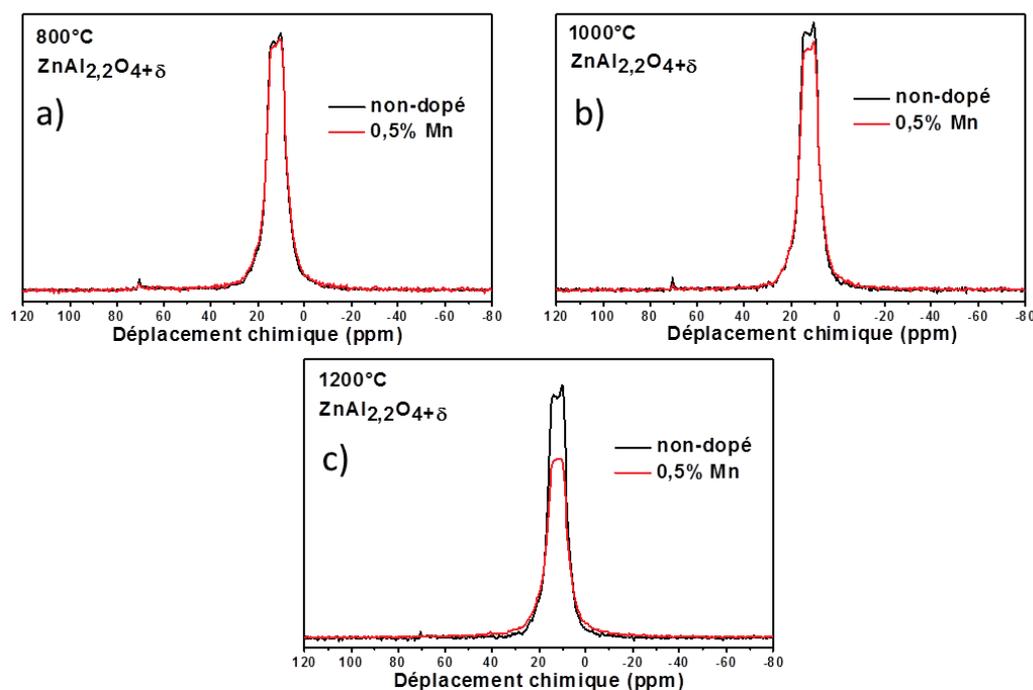


Figure II-38 : Spectres RMN ^{27}Al (MAS) de la matrice $ZnAl_{2,2}O_{4+\delta}$ non-dopée et dopée 0,5% Mn pour des traitements thermiques à a) 800°C, b) 1000°C et c) 1200°C.

Les analyses de RMN seules ne peuvent permettre de dire si la diminution du signal de ^{27}Al est due à la présence en plus grande quantité d'ion Mn^{2+} ou à leur migration dans des sites d'influence plus grande. Comme pour l'analyse réalisée sur la matrice stœchiométrique, le complément apporté par les résultats de RPE répond en partie à cette interrogation.

Les analyses RPE donnent des résultats comparables à ceux obtenus pour la matrice stœchiométrique (Figure II-39). Cependant, les raies interdites sont de plus faibles intensités et les variations d'intensité des raies principales avec la température de recuit sont faibles et ce dès 800°C. Le signal est, rappelons-le, la somme des signaux dus aux ions Mn^{2+} en site tétraédrique et de ceux présent dans un site irrégulier ou distordu (probablement octaédrique). Le signal obtenu dès 800°C

étant plus régulier que celui obtenu pour la matrice stœchiométrique, la proportion de cations Mn^{2+} en sites tétraédriques est plus importante dans les composés surstœchiométriques.

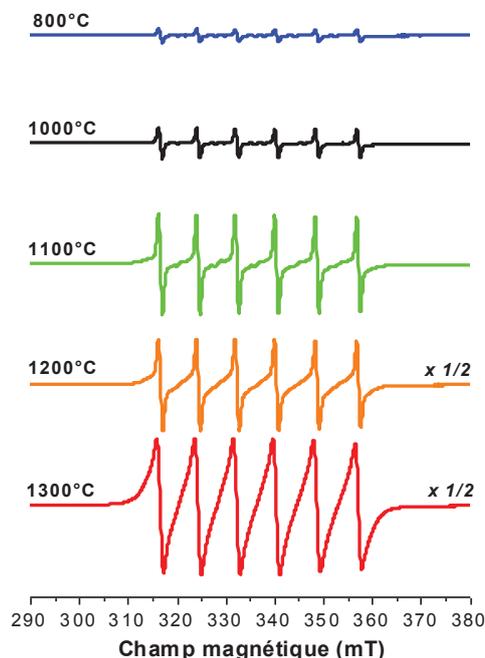


Figure II-39 : Spectre RPE obtenus à température ambiante pour la matrice $ZnAl_{2,2}O_{4+\delta}$, dopée 0.5% Mn, traitée à différentes températures.

De plus, la concentration en ions manganèse divalent augmente avec la température de traitement (Tableau II-9) et les ions s'ordonnent dans les sites de coordination 4 de la structure. Cependant, les calculs quantitatifs des pourcentages atomiques en ions Mn^{2+} dans la structure pour le traitement à 1200°C, pour lequel la structure est déjà ordonnée, donne une valeur de concentration bien plus faible que la concentration cible de 0,5%. Même si la migration en site tétraédrique des ions Mn^{2+} se fait dès 1000°C, il est nécessaire de traiter le matériau à plus haute température pour réduire l'ensemble des ions Mn^{3+} présent dans la matrice.

Tableau II-9 : Paramètres RPE issus de l'analyse des spectres présentés pour la matrice $ZnAl_{2,2}O_{4+\delta}$: 0,5% Mn. Les facteurs g et les pourcentages molaires d'ions Mn^{2+} pour différentes températures de traitement sont donnés.

$T_{\text{synthèse}}$	g	$[Mn^{2+}]_{\text{RPE}}$ (%mol.)
800°C	2,0016(2)	0,013(1)
1000°C	2,0015(2)	0,023(1)
1100°C	2,0013(2)	0,140(5)
1200°C	2,0013(2)	0,235(8)
1300°C	2,0013(2)	0,435(9)

Les analyses RPE permettent de préciser les proportions d'ion Mn^{2+} en fonction de la température, montrant la nécessité de traiter à plus haute température les matériaux pour en augmenter la concentration en ions Mn^{2+} , même si la modification de distribution des ions Mn^{2+} a lieu dès 1000°C.

c) Analyse des propriétés de luminescence.

Les spectres de réflexion diffuse sont donnés en Figure II-40. Les bandes d'absorption relatives au transfert de charge O-Zn_{Td} sont visibles pour les trois températures de traitement thermique à 300 nm. En revanche, la bande de transfert de charge O-Zn_{Oh} identifiée à 370 nm sur la matrice non dopée (Figure II-26 p66) n'est visible que pour le traitement à 800°C. La prépondérance de l'absorption à 300 nm peut être directement corrélée aux faibles taux d'inversion A²⁺/Al³⁺ calculés par les affinements, le zinc se trouvant majoritairement dans les sites tétraédriques. Pour les matrices dopées à 0,5% en ions manganèse, on observe des bandes d'absorption comparables à ce qui a été observé en Figure II-30. Notre interprétation du phénomène demeure d'ailleurs la même : ces absorptions sont attribuées à des transferts d'intervalence reliées à la présence résiduelle d'ions Mn³⁺ et aux absorptions des ions Mn²⁺ qui se trouvent dans cette gamme de longueurs d'onde.

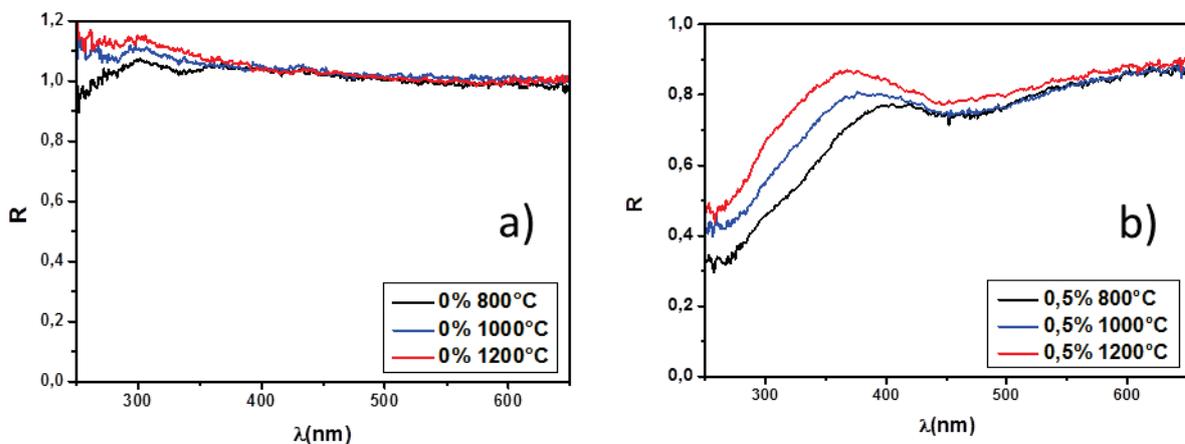


Figure II-40 : Spectre de réflexion diffuse réalisé sur a) ZnAl_{2,2}O_{4,3} et b) ZnAl_{2,2}O_{4,3} : Mn 0,5%.

L'étude des propriétés de luminescence de la matrice dopée à 0,5% de manganèse divalent révèle de nombreux points de convergence par rapport à ceux enregistrés sur la matrice stœchiométrique. Les spectres d'excitation présentés sur la Figure II-41 a) montrent clairement une structure en bandes discrètes et déconvoluées pour l'émission à 510 nm, et au contraire une seule large bande pour l'émission à 730 nm, cela a déjà été interprété précédemment comme la signature des sites tétraédriques beaucoup plus réguliers que les sites octaédriques. Les spectres d'émission (Figure II-41 b)) réalisés pour des traitements à 800°C, 1000°C et 1200°C présentent les deux émissions caractéristiques du manganèse dans les deux sites de la structure spinelle. À 800°C, la bande d'émission majoritaire est celle centrée à 735 nm dans le rouge : Mn²⁺ en site octaédrique. L'émission dans le vert est cependant observable ($\text{Int}_{\text{max } 510} / \text{Int}_{\text{max } 733} = 0,042$). Ceci est certainement dû au fait d'un peuplement déjà relativement significatif des sites tétraédriques par les ions Mn²⁺ (visible en RPE). Pour un traitement à 1000°C, une situation intermédiaire est atteinte. Les deux émissions sont présentes avec des maxima d'intensité du même ordre de grandeur ($\text{Int}_{\text{max } 510} / \text{Int}_{\text{max } 733} = 1,41$). La luminescence observée est cependant moins intense que pour les matrices traitées à 800°C et 1200°C. Enfin, à 1200°C seule l'émission verte du Mn²⁺ en site tétraédrique est visible et l'absence d'émission à 730 nm permet l'observation des raies reflétant la présence d'ions Cr³⁺.

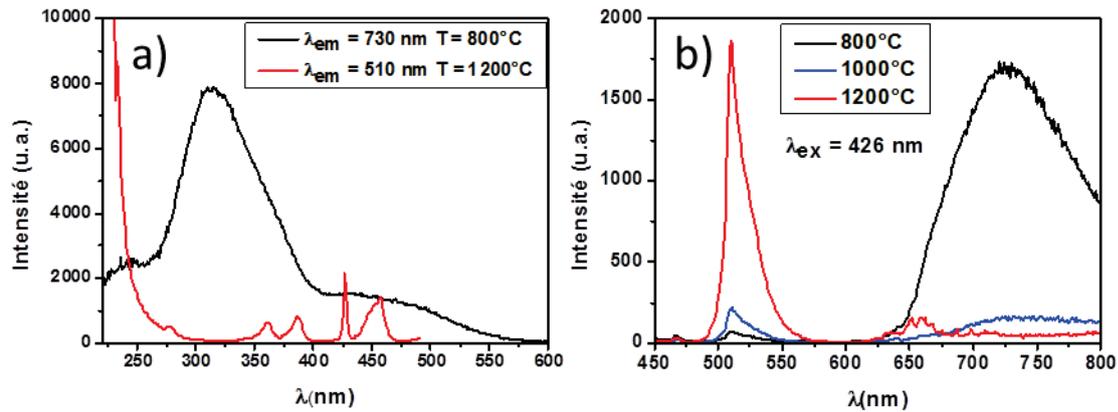


Figure II-41 : Spectres d'excitation et d'émission pour $\text{ZnAl}_{2,2}\text{O}_{4+\delta} : \text{Mn } 0,5\%$.

Le passage de la luminescence rouge à la luminescence verte a donc lieu entre 800°C et 1200°C. Les changements de la gamme et de l'étendue de la température de modification de la longueur d'onde d'émission peuvent donc être contrôlés en jouant sur la composition de la matrice. La température de passage d'une structure désordonnée à une structure spinelle directe a donc été réduite significativement (plus d'une centaine de degré) par ajout de cation Al^{3+} en excès dans la matrice ZnAl_2O_4 .

II.4.2 Substitution de Zn^{2+} par Mg^{2+} : étude de la matrice $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}^{2+} 0,5\%$

En modifiant la stœchiométrie de la matrice initiale ZnAl_2O_4 en aluminium, nous avons vu qu'il était possible de changer fortement les propriétés de thermo-chromo-luminescence. Dans la partie qui suit, une matrice spinelle où la totalité du zinc a été substituée par des atomes de magnésium est étudiée d'un point de vue structural et des propriétés optiques.

L'idée gouvernant nos tentatives d'élaboration de matrices MgAl_2O_4 est la réciproque à la tentative précédente sur les spinelles surstœchiométriques en aluminium. En effet, le choix de substituer le zinc par le magnésium a été motivé par le fait que les matrices MgAl_2O_4 présentent des taux d'inversion significativement plus importants que les matrices ZnAl_2O_4 , allant de 13% [50] à 20-30% [51], selon les analyses de la littérature. Or, nous avons déjà montré dans le paragraphe consacré à notre propre modèle *ab-initio* de prédiction de la cristallisation des phases spinelles selon un réseau direct ou inverse, qu'une forte résistance au peuplement des octaèdres par des ions A^{2+} est le panachage de cations de taille différente dans ce sous-réseau octaédrique. Ainsi, l'occupation des sites octaédriques par des ions magnésium produit, de fait, un tel panachage de taille. Il peut alors être pensé que cela « pré-acclimate » le sous-réseau octaédrique à la présence des ions Mn^{2+} . L'effet inverse au précédent peut donc être escompté, soit : une augmentation des températures de thermo-chromo-luminescence.

a) Analyse structurale

Les affinements des diffractogrammes de rayons X sur les composés dopés recuits à 1200°C et 1350°C sont reportés en Figure II-42. Ils ont été réalisés en prenant en compte la présence en

impureté de traces de magnésie. En effet, dans les deux cas la présence de traces très minoritaire d'oxyde MgO est observée (n°00-45-0946). Les affinements structuraux ont été réalisés suivant le procédé Le Bail et Rietveld. Les cations Mg^{2+} et Al^{3+} étant isoélectroniques, la détermination des taux d'inversion n'est dans ce cas pas possible. L'information prédominante recherchée est donc manquante. Les données structurales issues des affinements sont regroupées dans le Tableau II-10.

Tableau II-10 : Paramètres structuraux obtenus par affinements sur $MgAl_2O_4$: Mn 0,5%

T° synthèse	Paramètre de maille (Å)	Facteurs de fiabilité*			
		Phase	Rp	Chi2	Bragg R-Factor
Pec 1200°C	8,0836(7)	Spinelle	6,42	7,35	6,49
		MgO			Lebail
Pec 1350°C	8,0839(4)	Spinelle	8,75	2,86	6,41
		MgO			Lebail

* sans aucune correction additionnelle

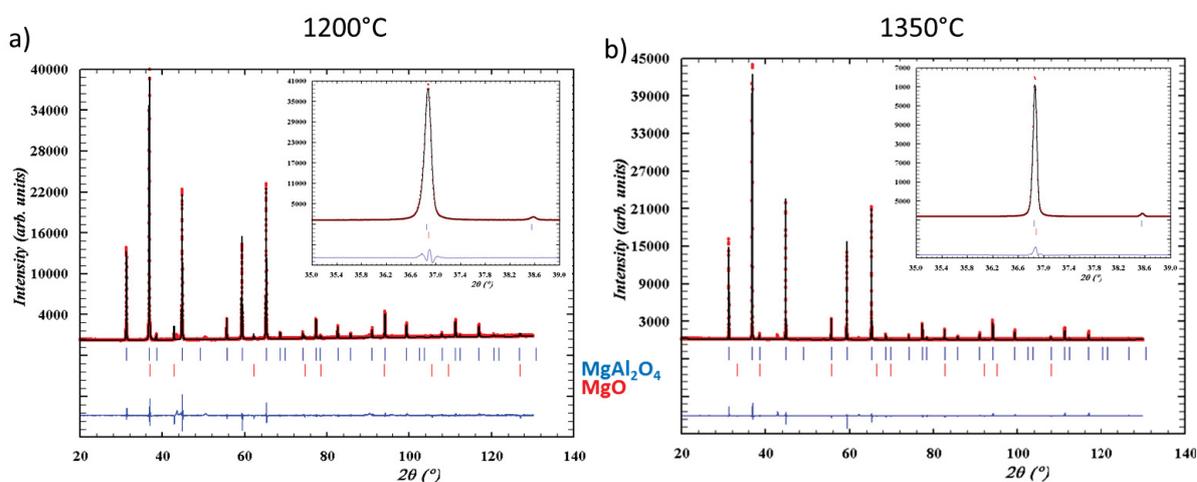


Figure II-42 : Affinements Rietveld de diffractogrammes de rayons X pour le composé $MgAl_2O_4$: Mn 0,5% traité à a) 1200°C et b) 1350°C.

De plus, la diminution des largeurs à mi-hauteur, pour un même pic de diffraction, entre les traitements thermiques à 1200°C et 1350°C montre l'augmentation des tailles de cristallites.

b) Analyse des propriétés de luminescence

Les spectres de réflexion diffuse, obtenus sur le composé dopé après différents recuits, sont très similaires à ceux obtenus pour la matrice stœchiométrique en Al^{3+} . Un composé non-dopé $MgAl_2O_4$ a aussi été synthétisé à 800°C, 1000°C, 1200°C et 1350°C pour servir de référence. Pour cette composition sans manganèse (Figure II-43 a)), un front d'absorption peu intense est visible vers 290 nm (4,26 eV). Cette absorption est plus prononcée pour la matrice traitée à 1350°C. Dans la littérature il a été rapporté [51] que l'énergie de la bande interdite, et donc du transfert de charge dans $MgAl_2O_4$, peut varier de 4,8 eV (255 nm) à 6,5 eV (190nm). La valeur observée ici est donc très proche des références de la littérature.

Pour les matrices dopées par des ions Mn^{2+} , un front d'absorption « mou » vers 400 nm est présent quel que soit la température de traitement thermique appliquée, phénomènes toujours attribué à un transfert d'intervalence. La bande d'absorption (400-500 nm) attribuable aux ions Mn^{2+}

est très peu intense et l'intensité de cette bande d'absorption varie peu avec les conditions de synthèse.

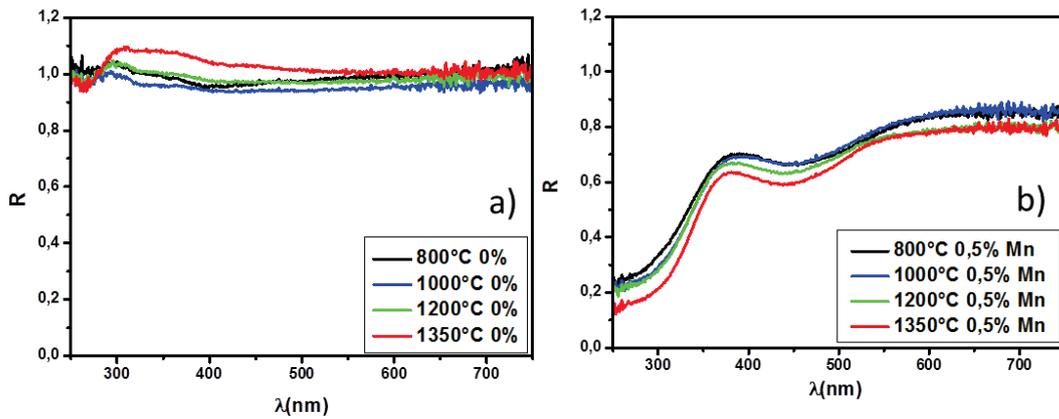


Figure II-43 : Spectres de réflexion diffuse pour a) MgAl_2O_4 et b) $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}(0,5\%)$ en fonction de la température de traitement thermique.

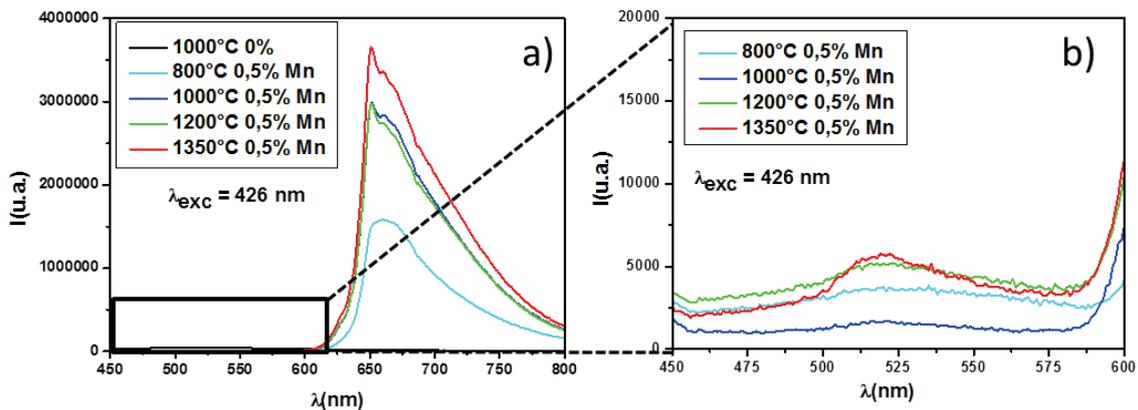


Figure II-44 : Spectres d'émission de composés MgAl_2O_4 et $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}(0,5\%)$ issus de différents traitements thermiques.

Les propriétés de luminescence du composé dopé en fonction des conditions de synthèse sont reportées sur la Figure II-44.

Pour une excitation à 426 nm, quelle que soit la température de traitement thermique, une émission principale centrée à 650 nm est toujours observée.

La longueur d'onde de cette émission principale est assez différente de celles, dans le rouge, observées précédemment (650 nm au lieu de 735 nm). Il ne fait aucun doute que cette émission est bien due au manganèse puisqu'aucune émission n'est observée pour le composé non-dopé dans cette gamme de longueur d'onde. Un zoom sur la zone 450-600 nm (Figure II-44 b)), montre de faibles émissions à 520 nm, proche de l'émission obtenue précédemment pour le manganèse en site tétraédrique. Donc, l'émission centrée autour de 650 nm correspond de manière certaine à du manganèse +II en site octaédrique. Le décalage en longueur d'onde par rapport aux composés au zinc peut-être dû à un changement de champ cristallin. Mais l'inversion importante des ions magnésium dans les structures spinelles ne permet pas d'évaluer la force de variation de ce champ.

Nous pouvons par ailleurs acter que notre interprétation s'inscrit en faux par rapport à une des rares études de la littérature sur la luminescence des spinelles $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}$ [52]. Les auteurs montrent comme nos travaux deux fenêtres d'émission autour de 500 et 650 nm. Cependant, ils attribuent ces deux bandes à des ions manganèse +II en site tétraédrique. La première serait alors due à un transfert intra-atomique, la seconde à des transferts de charges. Mais, à notre différence, ils n'observent la bande d'émission à 650 nm que pour une excitation à haute énergie (dans les gammes de transfert de charge).

Enfin, les spectres d'excitation présentés en Figure II-45, pour les émissions à 650 nm et 660 nm, respectivement pour les matrices traitées à 1200°C et 800°C, sont très ressemblants à ceux obtenus pour les émissions déjà attribuées au manganèse en site de coordinence 6 dans les composés au zinc. C'est un argument supplémentaire qui va dans le sens de notre indexation.

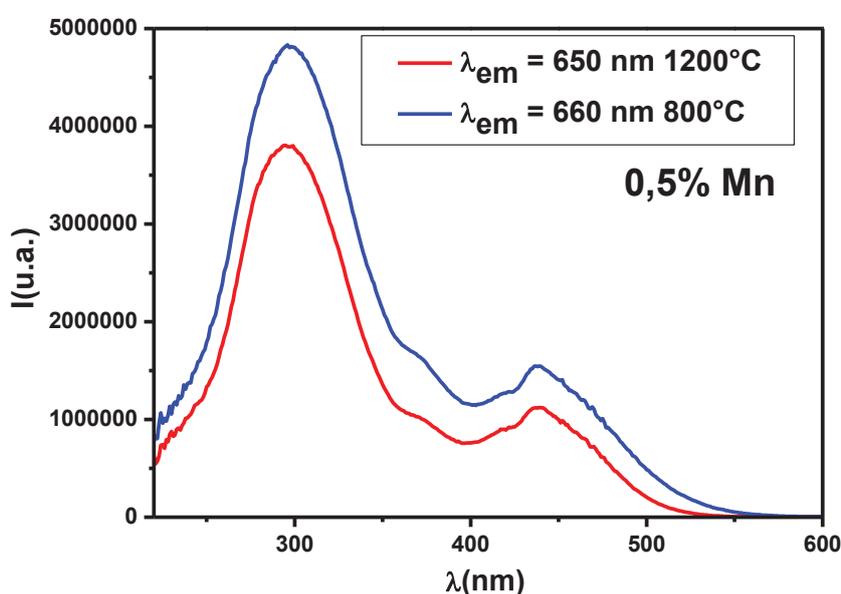


Figure II-45 : Spectres d'excitation pour la matrice $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}$ (0,5%).

En effet, ces deux spectres d'excitation sont, comme pour les composés $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}$, constitués d'une enveloppe large avec un maximum autour de 300 nm et un maximum secondaire vers 440 nm. Ici aussi, on observe juste un léger décalage vers le bleu du spectre d'excitation du à la modification du champ cristallin s'exerçant sur les ions Mn^{2+} .

L'utilisation de la matrice MgAl_2O_4 , connue pour ses taux d'inversion élevés, permet donc de favoriser la localisation des cations manganèse en sites de coordinence 6 et d'observer sa luminescence rouge caractéristique. La présence de cations magnésium en sites octaédriques permet bien, par la légère déformation des sites qu'il occasionne, de stabiliser plus facilement les ions Mn^{2+} en site de coordinence 6, même pour des températures de traitement très élevées.

Conclusion Chapitre II

Bien que la matrice ZnAl_2O_4 soit souvent considérée comme blanche et non émissive, il se trouve que l'utilisation de voies de synthèses de chimie douce permettant sa cristallisation à de faibles températures lui confère des propriétés de luminescence. Les émissions observées sont attribuées à la présence de défauts, que ce soient des lacunes d'oxygène ou des atomes de zinc interstitiels. Ces émissions sont cependant excitées pour des énergies élevées, très différentes de celles de la gamme d'excitation du dopant manganèse qui va être introduit. La présence de ces défauts n'a donc pas été un obstacle pour l'étude et la caractérisation des émissions dues au dopant.

L'analyse structurale et optique réalisée sur des composés $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 : \text{Mn}$ montre que les propriétés optiques sont corrélées aux taux d'inversion des cations et bien sûr spécialement de l'ion luminescent Mn^{2+} . Pour les températures inférieures ou égales à 1200°C , le manganèse présent en site de coordinence 6 conduit à l'observation d'une luminescence rouge. Le passage franc à une luminescence verte se produit entre 1200°C et 1350°C . Cet effet thermo-chromo-luminescent, obtenu pour de hautes températures, est corrélé aux analyses structurales menées par diffraction des rayons X, par RPE et par RMN. Le suivi global du taux d'inversion par diffraction des rayons X (majoritairement lié au cation Zn^{2+}) montre une diminution progressive de ce dernier entre 600°C et 1350°C . En revanche, les analyses RPE et RMN indiquent spécifiquement les variations d'environnement des cations Mn^{2+} et Al^{3+} , permettant d'observer que la migration des ions manganèses en site tétraédrique a lieu avec un décalage en température par rapport à celle du zinc. Le retour franc du manganèse en site tétraédrique est obtenu uniquement pour le traitement à 1350°C , et semble être accompagné d'une réduction totale du degré d'oxydation du manganèse au degré +II. Pour contrôler la gamme thermique du phénomène de thermo-chromo-luminescence, la composition de la matrice a été modifiée. L'ajout en excès d'aluminium à la matrice stœchiométrique provoque un abaissement de la température de virage optique en forçant les ions manganèse à migrer vers les sites tétraédriques plus tôt. La substitution totale du zinc par du magnésium provoque l'effet inverse : après recuit à 1350°C , la luminescence rouge du manganèse (en site octaédrique) est toujours majoritaire.

Ces modulations irréversibles des propriétés optiques de nos matériaux permettent d'envisager de les utiliser au sein de dispositifs comme capteurs thermiques. Un exemple d'application : le suivi des points chauds sur un moteur d'hélicoptère après un cycle de fonctionnement devient possible dans la gamme $800^\circ\text{C} - 1350^\circ\text{C}$. Actuellement ce suivi est analysé à partir de pigments thermochromes (absorbants). L'intégration dans des peintures de spinelles blanches dopées au manganèse peut répondre plus plainement au cahier des charges, notamment pour les très hautes températures, que les pigments thermochromes (absorbants) actuellement utilisés.

Bibliographie Chapitre II

- [1] M. Gaudon, A. Apeceixborde, M. Menetrier, A. Le Nestour, et A. Demourgues, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)*, **48**, 9085–9091 (2009).
- [2] N.J. van der Laag, M.D. Snel, P.C. M.M. Magusin, et G. de With, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 2417–2424 (2004).
- [3] J. Popovic, B. Grzeta, B. Rakvin, E. Tkalcec, M. Vrankic, et S. Kurajica, *J. Alloys Compd.*, **509**, 8487–8492 (2011).
- [4] B.S. Barros, P.S. Melo, R.H.G.A. Kiminami, A.C.F.M. Costa, G.F. Sa, et S.Jr. Alves, *J. Mater. Sci.*, **41**, 4744–4748 (2006).
- [5] A. Fernandez-Osorio, E. Pineda-Villanueva, et J. Chavez-Fernandez, *Mater. Res. Bull.*, **47**, 445–452 (2012).
- [6] M. Vasile, P. Vlazan, et N.M. Avram, *J. Alloys Compd.*, **500**, 185–189 (2010).
- [7] I. Mindru, G. Marinescu, D. Gingasu, L. Patron, L. Diamandescu, C. Ghica, et B. Mironov, *Mater. Sci. Eng., B*, **170**, 99–106 (2010).
- [8] L. Torkian, M.M. Amini, et Z. Bahrami, *Wuji Cailiao Xuebao*, **26**, 550–554 (2011).
- [9] J.-P. Jolivet. *De la solution à l'oxyde* (1994).
- [10] M.P. Pechini, Barium titanium citrate, barium titanate and processes for production., Brevet US 3231328 (1966).
- [11] G.D. Price, S.L. Price, et J.K. Burdett, *Phys. Chem. Miner.*, **8**, 69–76 (1982).
- [12] D. Altermatt et I.D. Brown, *International Union of Crystallography*, **85**, 0108-7681 (1985).
- [13] I. D. Brown et D Altermatt, *Acta Cryst.*, **B41**, 244-247 (1985).
- [14] J.S. Cooley et R.F. Reed, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 395–398 (1972).
- [15] L. Passerini, *Gazz. Chim. Ital.*, **60**, 389–399 (1930).
- [16] W.A. O'Neill et H.S.C. Dollase, *Phys. Chem. Miner.*, **20**, 541–555 (1994).
- [17] M. Gaudon, A. Apeceixborde, , M. Menetrier, A. Le Nestour, et A. Demourgues, *Inorg. Chem.*, **48(19)**, 9085–9091 (2009).
- [18] A. Lenestour. *Corrélation structure-propriétés d'absorption UV-Vis-IR associée aux états de valence du cuivre dans des oxydes à base de zinc de type spinelle et würtzite*. Manuscrit de Thèse, Université Bordeaux 1 (avril 2006).
- [19] U. Haalenius, F. Bosi, et H. Skogby, *Am. Mineral.*, **92**, 1225–1231 (2007).
- [20] D.R. Peacor et E.J. Essene, *Am. Mineral.*, **68**, 449–455 (1983).
- [21] T. Nagura, H. Kominami, Y. Nakanishi, et K. Hara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 092302/1–5 (2009).
- [22] W.M. Yen, S. Shionoya, et H. Yamamoto, *Phosphor Handbook second edition*, CRC Press (2007).
- [23] C. Angeletti, F. Pepe, et P. Porta, *J. Chem. Soc.*, **73**, 1972 (1977).
- [24] M. Zayat et D. Levy. *Chem. Mater.*, **12**, 2763-2769 (2000).
- [25] S. Geschwind, P. Kisliuk, M.P. Klein, J.P. Remeika, et D.L. Wood, *Phys. Rev.*, **126(5)**, 1684–1656 (1962).
- [26] S. Ida, S. Tanaka, K. Mizushima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45(1)**, 133–136 (1978).
- [27] P B. Dorain. *Phys. Rev.*, **112(4)**, 1058–1060 (1958).
- [28] S. Shaffer, H.A. Faraach, et Jr.C.P. Poole, *Phys. Rev. B*, **13(5)**, 1869–1875 (1976).
- [29] V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, et D-K. Kim, *J. Solid State Chem.*, **180**, 2067–2074 (2007).
- [30] V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, et D-K. Kim, *J. Lumin.*, **128**, 394–402 (2008).
- [31] R. Stahl-Brada et W. Low, *Phys. Rev.*, **116(3)**, 561–564 (1959).

- [32] S.J. Kim, J.S. Kim, T.W. Kim, S.M. Kim, et H.L. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 091912 (2005).
- [33] I. Miron, C. Enache, M. Vasile, et I. Grozescu, *Phys. Scr., T*, **T149**, 014064/1-3 (2012).
- [34] S.K. Sampath et J.F. Cordaro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 649–654 (1998).
- [35] A. Preisinger et W. Mikenda, *J. Lumin.*, **26**, 53–66 (1981).
- [36] G. Lakshminarayana et L. Wondraczek, *J. Solid State Chem.*, **184**, 1931–1938 (2011).
- [37] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strabburg, M. Dworzak, U. Haboeck, et A.V. Rodina, *Phys. Stat. Sol; (b)*, **241(2)**, 231–260 (2004).
- [38] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. GU, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, et H.O. Everitt, *Phys. Rev. B*, **70**, 195207/1-10 (2004).
- [39] A. Lorincz, M. Puma, F.J. James, et J.H. Crawford, *J. Appl. Phys.*, **53**, 927–932 (1982).
- [40] V.T. Gritsyna, Y.G. Kazarinov, V.B. Kol'ner, L.A. Lytvynov, et K.E. Sickafus, *Funct. Mater.*, **12**, 719–724 (2005).
- [41] T.A. Bazilevskaya, V.T. Gritsyna, D.V. Orlinski, L.V. Udalova, et A.V. Voitsenya. *J. Nucl. Mater.*, **253**, 133–140 (1998).
- [42] V.T. Gritsyna, Yu. G. Kazarinov, V.A. Kobayakov, I.E. Reimanis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **250**, 342–348 (2006).
- [43] M.L. Kahn, T. Cardinal, B. Bousquet, M. Monge, V. Jubera, et B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 2392–2397 (2006).
- [44] M. Singhal, V. Chhabra, P. Kang, et D.O. Shah, *Mater. Res. Bull.*, **32**, 239–247 (1997).
- [45] D. Hahn, R. Nink, et K. Tobish, *Phys. Kondens. Mater*, **6**, 229 (1967).
- [46] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, et A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 171561723 (2000).
- [47] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, F.Q. Xu, et H.B. Pan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **199**, 286–290 (2003).
- [48] A. van Die, A.C.H.I. Leeneers, W.F. van der Weg, et G. Blasse, *Mat. Res. Bull*, **22**, 781–787 (1987).
- [49] U-Chan Chung, José L. Mesa, José L. Pizarro, Véronique Jubera, Luis Lezama, María I. Arriotua, et Teófilo Rojo, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2913–2921 (2005).
- [50] N. Mironova, V. Skvortsova, A. Smirnovs, et L. Cugunov. *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth)*, **6**, 225–232 (1996).
- [51] A. Jouini, A. Yoshikawa, T. Fukuda, et G. Boulon, *J. Cryst. Growth*, **293**, 517–521 (2006).
- [52] A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka, et E. Hanamura, *J. Lumin.*, **109**, 19–24 (2004).

Chapitre III
Photo-Chromo-Luminescents : fluorures
Rb₂KInF₆ : Ce de type elpasolite

Chapitre III

Photo-Chromo-Luminescents : fluorures

Rb₂KInF₆:Ce de type elpasolite

Introduction

Dans ce chapitre, sont développés les travaux réalisés sur les matériaux de structure cristalline de type elpasolite présentant des propriétés de photo-chromo-luminescence. Les propriétés de luminescence étant fortement dépendantes de la structure et de l'environnement de l'ion dopant, une analyse structurale sera dans un premier temps présentée. La description des phénomènes de luminescence sera proposée dans un second temps. Les études de luminescence du composé Rb₂KInF₆: Ce³⁺ publiées en 1995 [1] et 1999 [2] mettent en évidence une instabilité des propriétés d'émission du cérium. Leurs propriétés de photo-chromo-luminescence se traduisent par l'apparition d'une luminescence rouge-orangée après exposition du matériau à une longueur d'onde particulière λ_1 . Ce phénomène est annoncé comme étant réversible sous irradiation à une longueur d'onde λ_2 ou par traitement thermique. Les auteurs proposent que ces variations de couleur d'émission soient dues au changement de degré d'oxydation des espèces cationiques présentes dans le matériau. Un processus d'oxydo-réduction selon l'équilibre : $2Ce^{3+} + In^{3+} \leftrightarrow 2Ce^{4+} + In^{+}$ est proposé pour expliquer les variations de luminescence réversibles lors des irradiations aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .

Dans le cadre de ce travail, la combinaison des études structurales (diffraction des rayons X), physico-chimiques (magnétisme, capacité calorifique), de travaux de modélisation (calculs DFT) et des propriétés optiques de ces matériaux permettra de revisiter la luminescence de ce matériau et d'expliquer les mécanismes régissant ses propriétés uniques.

III.1 Synthèse et Analyse structurale : Rb₂KInF₆

Dans cette partie, les analyses structurales vont être réalisées sur les matériaux obtenus par les deux voies de synthèse mise en œuvre. La première est une voie solide en tube scellé utilisant comme réactifs de départ des composés fluorés. La seconde voie de synthèse est basée sur la coprécipitation du fluorure mixte à partir de l'évaporation forcée d'une solution aqueuse obtenue par dissolution des réactifs métalliques (oxydes, carbonates, nitrates) dans une solution d'acide fluorhydrique (HF). Cette dernière permettant l'obtention d'une quantité importante de poudre, la croissance de monocristaux a pu être réalisée. Les analyses les plus poussées seront réalisées sur les cristaux obtenus à l'issue de la croissance cristalline.

III.1.1 Description générale de la structure elpasolite

Les composés de structure cristalline elpasolite appartiennent à la famille des perovskites. Ils tiennent leur nom du lieu de la découverte de ce minéral de formule générale A₂BCX₆ (C : ion trivalent et X : halogène), dans le comté de El Paso dans le Colorado (1883, composition K₂NaAlF₆). La formule générale des fluorindates, famille ici étudiée, est A₂BInF₆, avec A et B des cations

appartenant le plus souvent à la famille des alcalins. Dans l'étude proposée, la matrice étudiée a pour formule Rb₂KInF₆ et possède une structure cristalline de type perovskite double (elpasolite). À température ambiante, le composé cristallise avec une maille de symétrie cubique de groupe d'espace Fm-3m [3]. Les atomes de potassium et d'indium se trouvent en coordinence 6 au centre d'octaèdres formés par les atomes de fluor. Ces octaèdres de potassium et d'indium se distribuent avec une alternance stricte selon les trois axes cristallographiques a, b, c. Le rubidium se place dans des sites de coordinence 12 [4] (voir Figure III-1). Les positions de Wyckoff correspondantes sont $4a$ (0, 0, 0) et $4b$ (1/2, 1/2, 1/2) respectivement pour les ions indium et potassium, les atomes de rubidium sont placés en position $8c$ (1/4, 1/4, 1/4) et les atomes de fluor peuvent être placés en position $24e$ (x, 0, 0) ou $96j$ (x, 0, z), une discussion approfondie sur ce dernier point sera présentée ci-après.

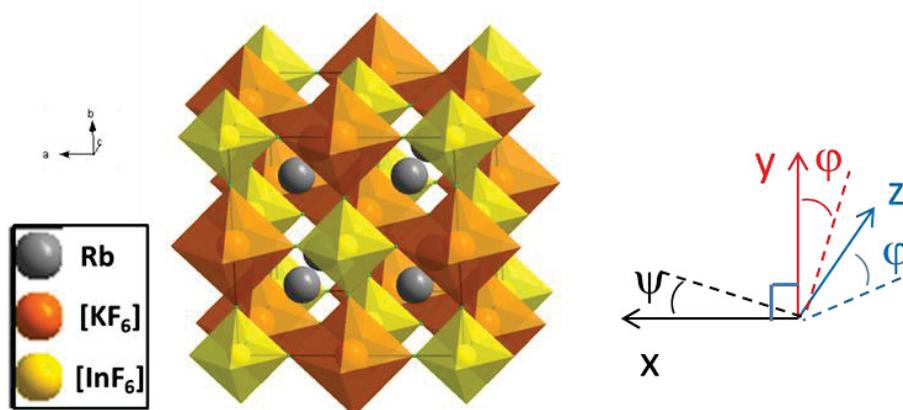


Figure III-1 : Représentation de la maille élémentaire de la matrice Rb₂KInF₆ (groupe d'espace Fm-3m), pour laquelle les ions F⁻ sont en position 24e.

Une étude récente réalisée à basses températures sur des monocristaux broyés non dopés, indique l'existence de deux changements structuraux avec passage d'une symétrie cubique à quadratique, puis à monoclinique [5]. Les distorsions de la maille élémentaire à basse température s'accompagnent de rotations des octaèdres InF₆ et KF₆. Elles sont donc associées à des changements de position de Wyckoff des atomes de fluor. La première variété allotropique, nommée G1 par les auteurs, présente une rotation des octaèdres suivant l'axe c. La phase G2 (plus basse température) présente des rotations des octaèdres suivant les trois axes. La résolution structurale sur les trois formes proposées par les auteurs a été réalisée sur des cristaux broyés à T = 298 K (25°C) pour G0, à T = 270 K (-3°C) pour G1 et à T = 143 K (-130°C) pour G2. Sur la Figure III-2 sont illustrées chacune des trois variétés allotropiques de Rb₂KInF₆ [5]. Les transitions de phase ont lieu respectivement à 283 K (10°C) et 264 K (-9°C) [6]. Le Tableau III-1 indique les caractéristiques des rotations des octaèdres pour les phases basse température.

Tableau III-1 : Caractéristiques des rotations ayant lieu aux transitions de phase.

	Phase G1 à T = 270K	Phase G2 à T = 143K
Angle de rotation φ	8°	10°
Angle de rotation ψ	-	16°
Symbole de la distorsion	(0, 0, φ)	(ψ , φ , φ)

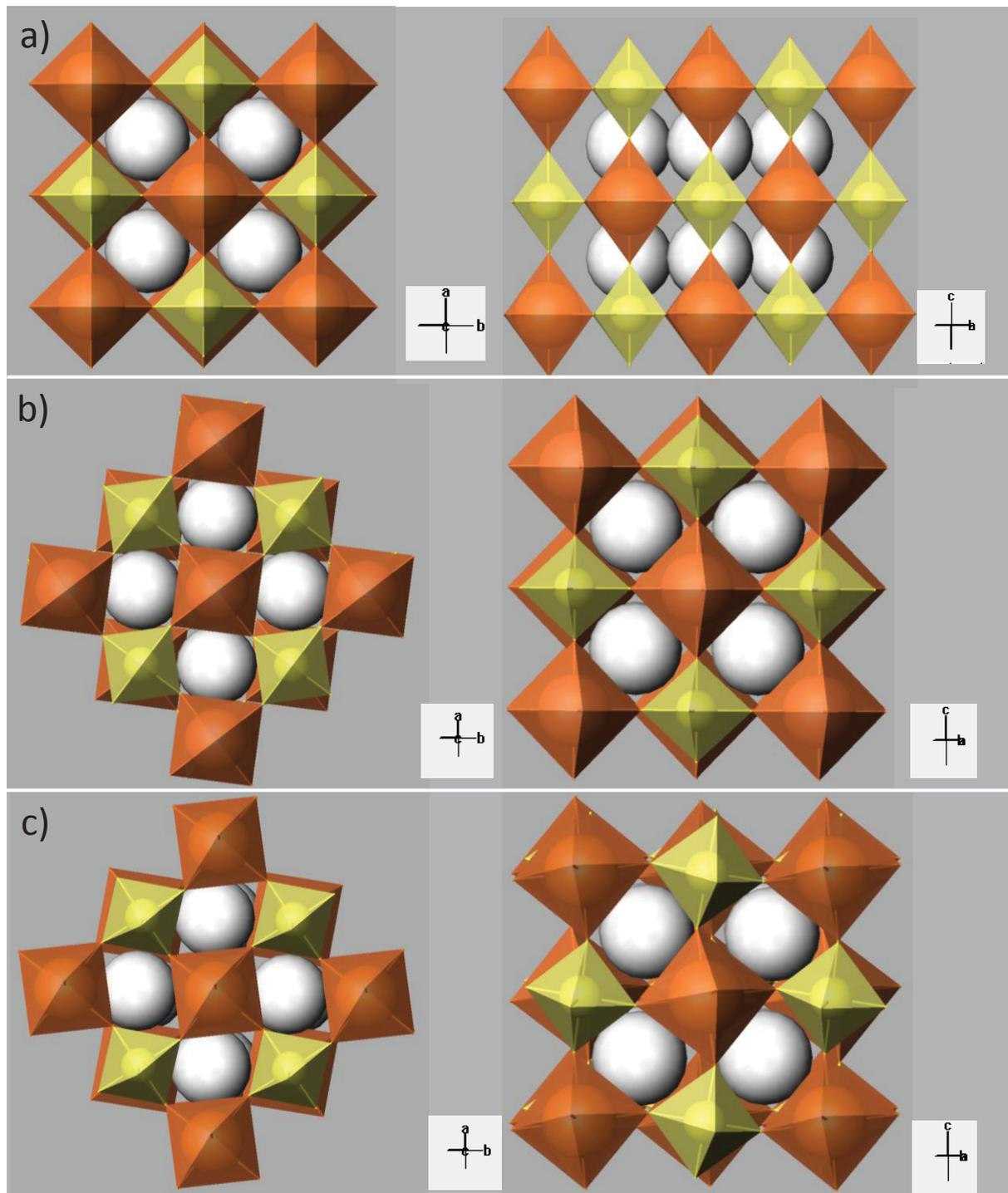


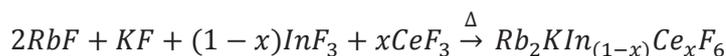
Figure III-2 : Représentation de la structure elpasolite pour chaque variété allotropique a) G0, b) G1 et c) G2.

Dans la suite du manuscrit, quel que soit le taux de substitution en cérium des matrices, le mot dopage sera utilisé, même si au-delà du pourcent il n'est plus judicieux d'utiliser ce terme.

III.1.2 Synthèse en tubes scellés

a) Préparation des matériaux

Les réactifs fluorés étant hygroscopiques, les manipulations doivent être effectuées en boîte à gants. Pour la synthèse du composé de formule Rb₂KIn_(1-x)Ce_(x)F₆, les réactifs de départ sont les fluorures de rubidium (RbF, 99,7%, Alfa Aesar), de potassium (KF, 99,99%, Alfa Aesar), d'indium (InF₃, 96%, Alfa Aesar) et de cérium (CeF₃, 99,9%, Alfa Aesar). La réaction qui a lieu est la suivante :



Le fluorure d'indium a préalablement été purifié sous flux d'acide fluorhydrique et traitement thermique (500°C). Les réactifs sont pesés dans les proportions stœchiométriques et broyés dans un mortier en agate pendant une vingtaine de minutes. La poudre blanche obtenue est introduite dans des tubes en or puis tassée. Les tubes sont pincés avant leur sortie de la boîte à gants. Ils sont ensuite scellés au chalumeau pour éviter toute entrée d'air. La pesée des tubes est réalisée avant et après traitement thermique. Le cycle de chauffe se fait sous flux d'argon, puis une rampe à 3°C/min permet d'atteindre une température de palier de 700°C (18h de palier). Le refroidissement est conditionné par l'inertie du four.

b) Analyses structurales par diffraction des rayons X

Le diffractogramme des poudres obtenues par la voie de synthèse en tubes scellés est représenté en Figure III-3. La phase majoritaire est Rb₂KInF₆ (fiche JCPDS-ICSSD n°00-048-1754), mais des phases secondaires sont observées : RbIn₃F₁₀ (n° 00-028-0908), RbF (n° 00-022-0886), et KIn₂F₇ (n° 00-023-1340).

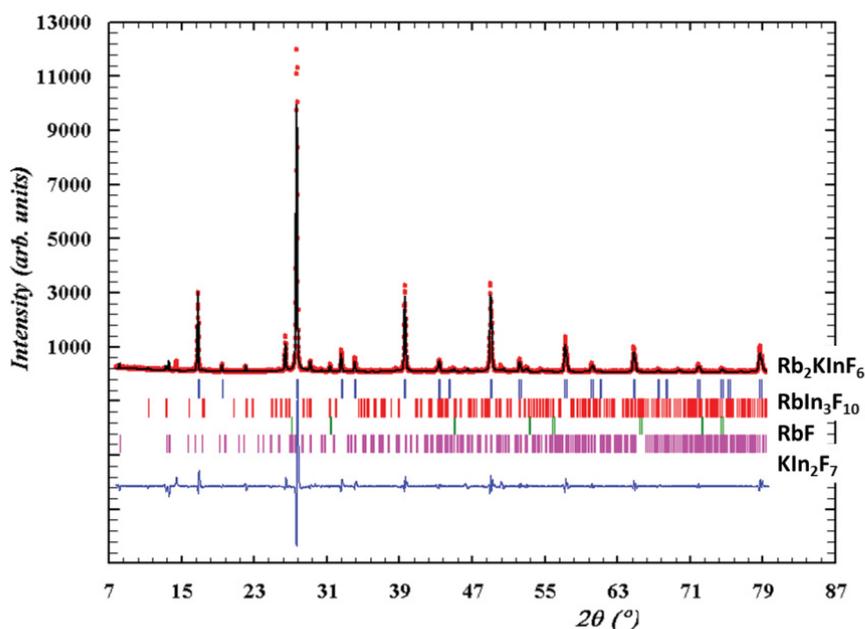


Figure III-3 : Diffractogramme de la poudre issue de la synthèse par la voie en tubes scellés, concentration en Ce³⁺ de 2%.

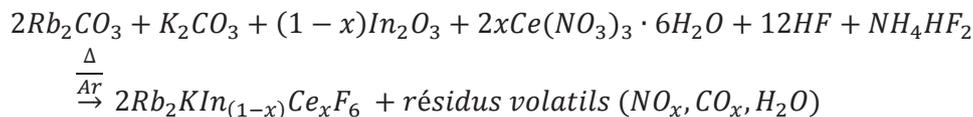
Plusieurs causes peuvent être à l'origine de la formation de ces phases, comme un traitement thermique non-optimal ou encore une mauvaise étanchéité des tubes. Lors des synthèses réalisées, l'écart des masses avant et après traitement thermique varie entre 0,7% et 1,7%.

Ce procédé ne permettant pas l'obtention de poudre homogène en concentration et en quantité suffisante pour envisager une croissance cristalline, il a été abandonné.

III.1.3 Synthèse par coprécipitation en solution aqueuse

a) Préparation des matériaux

Ce protocole a été mis au point dans les années 1990 au sein du groupe « Matériaux pour l'optique » de notre institut et permet la synthèse de composés type fluoroindate en s'affranchissant des manipulations en boîte à gants, puisqu'il utilise comme réactifs de départ des oxydes ou carbonates métalliques peu hygroscopiques. La réaction de synthèse est la suivante :



Seul le carbonate de rubidium (Rb₂CO₃, 99%, Aldrich) est conservé en boîte à gants. Cette synthèse se fait en plusieurs étapes. La première consiste en la dissolution des différents réactifs : l'oxyde d'indium est dissous directement dans la solution aqueuse d'acide fluorhydrique (HF) à 40% molaire, les carbonates et nitrates dans une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO₃). Après mélange des solutions cationiques, la deuxième étape consiste en une évaporation du solvant sous argon. Finalement, environ 50% en masse de NH₄HF₂ est ajouté au résidu sec puis, ce mélange est porté à une température de 650°C sous atmosphère contrôlée d'argon pendant une heure. Cette dernière opération est renouvelée une seconde fois. Les synthèses des composés Rb₂KIn_(1-x)Ce_xF₆ ont été réalisées pour des compositions variables : x = 0, 2%, 5% et 10% et 15%. Le protocole est détaillé en Figure III-4, (ainsi qu'en Annexe 8).

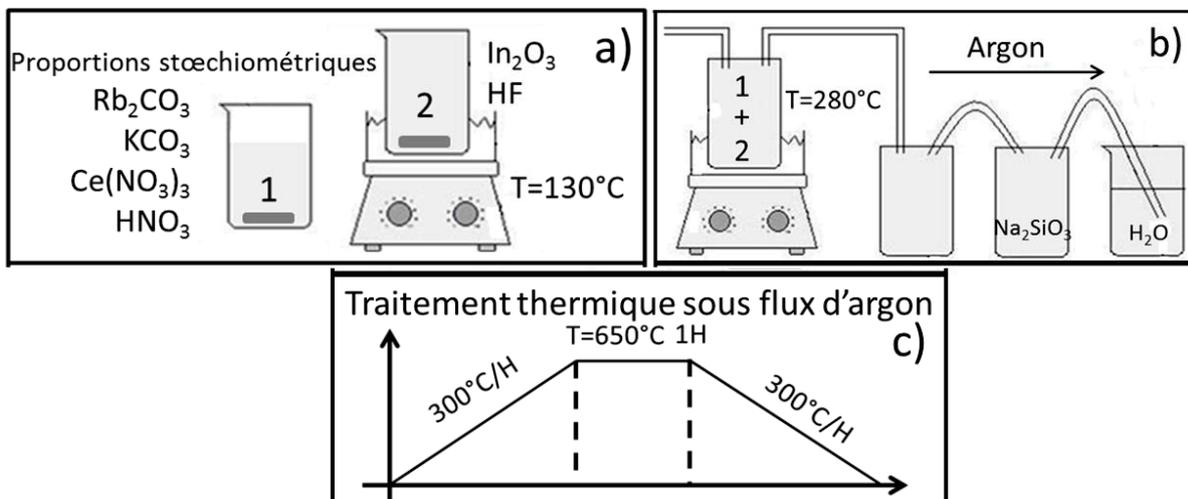


Figure III-4 : Schéma de principe pour la synthèse par coprécipitation en solution aqueuse. a) mise en solution des réactifs de départ, b) étape d'évaporation, et c) traitement thermique.

Cette synthèse permet l'obtention aisée de quantités suffisamment importantes de poudre pour mettre en œuvre une étape de croissance cristalline du matériau.

b) Analyses structurales par diffraction des rayons X

Premièrement, il est clair que le second traitement thermique est indispensable pour obtenir un produit le plus pur possible. En illustration, pour le composé dopé à 2% de cérium, à l'issue du premier cycle de chauffage à 650°C, le diffractogramme réalisé (Figure III-5 a)) montre aux côtés de la phase elpasolite majoritaire, des phases secondaires dont les pics de diffraction peuvent être indexés comme appartenant aux phases In₂O₃ (n°00-006-0416). Le second traitement thermique permet une large élimination de ces impuretés (Figure III-5 b)). À l'issue du second cycle thermique, des traces d'une phase secondaire dont les pics de diffraction correspondent au composé RbIn₃F₁₀ (n°00-028-0908) sont cependant encore détectées.

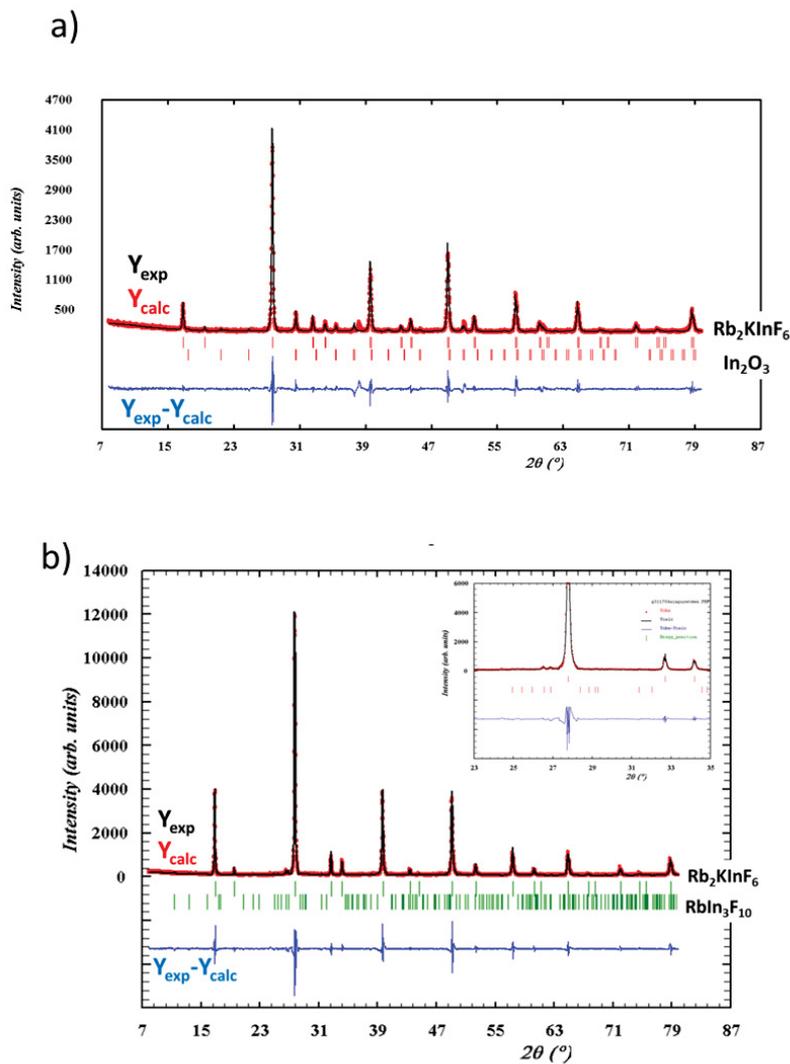


Figure III-5 : Diffractogrammes de la poudre de concentration en Ce³⁺ de 2% issue de la voie de synthèse en solution: a) à l'issue du premier traitement thermique et b) après second traitement thermique.

Deuxièmement, la nature des impuretés présentes aux côtés de la phase elpasolite à l'issue du second traitement thermique varie avec la composition globale en cérium. Les diffractogrammes obtenus pour différentes concentrations en cérium à l'issue du second traitement thermique sont représentés en Figure III-6, Figure III-7 et Figure III- 8.

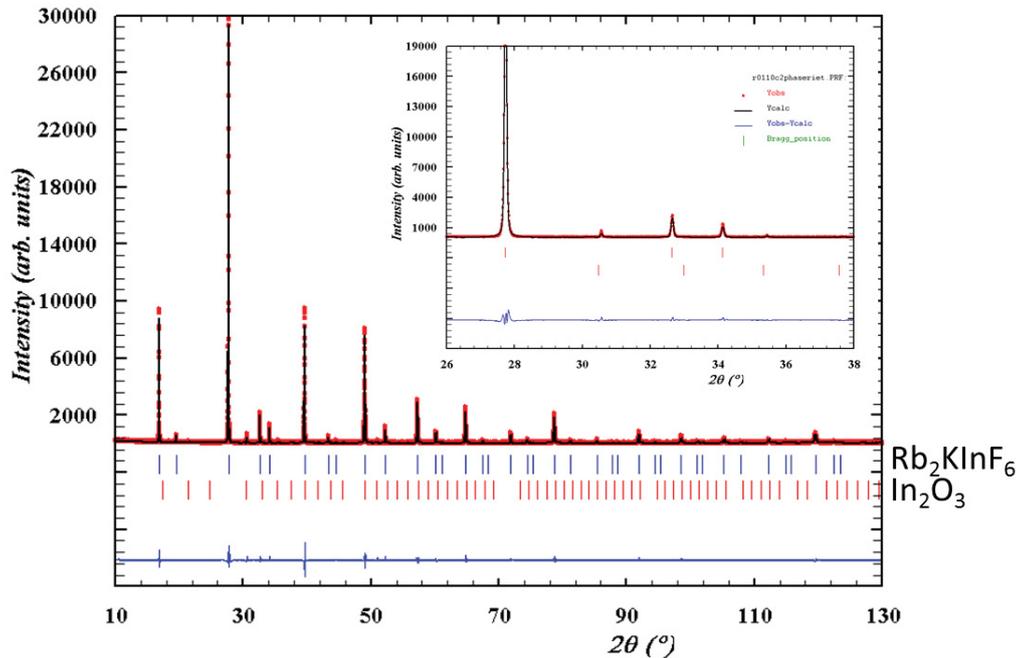


Figure III-6 : Diffractogramme des rayons X pour la poudre Rb₂KInF₆ (non dopée) obtenue par la voie de synthèse en solution. Le zoom permet une meilleure vision des raies dues à la seconde phase.

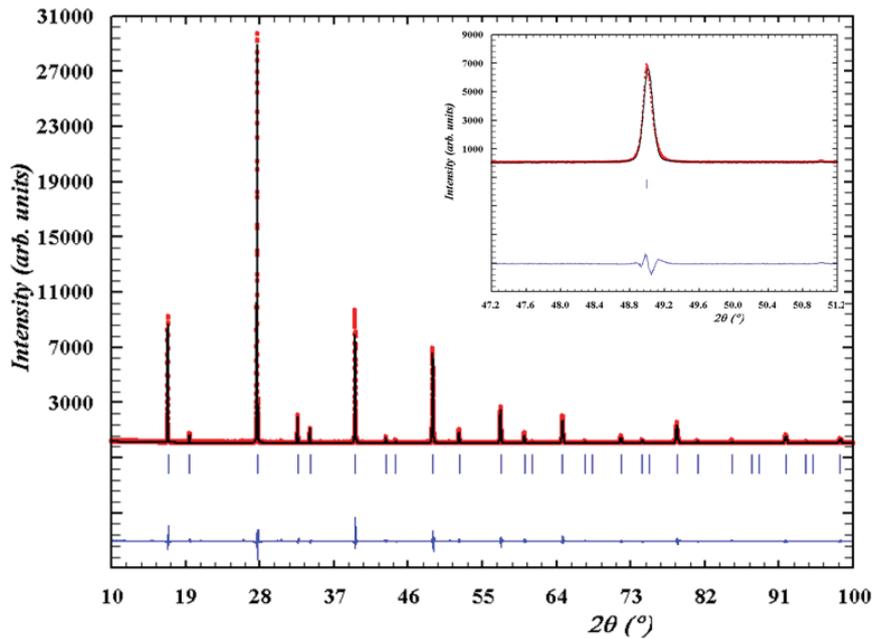


Figure III-7 : Diffractogramme des rayons X pour le composé Rb₂KInF₆ : Ce 5% obtenu par la voie de synthèse en solution. L'encart met en avant la présence d'une asymétrie arrière sur les pics de diffraction.

Pour une concentration nulle en cérium, des traces d'oxyde d'indium sont visibles. Pour la matrice dopée à 5% en cérium, seule la phase Rb₂KInF₆ est détectée. Notons toutefois que les facteurs de fiabilité extraits de l'affinement des profils de raies sont alors relativement élevés (profils des pics mal affinés). Cela peut s'expliquer par le fait que certains pics de diffraction de la phase elpasolite présentent des « asymétries arrières ». Or, les aberrations géométriques liées à notre appareillage de diffraction ne peuvent engendrer qu'une « asymétrie avant » du profil des pics de diffraction. Cette observation traduit donc une inhomogénéité au niveau de la distribution cationique dans la phase elpasolite : il peut être raisonnablement considéré que le cérium (ion dopant) présente une distribution inhomogène, avec par exemple un gradient de distribution cœur-surface non nul. En conséquence, les cristallites peuvent présenter un écart cœur-surface au niveau du paramètre de maille (Figure III-7), expliquant les profils particuliers observés pour les pics de diffraction de la phase principale. Enfin le composé obtenu pour un dopage de 15% en cérium présente une phase secondaire de KCeF₄ (Figure III- 8). Pour ce taux, il est donc clair que la limite de solubilité du cérium est dépassée ; cette limite, dans la matrice elpasolite étudiée, se situe donc entre 5% et 15%.

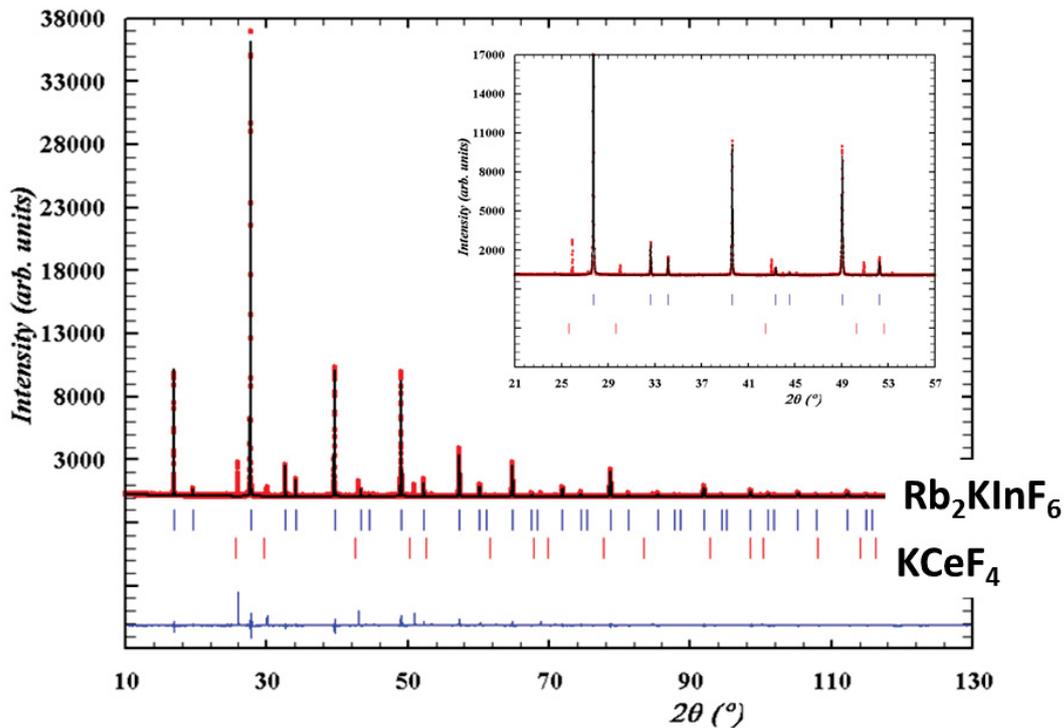


Figure III- 8 : Diffractogramme des rayons X pour le composé Rb₂KInF₆ : Ce 15% obtenu par la voie de synthèse en solution.

La voie en solution mise en place présente l'avantage de permettre la production de quantités de poudre assez importantes sur un temps court pour envisager la réalisation de croissance de monocristaux. Cependant, l'obtention de phases parfaitement pures et homogènes reste inachevée à la sortie de cette voie de synthèse. La synthèse de monocristaux, qui conduit à l'obtention d'un matériau massif et donne accès à de nouvelles techniques de caractérisation disponibles uniquement sur monocristaux, en ouvrant ainsi de nouveaux champs d'application pour nos matériaux, permet, de plus, la purification des composés.

III.1.4 Croissance cristalline par méthode de Bridgman

a) Préparation des matériaux

Réalisé en collaboration avec P. Veber.

Des mesures effectuées par ATD ont démontré la nature congruente de la fusion de l'elpasolite qui est située aux alentours de 1094°C .

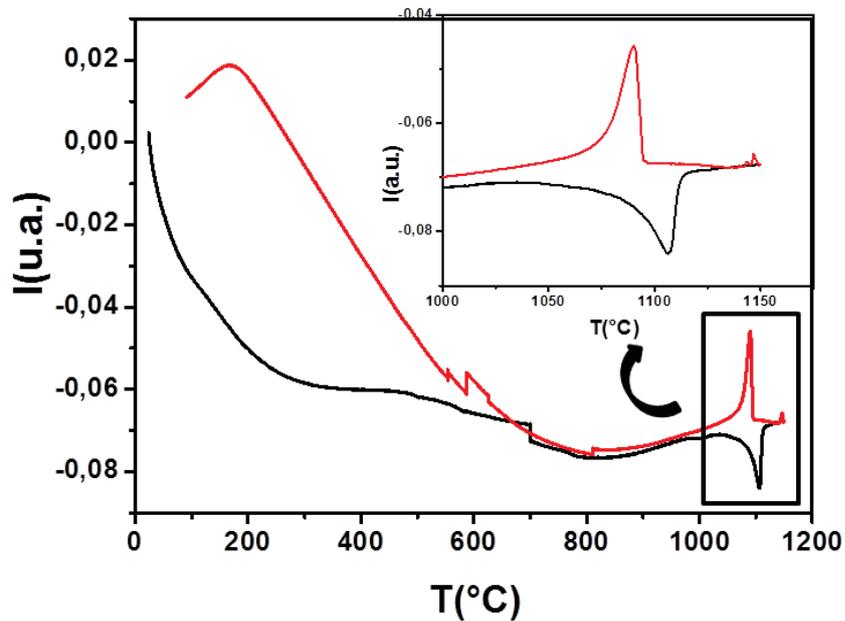


Figure III-9 : ATD réalisée sur monocristaux du matériau Rb_2KInF_6 : Ce 2%.

La méthode de Bridgman est donc envisagée pour la croissance de monocristaux dopés à 2% et 10% molaire en cérium. Cette technique consiste à translater lentement une interface solide-liquide dans un gradient thermique afin d'obtenir des monocristaux. Pour cela un four tubulaire verticale avec 4 zones chauffantes est utilisé dans lequel un profil thermique adéquat a été établi (Figure III-11). Les caractéristiques thermocinétiques de la croissance sont résumées dans le Tableau III-2.. Ne disposant pas de germe monocristallin de départ, les croissances ont été réalisées par nucléation spontanée et croissance de monocristaux dans le bain liquide depuis le fond du creuset vers sa partie supérieure. Une masse m de produit de synthèse obtenue par la voie décrite précédemment dans le paragraphe III.1.3.a) est introduite dans un petit creuset en platine. Celui-ci est inséré dans une enceinte en platine qui est ensuite scellée sous vide primaire afin de protéger le matériau de l'air lors de la croissance à haute température (Figure III-10). L'ensemble est placé sur une canne en alumine fixe qui est disposée au centre du four mobile (Figure III-11). En début de croissance, le creuset est porté à une température initiale T_{ini} supérieure à la température de fusion du matériau (pendant 5 heures) afin de bien homogénéiser la phase liquide. Puis le four est ensuite translaté à une vitesse v afin de déplacer le creuset dans le gradient thermique dans le but de réaliser la nucléation spontanée de germes et leur croissance à l'interface de cristallisation par apport

continu de matière contenue dans le bain fondu. En fin de croissance, le creuset est ramené à la température ambiante en 7 jours.

Tableau III-2 : Caractéristiques thermocinétiques de la croissance par la méthode de Bridgman.

Mol.% Ce	Gradient thermique longitudinal à l'interface de cristallisation ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$)	T_{ini} ($^{\circ}\text{C}$)	v ($\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$)	m (g)
2	9,8	1170	0,8268	11,18
10	9,8	1177	0,759	14,07

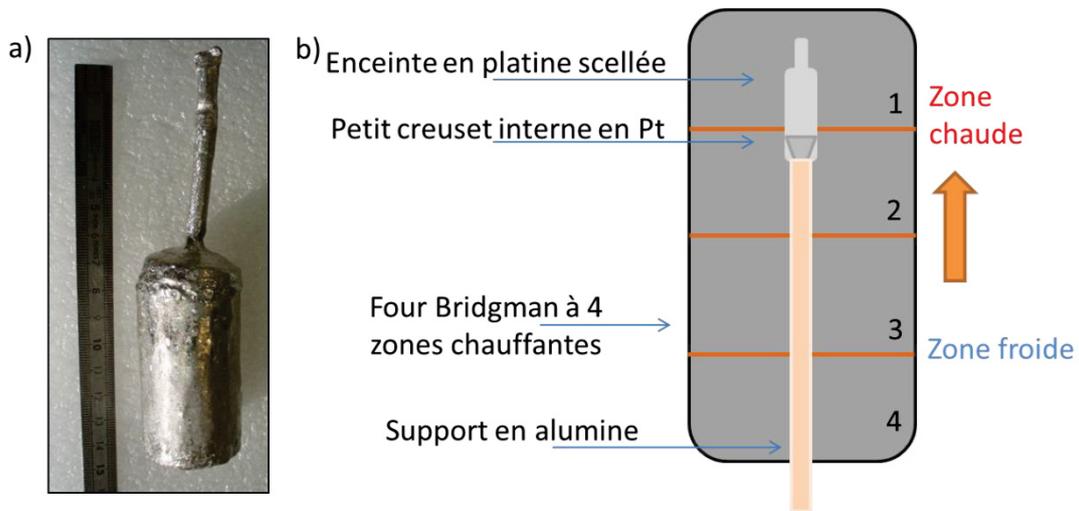


Figure III-10 : a) Enceinte platine scellée contenant le petit creuset avec la charge d'elpasolite dopé Ce, b) Schéma du four Bridgman avec quatre zones chauffantes.

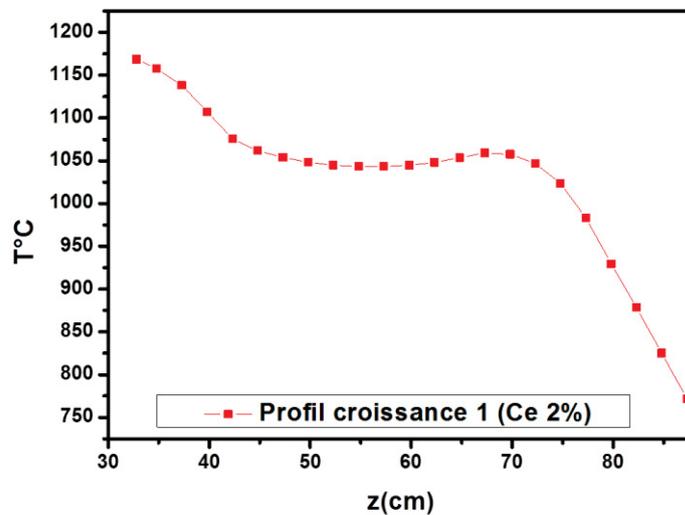


Figure III-11 : Profil thermique du four Bridgman en fonction de la hauteur z

b) Analyses structurales

i) Affinement DRX : composé Rb_2KInF_6 : Ce 2% avec les ions fluor en position 24e

Des monocristaux centimétriques ont été obtenus pour les deux essais de croissance cristalline (Figure III-13, a) et b)). On observe au centre et dans la partie supérieure de chaque charge la présence d'une zone opaque apparemment multiphasée et donc polycristalline, le restant des charges présentant des monocristaux incolores et transparents. On constate qu'il est aisé de séparer les monocristaux « propres » de la zone opaque. Les analyses par DRX ont confirmé le fait que la zone opaque est constituée de la phase elpasolite Rb_2KInF_6 et des phases secondaires KCe_2F_9 (n°00-025-0632) et $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$ (n°00-028-0908) pour la synthèse à 2% en cérium, et KCeF_4 (n°00-025-0585) et $\text{RbIn}_3\text{F}_{10}$ (n°00-028-0908) pour celle à 10%. La localisation de mélanges polyphasés au centre et dans la partie supérieure du creuset peut s'expliquer principalement par l'influence du gradient thermique lors de la croissance : le gradient thermique transversal tend à ségréger les impuretés du mélange de poudre initial vers le centre du creuset et le gradient thermique longitudinal tend à les ségréger vers le dessus du creuset. Ceci est un phénomène couramment rencontré avec ce type de technique de cristallogenèse.

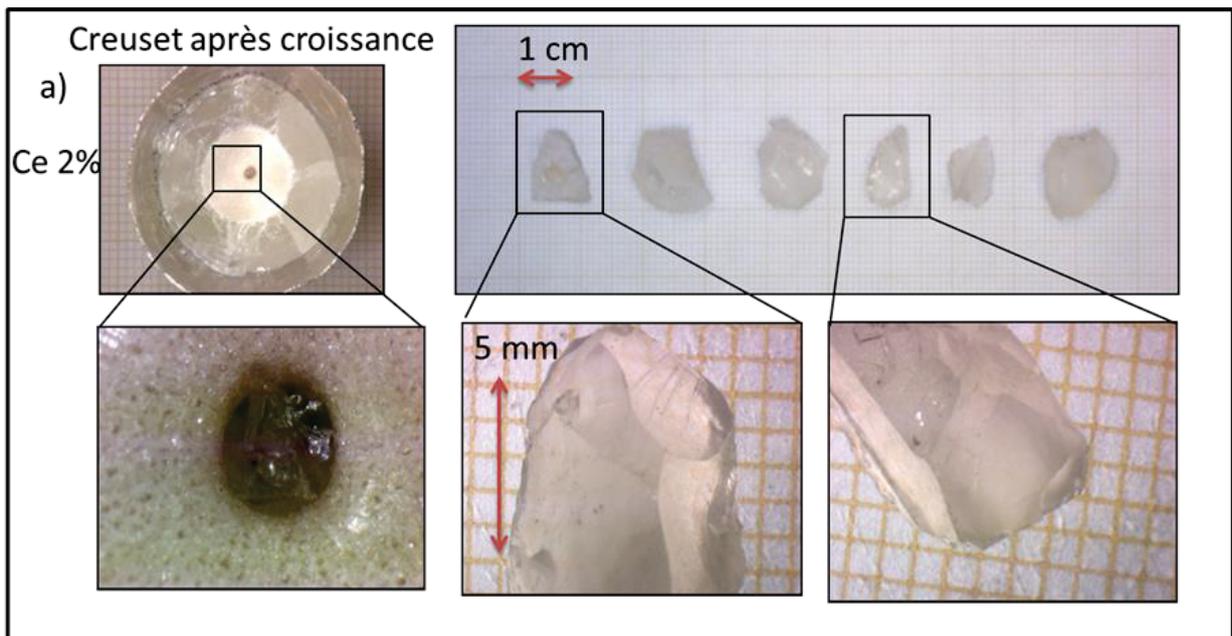


Figure III-12 a) : Photographies des monocristaux bruts obtenus par croissance Bridgman pour Rb_2KInF_6 : Ce 2%.

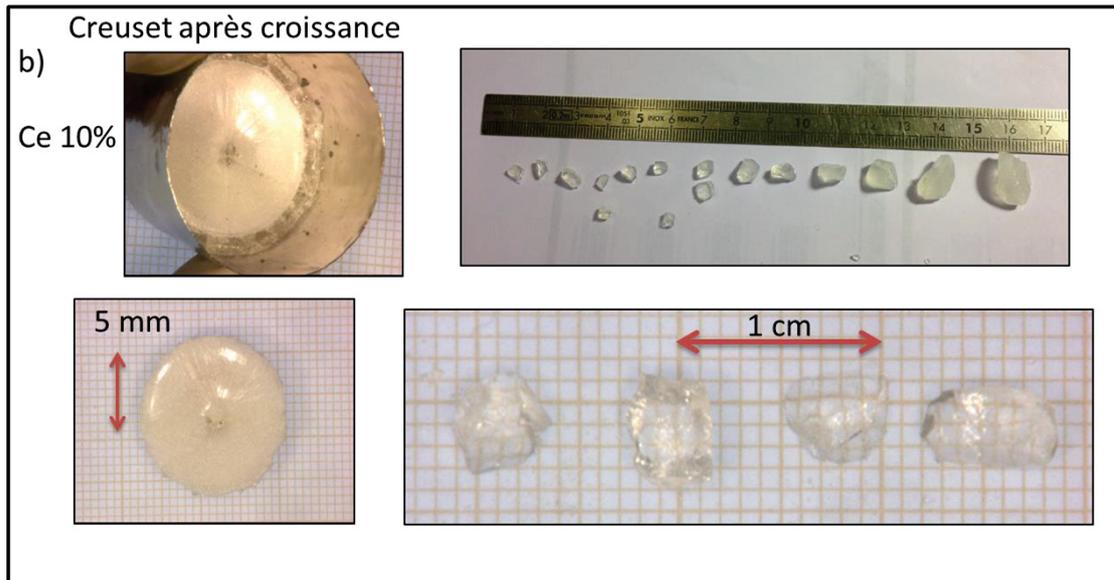


Figure III-13 b): Photographies des monocristaux bruts obtenus par croissance Bridgman pour Rb₂KInF₆ : Ce 10%.

Les analyses de diffraction des rayons X réalisées sur des monocristaux broyés (extraits des zones parfaitement transparentes) ont montré la présence unique des pics de diffraction de la phase elpasolite Rb₂KInF₆ sur les deux composés élaborés (n°00-048-1754).

Sur cette phase pure, des affinements Rietveld ont été réalisés en considérant dans un premier temps une structure cubique régulière et ordonnée. Pour rappel, une représentation de cette structure est donnée en Figure III-1. Le fait de considérer la structure comme cubique et régulière revient à considérer que les anions F⁻ occupent les positions de Wyckoff *24e*, c'est-à-dire qu'ils sont localisés sur les arêtes de la maille, sur les axes In³⁺-K⁺. Les diffractogrammes (expérimental, calculé et différence) sont reportés en Figure III-14 ; les paramètres structuraux issus de l'affinement, tels que le paramètre de maille, les positions atomiques des ions fluor, ainsi que les facteurs de déplacement isotropes et les facteurs de fiabilité, sont reportés dans le Tableau III-3.

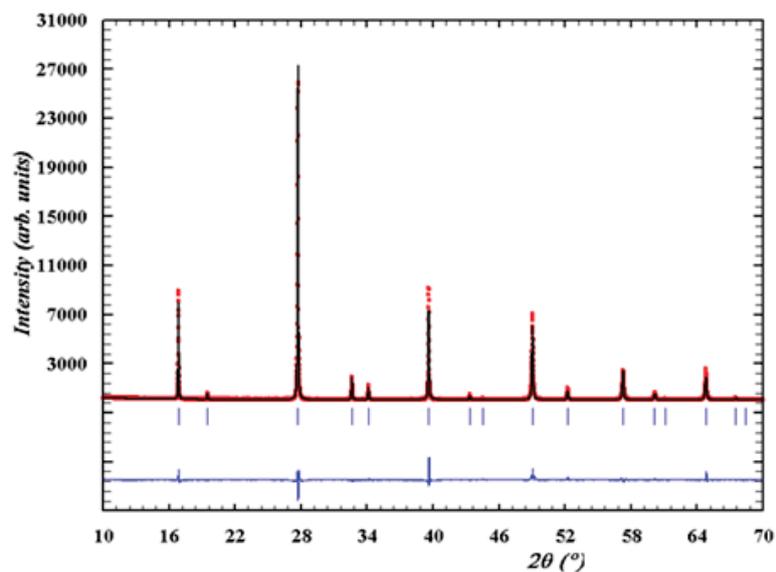


Figure III-14 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X pour le composé Rb₂KInF₆ : Ce 2% (avec les atomes de fluor en position *24e*).

Les affinements convergent, et les paramètres de fiabilité comme R-Bragg ont des valeurs acceptables, mais les valeurs des coefficients de déplacement isotropes sont cependant très élevées. Les distances cation-anion extraites des affinements permettent le calcul de la valence des ions sur la base de la formule de Brown et Altermatt [7] :

$$V_i = \sum_j^i \exp\left(\frac{r'_0 - r_{ij}}{B}\right)$$

où V_i est la valence calculée du cation i , r'_0 et B sont des paramètres déterminés empiriquement et reportés par les auteurs (B est égal à 0,37, pour l'ensemble des liaisons considérées ici) et r_{ij} est la distance entre les ions i et j .

Pour ces calculs, l'impact de la présence des ions cérium est négligé : les calculs sont réalisés en considérant la phase pure Rb₂KInF₆. Les valeurs de r'_0 sont prises dans les tables données par I. D. Brown pour les liaisons In-F et K-F, et sont égales à 1,792 Å et 1,992 Å respectivement. Pour la liaison Rb-F, le paramètre r'_0 n'est pas reporté par les auteurs. Il a été calculé à partir de la description structurale de la composition RbF (n°00-022-0886). La valeur extraite de ce calcul est de 2,12 Å. La valence calculée pour chaque cation et l'écart à la valence théorique sont donnés dans les dernières lignes du Tableau III-3.

Tableau III-3 : Paramètres de maille, coordonnées des atomes de fluor, facteurs de déplacement isotropes, distances cations-anions, valences et écart à la valence obtenus pour des affinements sur monocristaux Ce 2% broyés (affinements réalisés avec les ions fluor en position 24e).

	a (Å)	x _F	z _F	B _{iso} (Å ²)	Facteurs de fiabilités		
					Rp	Chi ²	Bragg R-Factor
24e	9,0934	0,2219	0	Rb 2,50	11,1	2,89	6,20
				K 1,33			
				In 0,51			
				F 6,73			
		Distances (Å)	Valences		écart à la valence	Écart (%)	
			Théorique	Calculée			
24e	In-F		2,02	3	3,25	0,25	+8,3
	K-F		2,53	1	1,41	0,41	+41
	Rb-F		3,23	1	0,52	0,48	-48

Pour ce modèle dans lequel les ions fluor sont placés en position 24e, la valence calculée pour le cation rubidium est largement inférieure à la valeur théorique de 1, et à l'opposé, celles des cations indium et potassium sont largement supérieures à leur valence théorique. Il peut en être déduit que les anions ne doivent pas être localisés sur leur position moyenne 24e mais doivent présenter un désordre statistique sur une position proche, de multiplicité supérieure. Autrement dit, une rotation des octaèdres (KF₆ et InF₆) les uns par rapport aux autres doit être considérée. Ceci peut s'expliquer par la valeur du facteur de Goldschmidt (ou facteur de tolérance t) de notre phase [8].

La définition de ce facteur pour les phases possédant une structure de double-perovskite est applicable aux structures elpasolites et s'exprime par l'équation suivante :

$$\text{Eq 1 : } t = \frac{\sqrt{2}(R_{Rb}+R_F)}{(R_K+R_{In}+2R_F)}$$

Avec R_M les rayons pour les cations Rb⁺, In³⁺ et K⁺ en coordinence 12, 6 et 6 respectivement.

Ce facteur prend une valeur de 0,89 pour la phase Rb₂KInF₆ en considérant les valeurs théoriques de distances, Rb-F, K-F et In-F (satisfaisant totalement les valences des cations selon la loi de Brown et Altermatt) dans des environnements cuboctaédrique et octaédrique respectivement. La valeur du facteur de tolérance prenant une valeur inférieure à 1, indique que les sites octaédriques sont trop grands par rapport aux sites de coordinence 12. Ce rapport de rayon non idéal engendre des contraintes structurales qui sont largement reconnues comme étant à l'origine des distorsions dans la structure (rotation des octaèdres ou décentrage du cation central du centre géométrique des octaèdres) observées pour les composés de type perovskite [8]. Quelques exemples de valeurs de facteur de Goldschmidt pour différentes matrices de structure elpasolite sont donnés en Tableau III-4.

Tableau III-4 : Facteur de Goldschmidt et système cristallin pour différentes matrices de structure elpasolite [9].

Composés	K ₂ NaYF ₆	K ₂ NaPrF ₆	Rb ₂ NaYF ₆	Rb ₂ NaPrF ₆	Rb ₂ KInF ₆
<i>t</i>	0,846	0,830	0,892	0,875	0,89
Système cristallin	monoclinique	-	Cubique	-	cubique

Quand le facteur de tolérance d'un composé de type perovskite est inférieur à 1, afin de satisfaire la valence de l'ensemble des cations, une distorsion des sites de coordinence 12 du rubidium, mais sans affecter la régularité des sites octaédriques, doit se produire. En effet, la distorsion d'un site permet, sans changement du volume du site, d'augmenter la valence de l'ion central : le raccourcissement de certaines distances cation-anion provoque une augmentation de valence de l'ion central supérieure à la diminution de valence engendrée par un allongement de même proportion des autres distances. Un ion trop petit par rapport à sa cage anionique aura donc typiquement tendance à s'écarter du centre géométrique du site. Ainsi, les ions K⁺ et In³⁺, déjà trop gros relativement aux ions Rb⁺, vont rester dans des sites réguliers. La modification de la géométrie du site du rubidium ne peut donc se faire que par rotation des octaèdres KF₆ et InF₆. La distorsion des sites cuboctaédriques permet d'augmenter la valence des cations rubidium. D'un point de vue structural, cela peut se traduire par la localisation d'anions fluor dans une position *96j* et non plus *24e* comme décrit précédemment. Les ions F⁻ se répartissent en alternance sur ces quatre sous-positions entourant la position *24e*. On peut alors considérer que ce désordre correspond à la rotation des octaèdres dans des directions opposées selon des probabilités identiques (Figure III-15a) et b)).

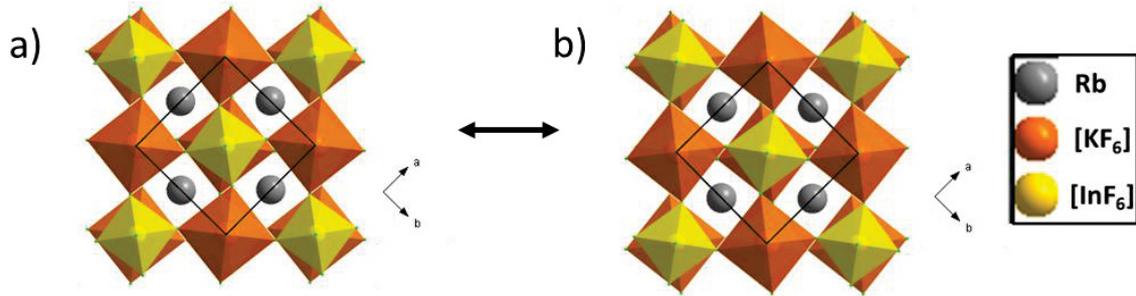


Figure III-15 : Représentation de la structure elpasolite pour un positionnement des ions F⁻ en site 96j. Les représentations a) et b) correspondent à des rotations dans des directions opposées.

ii) Affinement DRX : composé Rb₂KInF₆:Ce 2% avec les ions fluor en position 96j

Les positions 96j se distinguent des positions 24e par un décentrage de l'axe In-K suivant l'axe z, la quantification du désordre peut alors être réalisée en considérant la coordonnée z_F des ions fluor (amplitude du décalage par rapport à l'arête). Avant de procéder à des affinements en plaçant les atomes de fluor en position 96j, il nous est apparu nécessaire de prédéterminer grossièrement les coordonnées initiales ($x_F, 0, z_F$) afin de les utiliser comme valeurs de départ pour les affinements. En considérant les atomes de fluor positionnés aux coordonnées ($x_F, 0, z_F$), les distances entre les anions et les cations peuvent être approchées à partir de la valeur du paramètre de maille et de ces coordonnées suivant les relations suivantes :

Eq. 2 :

$$a) d_{In-F} = a\sqrt{(z_F^2 + x_F^2)}, d_{K-F} = a\sqrt{(0.5 - z_F)^2 + x_F^2},$$

$$b) d_{Rb-F1} = \sqrt{((z_F * a)^2 + (a\sqrt{2}/4)^2 - 2(z_F * a)(a\sqrt{2}/4) * \cos(45))^2 + ((0.25 - x_F)a)^2},$$

$$c) d_{Rb-F2} = \sqrt{((z_F * a)^2 + (a\sqrt{2}/4)^2 - 2(z_F * a)(a\sqrt{2}/4) * \cos(135))^2 + ((0.25 - x_F)a)^2},$$

Les sites octaédriques comportent de six distances équivalentes, tandis que les sites de coordinence 12 comportent deux jeux de six distances nommées d_{Rb-F1} et d_{Rb-F2} (voir Figure III-16).

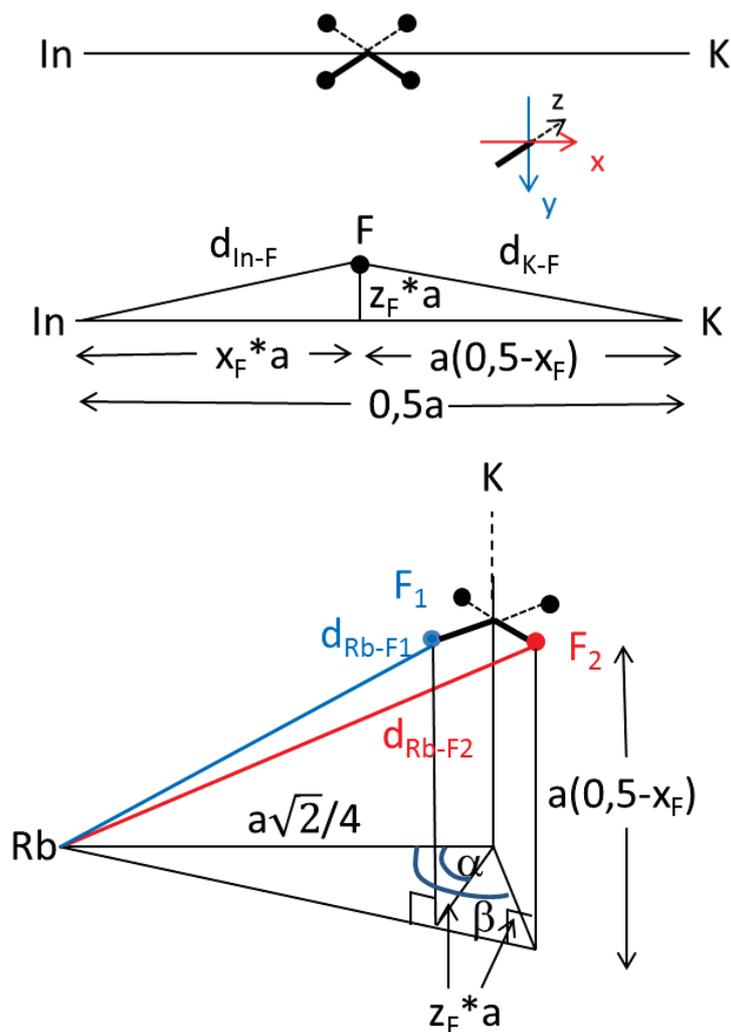


Figure III-16 : Représentation géométrique pour le calcul des distances pour les différents cations de la structure. x_F et z_F sont les coordonnées des atomes de fluor, a le paramètre de maille.

Les valences des ions peuvent être recalculées à partir des valeurs de ces distances. Dans le but d'obtenir une structure satisfaisant les valences théoriques des cations, les valeurs de a , x_F et z_F peuvent être déterminées à partir du système formé des trois équations précédentes. Ces calculs *ab initio* réalisés pour la matrice Rb₂KInF₆ donnent les résultats suivants : $a = 9,0467 \text{ \AA}$, $x_F = 0,2151$ et $z_F = 0,0706$. Ces valeurs seront utilisées comme valeurs initiales pour les nouveaux affinements de diffraction des rayons X prenant en compte le désordre anionique, c'est-à-dire en plaçant les atomes de fluor en positions $96j$. Les données structurales, ainsi que les facteurs de fiabilité, sont regroupés dans le Tableau III-5.

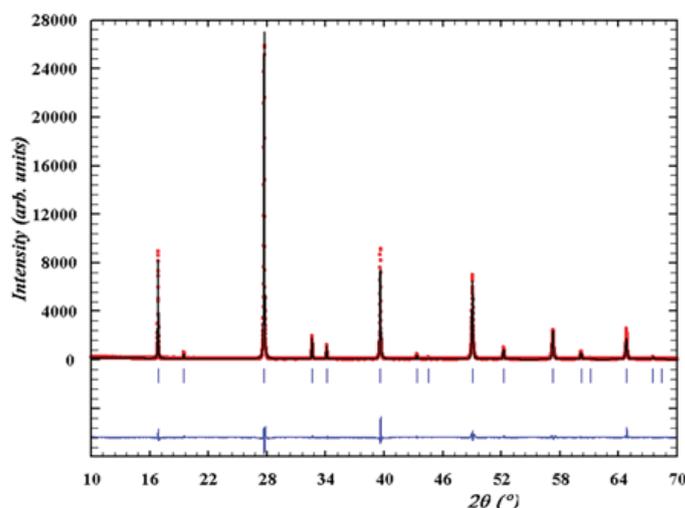


Figure III-17 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X pour le composé Rb₂KInF₆ : Ce 2% (pour les atomes de fluor en position 96j).

Tableau III-5 : Paramètres de maille, coordonnées des atomes de fluor, facteurs de déplacement isotropes, distances anions-cations, valences et écart à la valence obtenus pour des affinements sur monocristaux Ce 2% broyés (affinements réalisés avec les ions fluor en position 96j).

	a (Å)	x _F	z _F	B _{iso} (Å ²)	Facteurs de fiabilités		
					Rp	Chi ²	Bragg R-Factor
96j	9,0933	0,2223	0,0457	Rb 2,63	10,6	2,72	4,84
				K 1,30			
				In 0,57			
				F 1,73			
	Distances (Å)	Valences		écart à la valence	écart (%)		
		Théorique	Calculée				
96j	In-F	2,06	3	2,88	0,12	-4	
	K-F	2,56	1	1,30	0,30	30	
	Rb-F ₁	2,95	1	0,78	0,22	-22	
	Rb-F ₂	3,53	1				

Les diffractogrammes affinés pour les échantillons dopés à 2% sont donnés en Figure III-17. Ces affinements aboutissent à des facteurs de fiabilité de meilleure qualité en comparaison à ceux obtenus pour les affinements 24e. De même, les facteurs de déplacement isotropes des ions fluor ont considérablement diminué et se sont rapprochés d'une valeur standard, passant de 6,7 Å² à 1,7 Å², grâce à la prise en compte du désordre anionique. Enfin et surtout, les valences calculées à partir des distances obtenues par les affinements 96j se rapprochent toutes des valeurs théoriques, les écarts à la valence sont réduits de l'ordre de 30 à 50% pour chacun des cations par rapport aux affinements réalisés avec les ions fluor positionnées en 24e. La prise en compte du désordre anionique dans les affinements est positive, mais n'est suffisante pour arriver à des valeurs de valences (ou de distances) égales aux valeurs théoriques ; ceci peut être dû au fait que la rotation des

octaèdres n'est pas le seul facteur permettant la diminution des écarts aux valences. Il est probable que des phénomènes de décentrage des cations rubidium dans les sites de coordinence 12 aient également lieu, induisant aussi une augmentation de la valence de ce cation. La valeur, qui demeure relativement élevée, du déplacement isotrope (B_{iso}) de cet ion ainsi que les résultats présentés dans une thèse antérieure témoignant du décalage en position des ions rubidium dans les structures elpasolites vont dans le sens de cette hypothèse [6].

Remarque (extension théorique à la démarche précédente):

Les calculs précédents peuvent être appliqués à toutes matrices cristallisant avec une structure elpasolite (ou perovskite « double »), mais aussi pour les structures perovskite « simple » (à la vue des similarités que présentent ces structures). Des calculs *ab initio* peuvent être réalisés en considérant d'autres compositions (soient, d'autres valeurs de r'_0 pour le calcul des valences), reliant directement les valeurs de facteur de Goldschmidt et les positions des anions de la structure (fluor ou autre). Autrement dit le facteur de tolérance t propre à ces structures peut être directement lié au désordre anionique liée à la rotation des octaèdres. Les résultats obtenus, en considérant des structures perovskite simple de formule générale ABF_3 qui peuvent aussi être perçues comme un cas particulier de la structure elpasolite où les cations B et B' seraient identiques, sont représentés en Figure III-18 a). Ici, la valeur du paramètre de position x_F est toujours égale à 0,5 (tous les sites octaédriques sont équivalents). Les calculs sont effectués à partir du même jeu d'équations que précédemment (Eq. 2), mais simplifié. Nous avons, pour ce faire, considéré un cation A^+ de valeur arbitraire r'_0 égale à 2,12 Å (fixant une dimension de maille standard, cette valeur étant celle du cation Rb⁺) et pour le cation B³⁺, une série de valeurs r'_0 variables et arbitraires afin de faire varier le facteur de tolérance. Le paramètre de maille et la position z_F des ions F⁻ sont libres de s'ajuster. Le calcul consiste à minimiser la somme des écarts de valence des cations A et B par rapport à leur valeur théorique. Les courbes d'évolution des sommes des écarts à la valence et la position z_F des atomes de fluor en fonction du facteur de tolérance t sont reportées sur la figure suivante.

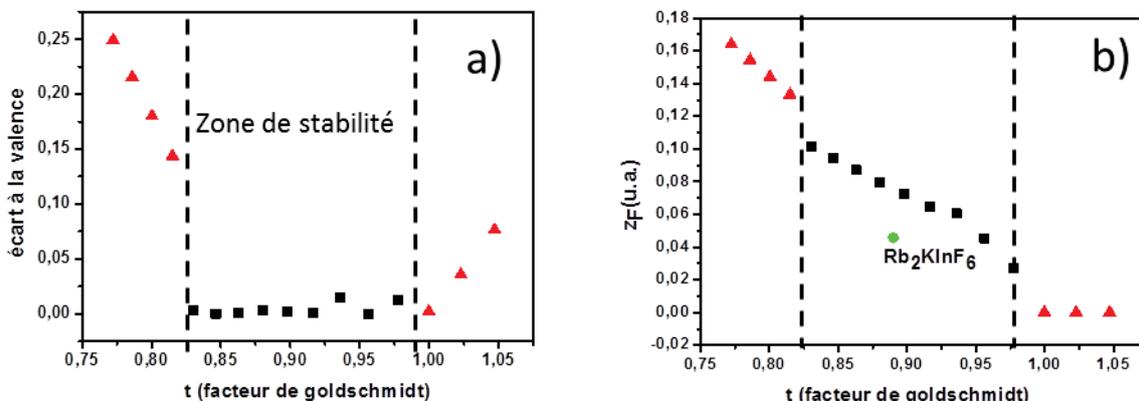


Figure III-18 : Evolution en fonction de t (facteur de Goldschmidt) de a) les écarts à la valence, et b) les coordonnées z des atomes de fluor dans la structure elpasolite.

L'évolution de la courbe de la somme aux écarts de valence en fonction du facteur t montre la robustesse du modèle pour $0,8 < t < 1$. En effet, les très faibles valeurs des écarts de valence dans cette gamme montrent que les rotations des octaèdres permettent de stabiliser la structure, avec des valences des cations qui satisfont à la théorie. Pour les valeurs de facteur de Goldschmidt inférieures à 0,8, les écarts à la valence augmentent de manière très importante. Les rotations des octaèdres ne peuvent plus suffire à compenser l'écart de rayons des cations A et B : les angles qui seraient associés à ces rotations sont alors trop élevés pour conserver une symétrie octaédrique pour les sites du cation B. La même évolution a lieu pour les valeurs de $t > 1$. Pour ces structures, la compensation ne peut pas se faire par rotation d'octaèdres. Au contraire, seul un décentrage du cation B du centre des sites octaédriques permet alors de satisfaire aux valences des ions du système. C'est le cas observé, par exemple, sur les atomes de titane dans la matrice BaTiO₃ [10]. Dans la gamme de minimisation maximale des écarts à la valence, soit $0,8 < t < 1$, la Figure III-18 b) montre une augmentation quasi-linéaire de la coordonnée z_F avec la diminution de t . Cela confirme que le modèle utilisé est suffisant pour prédire l'augmentation de l'amplitude du désordre anionique avec la diminution du facteur de tolérance. On remarque que le point correspondant à la matrice Rb₂KInF₆ sur le graphique (Figure III-18 b)), n'est pas sur la courbe de dépendance obtenue par le calcul sur une pérovskite simple. Cela peut s'expliquer par le fait que le désordre anionique n'est pas le seul phénomène permettant la stabilisation de la matrice dans notre phase elpasolite. Comme lors du passage des affinements $24e$ à $96j$, seule la moitié du chemin a été parcourue : l'amplitude de la rotation des octaèdres est deux fois moins importante que celle attendue pour le facteur de Goldschmidt correspondant. Cet écart peut s'expliquer par le fait que le décentrage des cations rubidium n'est pas pris en compte dans le modèle utilisé, alors qu'il a été vu précédemment que ces décentrages ont lieu. La structure semble bel et bien relâcher les contraintes structurales par rotation des octaèdres d'indium et potassium et par décentrage de l'ion rubidium.

iii) Affinement DRX : différents composés Rb₂KInF₆ : Ce x%

L'influence de la concentration en ion dopant cérium a été analysée par comparaison des résultats de diffraction obtenus sur la matrice non-dopée synthétisée par voie en solution et sur des échantillons de monocristaux broyés dopés à 2% et 10% en cérium (Tableau III-6). Les paramètres de maille, les coordonnées x_F et z_F des atomes de fluor, ainsi que les distances indium-fluor (d_{In-F}) et potassium-fluor (d_{K-F}), sont regroupés dans le Tableau III-6. Les facteurs de déplacement isotropes ainsi que les facteurs de fiabilité sont aussi donnés.

Le paramètre de maille augmente avec le pourcentage de dopant, conformément à ce qui est attendu lors de la substitution par un élément de plus grande taille ($r_{Ce^{3+}} > r_{In^{3+}}$). Cela confirme l'introduction du cérium dans la matrice. De même, l'évolution des coordonnées x_F et z_F atteste de la taille supérieure des ions cérium par rapport à l'indium trivalent : les ions F⁻ se repositionnent sur un point plus proche du centre des segments [K-In] (x_F augmente légèrement et se rapproche donc de 0,25, coordonnée du point médian), de plus, les ions F⁻ s'éloignent de l'axe In-K (la position z_F augmente légèrement). L'ajout de cérium en plus grande proportion semble donc avoir un léger impact sur l'amplitude du désordre anionique. Nous avons précédemment directement relié ce

désordre anionique (rotations statistiquement désordonnées des octaèdres) à la faiblesse du facteur de tolérance ; or, ce facteur diminue encore avec l'introduction d'un ion dopant sur le site de l'indium de taille supérieure à cet ion In³⁺. Il est donc logique d'observer un accroissement léger de l'amplitude de la rotation des octaèdres de la structure.

Tableau III-6 : Résultats d'affinements pour les phases Rb₂KInF₆ non dopée et dopées à 2% et 10% en cérium. Les affinements ont été réalisés en positionnant les atomes de fluor en position 96j.

% Ce	a	x _F	z _F	d _{In-F} (Å)	d _{K-F} (Å)	B _{iso} (Å ²)	Facteurs de fiabilité		
							Rp	Chi ²	Bragg R-Factor
0%	9,0918	0,2211	0,0428	2,0415	2,5671	Rb 2,47 K 1,25 In 0,64 F 2,22	10,2	2,68	3,37
2%	9,0933	0,2223	0,0457	2,0637	2,5592	Rb 2,63 K 1,30 In 0,57 F 1,73	17,8	2,72	4,84
10%	9,1023	0,2257	0,0457	2,0961	2,5312	Rb 2,83 K 1,41 In 0,48 F 2,71	9,24	3,72	7,59

Cependant, nous devons noter que si la position z_F évolue entre la matrice non dopée et le composé dopé à 2%, cette position ne varie plus entre un taux de dopage de 2% et 10% (alors que l'augmentation du paramètre de maille atteste de l'augmentation effective du taux d'ions dopant). Une explication pourrait être que le passage d'un taux de substitution de 2% à 10% provoque le positionnement de cérium non seulement sur les sites de l'indium mais aussi sur d'autres sites de la structure (en substitution aux ions Rb⁺ et K⁺ par exemple).

c) Mesures calorimétriques

Des analyses de capacité calorifique ont été réalisées sur les monocristaux massifs dopés 2% et 10% en cérium (Figure III-19). L'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température est connue pour présenter des accidents brutaux aux transitions de phase, qu'elles soient du premier ou du second ordre. Pour l'échantillon dopé à 2% en cérium, deux températures de transition de phase (clairement toutes deux du second ordre à la vue de l'allure de la courbe de capacité calorifique) sont obtenues à 282K et 263K pour des valeurs de Cp respectivement de 0,8576 (J.g⁻¹.K⁻¹) et de 0,5832 (J.g⁻¹.K⁻¹). Les deux températures (282K et 263K) sont très proches des températures (283K et 264K) correspondant à la séquence de transition du second ordre cubique → quadratique → monoclinique reportée dans la littérature [5]. L'introduction de cérium dans la structure à hauteur de 2% ne semble que trop peu modifier les caractéristiques structurales de celle-ci pour influencer les températures de transition de phase de manière significative. En revanche, pour un dopage plus important (10%), les transitions se décalent vers les basses températures (270K et 255K

respectivement), indiquant clairement une stabilisation de la phase cubique à plus basse température.

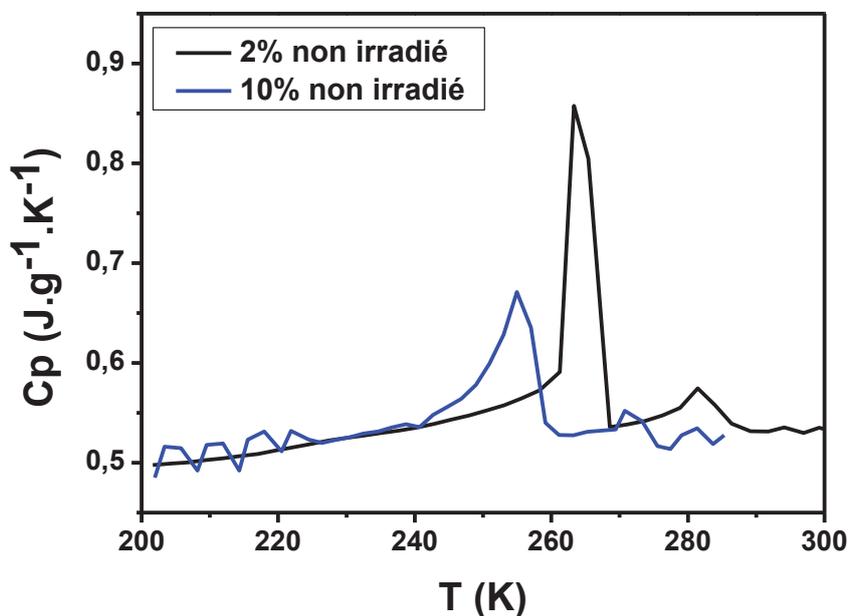


Figure III-19 : Evolution en température de la capacité calorifique de monocristaux massifs de composition Rb_2KInF_6 dopés à 2% et 10% en cérium.

L'introduction d'ion cérium de plus grande taille que les ions substitués (In^{3+}) devrait provoquer une diminution du facteur de tolérance, donc un plus grand désordre anionique et donc des transitions vers des rotations ordonnées *a priori* plus rapides (à plus haute température). C'est l'inverse qui est ici observé. De même que la stabilisation de l'amplitude du désordre observé, lors de l'augmentation de la concentration en cérium, par DRX, nous pensons donc, que le phénomène ici observé (diminution des températures de transition) est vraisemblablement la signature d'une substitution de cations autres que l'indium (Rb^+ et K^+) par les ions cérium lorsque le pourcentage de cérium est élevé.

De façon à vérifier si cette hypothèse est plausible, différents modèles de substitution ont été testés par le biais de calculs DFT.

d) Calculs structuraux par DFT

Réalisé en collaboration avec A. Villesuzanne.

La réalisation de calculs utilisant la théorie des fonctions de densités (DFT), comme utilisé dans le code VASP, va permettre de déterminer l'occupation préférentielle des ions cérium dans les sites de la structure elpasolite, ce qui n'est pas possible par DRX compte tenu des faibles concentrations d'ions Ce^{3+} introduit dans les matrices. Toutes les substitutions possibles ont été envisagées : cérium sur le site de l'indium, du potassium et du rubidium. Pour rappel et afin de bien

se représenter les tailles relatives des différents ions qui peuvent être rencontrés dans nos composés de type elpasolite, les différentes valeurs de r_0 accessibles (avant et après une procédure d'irradiation) sont regroupées dans le Tableau III-7. Pour les ions In³⁺ et Ce⁴⁺, elles ont été déterminées par moyenne des valeurs trouvées dans des structures usuelles à partir de la formule de Brown et Altermatt.

Tableau III-7 : Valeurs des paramètres r_0 tabulés (Brown et Altermatt) ou déterminées par calculs (correspondant à la distance idéale entre les atomes i et j pour une valence et une coordination donnée).

Ions	In ³⁺ -F	K ⁺ -F	Rb ⁺ -F	Ce ³⁺ -F
r_0	1,79	1,992	2,121	2,092

Ces valeurs montrent que l'ion rubidium monovalent est beaucoup plus volumineux que tous les autres cations, et surtout de taille très supérieure aux ions In³⁺. C'est pourquoi il semble envisageable que lors de sa substitution par l'ion cérium, les ions Rb⁺ « chassés » par cette substitution puissent migrer dans les sites des ions K⁺ qui seraient alors, en quantité égale, chassés dans le site des ions In³⁺ (dernier modèle simulé). La définition des différents modèles utilisés pour réaliser les calculs a été regroupée dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 : Modèles de simulation avec hypothèse des scénarios de substitution.

Modèle	1	2	3	4
Rotation des cations sur les sites 6 et 12	Ce ↓ In	Ce ↓ K ↓ In	Ce ↓ Rb ↓ In	Ce ↓ Rb ↓ K ↓ In
Energie (eV/maille)	-361,36	-358,46	-358,81	-358,93

Pour chaque modèle, une maille de dimension 2a*2b*c a été utilisée et avec un taux de dopage en cérium de 2,5%, soit une formule Rb₂KIn_{0,875}Ce_{0,125}F₆. Pour le modèle 1, les ions Ce³⁺ sont placés dans les sites de l'indium ([Rb₂][K][In_{0,875}Ce_{0,125}][F₆] chaque site est isolé par des crochets), pour le modèle 2 l'insertion des ions Ce³⁺ a lieu sur les sites des ions K⁺ et est couplée à une substitution du potassium en site de l'indium ([Rb₂][K_{0,875}Ce_{0,125}][In_{0,875}K_{0,125}][F₆]), dans le modèle 3 les ions Ce³⁺ se substituent aux ions rubidium ([Rb_{1,875}Ce_{0,125}][K][In_{0,875}Rb_{0,125}][F₆]), qui eux même substituent les ions indium, enfin des substitutions sur les trois sites sont réalisées pour le modèle 4 ([Rb_{1,875}Ce_{0,125}][K_{0,875}Rb_{0,125}][In_{0,875}K_{0,125}][F₆]). Dans chaque cas, les substitutions sont réalisées entre atomes voisins, et une relaxation des positions atomiques (avec conservation des paramètres de mailles expérimentaux) a été réalisée. La convergence des calculs a été obtenue après réalisation de plus de 100 itérations après relaxation des modèles afin de s'assurer de l'atteinte des structures d'équilibres et l'élimination complètes de défauts structuraux métastables.

Les énergies électroniques de couche de valence pour chaque modèle sont données dans le Tableau III-8 (dernière ligne). Le modèle 1 est le plus stable, indiquant que la probabilité de substitution est la plus grande pour les ions cérium dans les sites de l'indium et cela sans impliquer des substitutions avec d'autres cations voisins. L'isovalence des ions In³⁺ et Ce³⁺ est un facteur important dans cette préférence de substitution. La structure relaxée montre que les ions cérium se placent dans des sites octaédriques réguliers (les distances Ce-F sont comprises entre 2,25 et 2,27 Å et tous les angles de liaisons sont très proches de 90°). Cependant, ces distances sont trop courtes pour satisfaire la valence idéale des ions Ce³⁺, ils subissent un stress oxydant en occupant les sites des ions indium (valence calculée de 3,36). Pour le deuxième modèle, la substitution des ions potassium par les ions cérium mène à une importante déformation de la sphère de coordination octaédrique, mais avec des distances Ce-F respectant la valence théorique des ions cérium (la valence calculée à partir des distances issues des calculs DFT donnent 2,99). Malgré le respect des valences, c'est ce modèle qui est le moins stable. Ceci peut être expliqué par le fait que les atomes de fluor communs aux ions In³⁺ et Ce³⁺ vont être fortement déstabilisés (Figure III-20 a) avant substitution et b) après substitution).

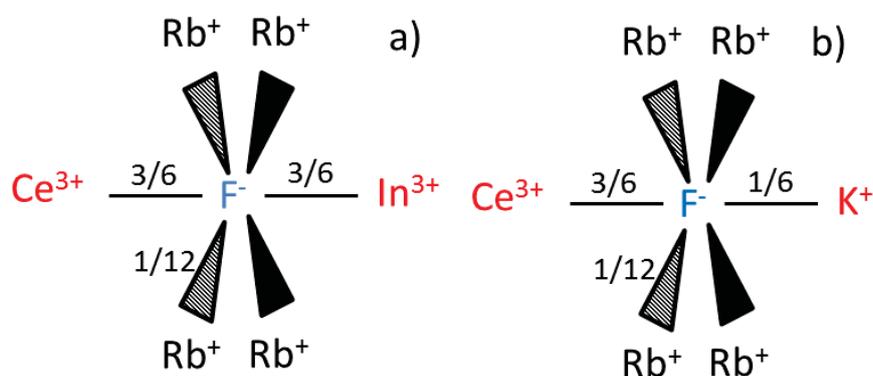


Figure III-20 : Environnement d'un atome de fluor, a) lié à deux atomes trivalents (In³⁺ et Ce³⁺) et b) à un atome trivalent et un atome monovalent (Ce³⁺ et K⁺).

En effet, ces atomes de fluor sont normalement entourés d'un atome de potassium (avec une valence de liaison de 1/6), un atome d'indium (valence de liaison de 3/6) et quatre atomes de rubidium (valence de liaison de 1/12). Lorsque l'atome de potassium est substitué par un atome de cérium, la valence de la liaison F-Ce ayant une valeur théorique moyenne de 3/6, cette valence de liaison élevée n'est pas compatible avec les liaisons déjà existantes entre les ions fluor et ses autres voisins. Cette substitution n'est donc pas favorable, elle engendre des contraintes trop importantes sur les ions fluor pontant entre un atome d'indium et un atome de cérium. Enfin, pour la substitution des ions cérium dans les sites du rubidium, le modèle 4 mène à une structure plus stable que le modèle 3. Ce dernier modèle ne sera pas développé et seul le modèle 4 sera détaillé. Les calculs DFT montrent que la substitution en site du rubidium est plus favorable que celle en site du potassium. Cependant cette substitution occasionne une importante modification de la sphère de coordination en site du rubidium (Figure III-21). La structure relaxée obtenue donne un environnement de huit voisins pour les atomes de cérium contre les douze avant relaxation. Enfin, les valences calculées pour les ions cérium dans ces sites sont égales à 2,63, ils subissent alors un stress réducteur.

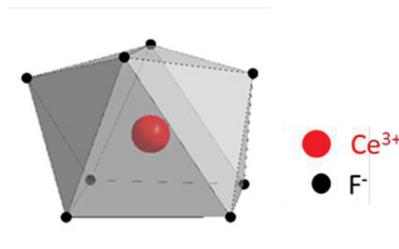


Figure III-21 : Représentation du polyèdre de coordination du cérium en site du rubidium.

Ces calculs de DFT permettent de mettre en évidence que les substitutions des ions cérium se feront préférentiellement en site de l'indium, puis dans un second choix, dans le site du rubidium, avec dans chacun de ces cas des contraintes sur la charge portée par l'ion dopant, laissant prévoir la présence dans la structure de cérium au degré d'oxydation 4.

e) Mesures de magnétisme

Réalisé en collaboration avec O. Toulemonde.

Les calculs de DFT ayant mis en évidence la présence d'un stress oxydant et réducteur sur les ions cérium, notamment en considérant leur insertion sur les sites de l'indium, et les propriétés de luminescence annoncées lors d'une étude précédente étant basées sur un phénomène d'oxydo-réduction entre les ions Ce³⁺ et In³⁺, il est apparu indispensable de doser la quantité initiale d'ions Ce³⁺ à l'état trivalent pour interpréter ces phénomènes.

Une analyse de la concentration exacte en ion Ce³⁺ est possible afin de confirmer ou d'infirmer la présence d'ions Ce⁴⁺. Ces analyses par mesure des propriétés magnétiques de nos composés Rb₂KInF₆ dopés au cérium sont possibles car l'ion dopant (en considérant que l'ion dopant est principalement au degré d'oxydation III) est le seul à présenter des propriétés de paramagnétisme (configuration électronique 4f^d). L'application d'un champ magnétique permettra l'alignement des spins électroniques libres et le signal paramagnétique pourra permettre une détermination quantitative de la quantité d'ions Ce (III). En effet, la relation liant le champ appliqué et le signal magnétique résultant étant dépendante, entre autres, du taux de cérium trivalent dans l'échantillon, un dosage du pourcentage d'ions Ce³⁺ peut être réalisé. Ainsi, des mesures de magnétisme des ions Ce³⁺ ont été réalisées suivant le protocole décrit en annexe 10. Les affinements ont été fait à l'aide de courbes de tendance suivant la loi de Brillouin, liant l'aimantation au champ appliqué, suivant la relation suivante :

$$M = NgJ\mu_B B_J(x)$$

avec N la quantité en ions paramagnétique, g le facteur de Landé, J le moment cinétique, μ_B le magnéton de Bohr, $x \equiv gJ\mu_B B/k_B T$ et $B_J(x)$ la fonction de Brillouin définie par la relation générale :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

Les mesures magnétiques ont été menées sur des échantillons de monocristaux broyés dopés à 2% ou 10% en cérium. Pour l'ion Ce(III), nous pouvons rappeler que le moment cinétique total $J = (L-S) = 5/2$ et le facteur de Landé prend la valeur de $g_{th} = 0,857$, bien que dans la littérature des valeurs s'en écartant peuvent être trouvées, $g_{it} = 1,16$ [11] (L'écart de valeur est dû à la force du champ cristallin pouvant affecter les orbitales 4f). Les signaux mesurés s'avérant d'une intensité très faible, la composante diamagnétique due à l'échantillon et à l'environnement dans lequel il est situé

(porte-échantillon...) doit être prise en compte. Des mesures de l'aimantation en fonction du champ appliqué ont été réalisées à 2K, 3K, 5K et 100K. Cette dernière permet le calcul de la composante diamagnétique (identique quelle que soit la température), que l'on pourra alors retirer des valeurs d'aimantation à basse température.

Notons que pour les mesures réalisées à 100K (première série de mesures effectuée), l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué (sur le domaine de champs étudié) suit une courbe de tendance de type droite affine à coefficient directeur positif. Cela confirme le caractère paramagnétique à cette température de notre échantillon, et la possibilité d'avoir une mesure « propre » avec l'appareillage utilisé malgré le très faible taux d'ions porteurs d'électrons libres. Le coefficient directeur (susceptibilité) de cette droite est cependant insuffisant pour un dosage magnétique des ions Ce³⁺ si l'on considère que le facteur de Landé du cérium est variable d'un échantillon à l'autre. En effet, le facteur g et la concentration en ions Ce³⁺ sont difficilement déconvoluables, le premier caractérisant la courbure et le second, l'asymptote du maximum.

Afin d'obtenir suffisamment d'informations pour calculer à la fois le facteur de Landé et le taux d'ions Ce³⁺, des courbes d'aimantation (M) en fonction du champ appliqué divisé par la température (H/T) ont alors été enregistrées à très basse température (2K, 3K et 5K) pour les matrices dopées à 2% et 10% pour les poudres résultantes de la synthèse par dissolution et pour celles obtenues après croissance cristalline (Figure III-22). La superposition des trois séries de point (pour les trois températures) indique que les mesures ont été réalisées sur des matériaux présentant un signal paramagnétique majoritaire. Dans le cas particulier de l'étude menée ici, la loi de Brillouin s'exprime, après simplification, de la façon suivante pour nos échantillons et dans nos conditions de mesures :

$$M = 13957 \times C \times g \times \left[\frac{1,2}{\tanh(2,016 \times P2 \times H/T)} - \frac{0,2}{\tanh(0,336 \times P2 \times H/T)} \right]$$

Avec C la concentration en cérium et g le facteur de Landé. Les courbes expérimentales ont été simulées (par minimisation des moindres carrés) par l'équation ci-dessus. Pour évaluer l'écart à la valeur théorique du coefficient g , des affinements ont été réalisés avec une valeur de g fixée à 0,857. Dans un second temps des affinements ont été réalisés avec comme variables d'affinement la concentration de cérium et le facteur g . Les courbes expérimentales, et simulées selon nos deux modèles sont superposées dans les graphiques de la figure III-20. Les valeurs des taux en cérium trivalent dans les échantillons pour les différents composés ainsi que les différentes valeurs de g calculées sont regroupées dans le Tableau III-9.

Dans tous les cas, le signal paramagnétique est faible, cela traduit la présence d'ions Ce³⁺ en très faible quantité. Quel que soit le taux de cérium introduit initialement, pour les monocristaux obtenus après croissance cristalline, la proportion de cérium trivalent trouvée par magnétisme est proche de 3% de la quantité introduite. Il faut toutefois noter que lors des mesures plusieurs approximations sont faites, le signal brut est redressé de sa composante diamagnétique ici non négligeable, et la masse analysée est faible. Ceci, dans une certaine mesure, contribue à diminuer la fiabilité des résultats. Mais il est tout de même possible de conclure qu'une proportion importante d'ions cérium est de degré d'oxydation IV.

Les valeurs de g sont peu éloignées de la valeur théorique de 0,857, sauf pour l'échantillon dopé 2% après croissance qui se trouve assez largement supérieur. Des affinements pour cet échantillon en fixant la valeur de g à la valeur théorique de 0,857 ont été réalisés, dans ce cas le

pourcentage en cérium s'élève à 0,0162%, soit une valeur inférieure à celle obtenu pour l'affinement pour lequel g est laissé libre. Les pourcentages en cérium trivalent sont supérieurs avant la croissance cristalline pour les deux taux de dopage en cérium. Ceci semble montrer que le processus de croissance a un effet oxydant sur les ions Ce^{3+} malgré l'atmosphère inerte dans laquelle il a lieu. Au lieu des 2% et 10% d'ions Ce^{3+} introduits initialement (substitution molaires calculées sur le site de l'indium), seuls respectivement 0,561% et 3,987% des ions cérium sont au degré d'oxydation +III dans les matériaux synthétisés. Autrement dit, pour la matrice dopée initialement à 2% en ions Ce^{3+} , avant croissance seul 25% des ions cérium introduits sont au degré d'oxydation +III et après croissance ce pourcentage se réduit à 4%. Pour la matrice dopée à 10% ces mêmes pourcentages passent de 40% à 3,5%.

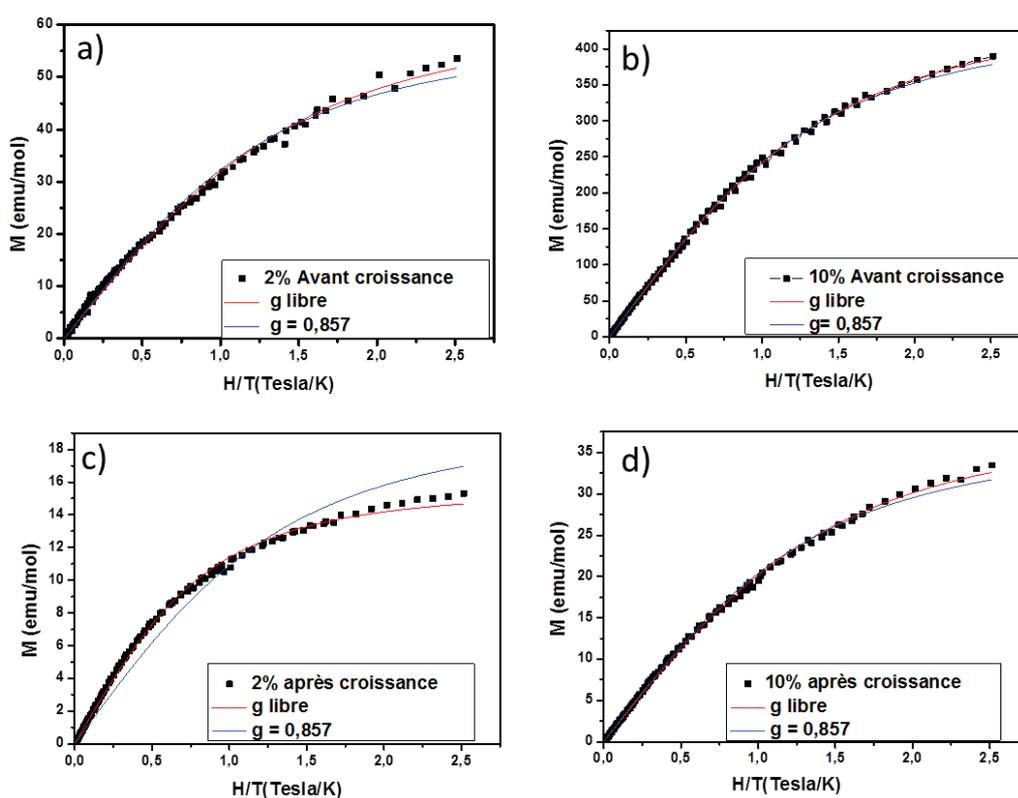


Figure III-22 : Courbes d'aimantation en fonction du champ normalisée par les températures de mesure (2K, 3K, 5K) pour des échantillons obtenus avant croissance cristalline pour 2% et 10% (a) et b)) et après croissance cristalline pour 2% et 10% (c) et d)).

Tableau III-9 : Résultats des affinements par la loi de Brillouin.

échantillon	Ce 2% avant croissance (synthèse par dissolution)	Ce 2% après croissance (monocristaux)	Ce 10% avant croissance (synthèse par dissolution)	Ce 10% après croissance (monocristaux)
g	0,77518	1,36	0,8045	0,78
% Ce(III)	0,561	0,081	3,987	0,348

Ces analyses nous permettent de constater que les matrices sont très faiblement dopées en Ce³⁺, et qu'en réalité, la majeure partie du cérium est présent au degré d'oxydation +IV. Cette observation est vraie pour les composés issus de la coprécipitation, mais on constate aussi que le processus de croissance cristalline entraîne une oxydation encore plus importante des ions cérium ou une élimination des phases secondaires riche en Ce³⁺ (telles que KCeF₄).

La présence en majeure partie d'ions Ce⁴⁺ au détriment des ions Ce³⁺ pose la question de la présence d'éventuels défauts : stœchiométrie des surfaces différentes de celle de cœur ou présence de lacunes en volume dans nos composés, afin de compenser les charges excédentaires apportées par les ions Ce⁴⁺ (défauts de compensation de charges). Les faibles proportions d'ions dopants rendent difficiles les possibilités d'avoir accès à l'identification de ces éventuels défauts.

III.1.5. Conclusion intermédiaire

En résumé, ces diverses analyses structurales et physicochimiques sur les composés Rb₂KIn_(1-x)Ce_(x)F₆ ont permis d'établir une liste de propriétés à retenir avant de passer à la caractérisation de leur luminescence.

Ces structures présentent un désordre anionique directement relié au facteur de tolérance de la structure. Ce désordre aléatoire des ions fluors sur une position de multiplicité quatre fois plus importante que leur taux (correspondant à des rotations des octaèdres de la structure), permet d'ajuster au mieux les distances cations-anions dans le strict respect de leur valence.

La substitution d'une partie des ions indium (III) par des ions cérium se fait d'une manière assez complexe. L'origine de cette complexité provient du fait que les ions cérium (III) sont sans aucun doute de rayon trop important par rapport aux ions indium (III). Les calculs de DFT permettent de mettre en évidence le stress oxydant autour des ions cérium lorsque ceux-ci sont positionnés sur les sites des ions indium (III). Cependant, dans le même temps ces calculs DFT montrent que la position la plus stable pour le cérium en substitution est bien la position des ions indium.

Les mesures calorimétriques des températures de transition ainsi que les mesures de diffraction permettant d'avoir accès à l'intensité du désordre anionique semblent indiquer la présence d'ions cérium (IV) à la place des ions cérium (III) attendus. Ceci est confirmé par les mesures des propriétés de magnétisme qui montrent même que la majorité des ions cérium est au degré d'oxydation IV.

Ainsi, la situation semble relativement claire. De par sa taille et ses charges accessibles, les ions cérium doivent très majoritairement se positionnés sur les sites octaédriques des ions In³⁺, mais avec une valence majoritairement de +IV et minoritairement de +III. Logiquement, ces ions cérium (III) minoritaires doivent subir un stress oxydant important. Ces ions Ce³⁺ sont donc *a priori* très facilement oxydables. L'impact de cet état de valence « fragile » sur les propriétés optiques de nos matériaux va être extrêmement important, comme il est démontré ci-après.

III.2 Analyse de la luminescence des composés $Rb_2KIn_{(1-x)}Ce_{(x)}F_6$ pour $x = 0,02$ et $x = 0,10$

L'ensemble des caractérisations structurales et les calculs menés indiquent à la fois un désordre structural des anions mais aussi des localisations potentielles diverses des ions cérium, dont seul un faible pourcentage est au degré d'oxydation +III. L'étude des propriétés de luminescence a été entreprise en prenant en compte toutes ces considérations.

III.2.1 Réflexion diffuse et Transmission

Les spectres de réflexion diffuse établis sur les échantillons de monocristaux broyés dopés à 2% et 10% sont donnés en Figure III-23. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons avant et après irradiation à $\lambda_{irr} = 315$ nm, longueur d'onde identifiée par les travaux antérieurs [12] pour amorcer le processus d'oxydo-réduction entre le cérium et l'indium.

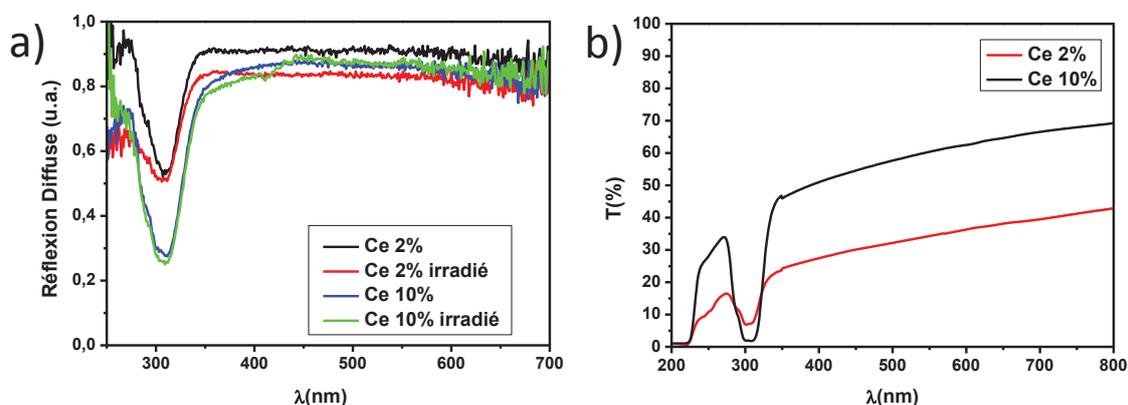


Figure III-23 : Spectres a) de réflexion diffuse réalisés sur monocristaux broyés dopés 2% et 10%, avant et après irradiation, b) de transmission réalisés sur monocristaux massifs dopés 2% et 10% en ions cérium.

Les spectres obtenus pour les échantillons montrent la présence d'une première bande d'absorption maximale pour $\lambda = 315$ nm et des épaulements à plus hautes énergies. Ces absorptions sont attribuables aux transitions $4f-5d$ des ions Ce^{3+} . Une seconde absorption moins intense est visible vers 250 nm. Aucune absorption dans le domaine du visible n'est observée. Peu de différences sont observées avant et après irradiation (Figure III-23 a)). Des mesures de transmission ont été réalisées (Figure III-23 b)) sur des échantillons de monocristaux massifs résultant de la découpe à la scie à fil de monocristaux centimétriques. Un polissage manuel non-optimal est ensuite réalisé dans l'éthylène glycol chargé de cérine. Un polissage mécanique a été écarté en raison de la solubilité du composé dans l'eau et de la fragilité du matériau. Les spectres de transmission mettent en évidence les absorptions $4f-5d$ des ions cérium déjà identifiées par réflexion diffuse et attribuées dans la littérature aux ions cérium en site octaédrique. Les spectres réalisés par transmission présentent une meilleure sensibilité aux plus fortes énergies et permettent de détecter un front d'absorption pour des longueurs d'onde inférieures à 225 nm. Les cristaux étant trop épais, des phénomènes de saturation sont observés dans cette gamme de longueurs d'onde ce qui ne permet pas la détermination du maximum d'absorption. Cependant, si la bande centrée à 315 nm est attribuable

aux niveaux 5dT_{2g} on peut raisonnablement dire que cette absorption à 225 nm est due aux niveaux 5dE_g. L'écart d'énergie entre ces bandes est en effet comparable à ceux enregistrés pour d'autres matrices de type elpasolite halogénées ([13][14][15], Tableau III-10). On observe aussi un niveau de « gris » important (la transmission ne dépasse pas 50%) dû à la faible qualité du polissage.

III.2.2 Étude de la luminescence du composé Rb₂KInF₆: Ce³⁺ 2%

a) Étude des monocristaux avant irradiation

La luminescence des ions Ce³⁺ dans une matrice est fortement dépendante de son environnement. Les études antérieures annoncent trois bandes d'émission à 480, 320 et 424 nm, dues à la localisation des ions Ce³⁺ respectivement sur les sites de l'indium, du rubidium et du potassium [1]. Les spectres d'émission des cristaux, précédemment décrits par notre étude et contenant 2% de cérium dont 0,08% d'ions Ce³⁺, ne présentent que deux bandes d'émission à 350 et 480 nm.

La Figure III-24 illustre l'émission résultant d'une excitation dans la bande d'absorption à 315 nm.

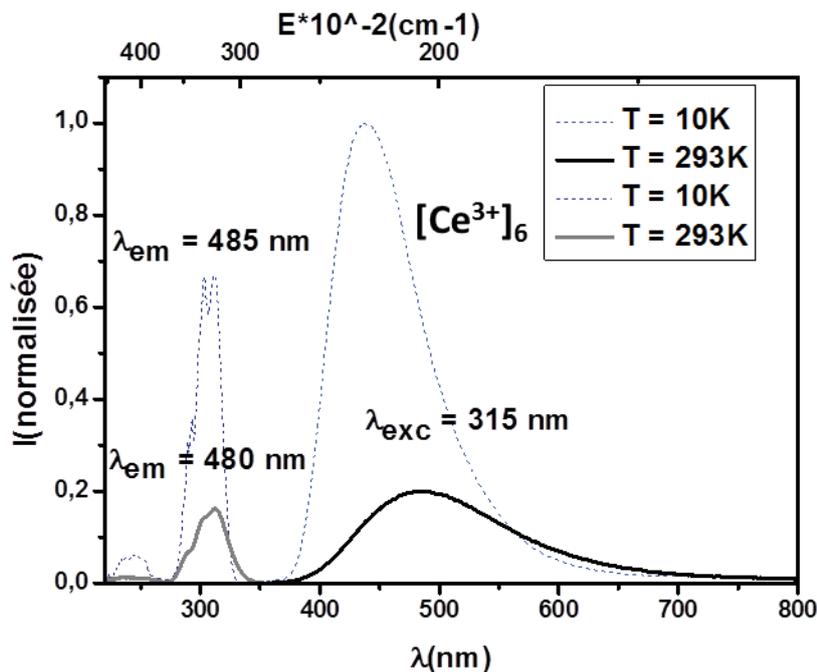


Figure III-24 : Spectres d'émission et d'excitation des ions Ce³⁺ à 10K et 293K pour une occupation des sites des ions indium.

Pour une excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$, une large bande d'émission centrée à 480 nm est observée. Un ajustement Gaussien réalisé sur cette bande permet de la déconvoluer en deux contributions dont les maxima sont séparés de 2137 cm⁻¹. Cet écart est très proche de la valeur théorique de 2000 cm⁻¹ attendue entre les deux niveaux 4f du cérium et correspondant aux

émissions $5d_{T_{2g}^{-2}F_{7/2}}$ et $5d_{T_{2g}^{-2}F_{5/2}}$ de l'ion Ce^{3+} . Les mesures réalisées à basses températures (protocole en Annexe 7) montrent un décalage vers le bleu du maximum d'émission passant de 480 nm à 450 nm. L'écart énergétique entre les deux composantes de la bande est alors de 2002 cm^{-1} . De plus, une extinction thermique est observable avec une diminution d'intensité de 76% (aire intégrée) entre la mesure à 10K et celle à température ambiante. Les spectres d'excitation correspondants sont aussi reportés sur la Figure III-24 et montrent la présence d'une faible absorption à 290 nm et d'un groupe de bandes à 315 nm, indiquant une levée de dégénérescence des orbitales $5d_{T_{2g}}$. Le décalage de Stokes correspondant est de 10714 cm^{-1} à température ambiante et diminue à 6343 cm^{-1} pour les mesures à 10K. En accord avec les travaux publiés, cette émission est associée aux ions Ce^{3+} en site octaédrique. Cependant, en comparant la position de la bande d'émission avec les émissions d'ion Ce^{3+} en site de coordinence 6 dans d'autres matrices elpasolites, on s'aperçoit d'un fort décalage à température ambiante vers les basses énergies dans notre cas (Tableau III-10).

Tableau III-10 : Caractéristiques de luminescence de matrice de la famille des elpasolites.

Matrices	Position T en cm^{-1} (nm)	Position E en cm^{-1} (nm)	Emission en cm^{-1} (nm)	Décalage de Stokes en cm^{-1}	R(Atsubs)/R(Ce)	ref																																																																												
Rb_2KInF_6	31746 (315)	< 39216 (255)	21031 (475)	10715	0,76	Présent travaux																																																																												
	34130 (293)		19229 (520)				Rb_2NaYF_6	32500 (308)	50700 (197)	25641 (390) 29412(340)	3088	0,86	[13]	$\text{Rb}_2\text{NaScF}_6$	32000 (312)	58802 (170)	27641 (390)	4359	0,71	[13]	K_2NaYF_6	31700 (315)	-	27641(340)	4059	0,86	[13]	Cs_3LuCl_6	31153 (321)	49019 (204)	27174 (368)	3979	0,82	[14]	29586 (338)	47847 (209)	25000 (400)		46948 (213)		$\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$	29851 (335)	47619 (210)	27027 (370)	2824	0,86	[15]	46296 (216)	24691 (405)	$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	28169 (355)	-	27027 (370)	1142	0,86	[16]	24630 (406)	$\text{Cs}_2\text{NaLaBr}_6$	30030 (333)	42017 (238)	26178(382)	1070	1,03	[17]	28818 (347)	24155(414)	27248 (367)	$\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$	29762 (336)	43478 (230)	25974(385)	908	0,86	[17]	28249 (354)	23810(420)	26882 (372)	$\text{Cs}_2\text{NaLuBr}_6$	29586 (338)	44444 (225)	25707(389)	1103
Rb_2NaYF_6	32500 (308)	50700 (197)	25641 (390) 29412(340)	3088	0,86	[13]																																																																												
$\text{Rb}_2\text{NaScF}_6$	32000 (312)	58802 (170)	27641 (390)	4359	0,71	[13]																																																																												
K_2NaYF_6	31700 (315)	-	27641(340)	4059	0,86	[13]																																																																												
Cs_3LuCl_6	31153 (321)	49019 (204)	27174 (368)	3979	0,82	[14]																																																																												
	29586 (338)	47847 (209)	25000 (400)																																																																															
		46948 (213)																																																																																
$\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$	29851 (335)	47619 (210)	27027 (370)	2824	0,86	[15]																																																																												
		46296 (216)	24691 (405)																																																																															
$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	28169 (355)	-	27027 (370)	1142	0,86	[16]																																																																												
			24630 (406)																																																																															
$\text{Cs}_2\text{NaLaBr}_6$	30030 (333)	42017 (238)	26178(382)	1070	1,03	[17]																																																																												
	28818 (347)		24155(414)																																																																															
	27248 (367)																																																																																	
$\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$	29762 (336)	43478 (230)	25974(385)	908	0,86	[17]																																																																												
	28249 (354)		23810(420)																																																																															
	26882 (372)																																																																																	
$\text{Cs}_2\text{NaLuBr}_6$	29586 (338)	44444 (225)	25707(389)	1103	0,82	[17]																																																																												
	28490 (351)		23697(422)																																																																															
	26810 (373)																																																																																	

Comme détaillé au chapitre I, l'émission du cérium est due aux transitions $5d-4f$. Les énergies de transition sont fortement dépendantes de la position des niveaux $5d$ par rapport aux niveaux $4f$.

Trois paramètres sont à prendre en compte, i) l'éclatement des cinq orbitales $5d$ dû au champ cristallin, ii) le paramètre de Franck-Condon, et iii) le positionnement du barycentre de ces orbitales « éclatées » que l'on nomme position « centroïd ».

(i) Le premier point dépend de la force du champ dans lequel se situe les ions Ce^{3+} , et est lié à la géométrie et à la taille du site. D'une part, pour des ligands de même nature, plus le site sera de taille réduite (se traduisant par un rapport [rayon atome substitué/rayon ion Ce^{3+}] faible) plus le champ sera fort. Plus la levée de dégénérescence sera importante et plus les orbitales $5d$ de faible énergie seront proches des niveaux $4f$. Les émissions se décalent vers les grandes longueurs d'onde. Le rapport des rayons donnés dans le Tableau III-10 varie entre 0,71 et 1,03. Une valeur à 0,76 indique donc une contribution particulièrement élevée du champ cristallin dans la matrice Rb₂KInF₆ comparativement aux autres matrices étudiées dans la littérature. Dans la série de matrices halogénées, le champ cristallin dépend de la composition suivant la série spectrochimique $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ (force du champ). Suivant cette série, le champ cristallin est plus élevé pour les matrices fluorées, conduisant à une stabilisation plus importante des niveaux $5d_{T_{2g}}$ et donc à un décalage dans le rouge des émissions $5d-4f$ du cérium (les niveaux $5d_{E_g}$ ne sont pas accessibles avec l'appareillage utilisé, seule la transmission nous indique une absorption pour $\lambda < 255$ nm). Dans la série de matériaux étudiés, quand le rapport entre le rayon de l'élément substitué et l'ion cérium diminue, la différence d'énergie entre les groupes d'orbitales E_g et T_{2g} augmente. La substitution des ions indium par les ions cérium donne une valeur faible (0,76) comparativement aux autres matrices et va dans le sens d'un décalage des émissions vers les longueurs d'onde élevées [17]. Ces réflexions sur le champ cristallin élevé s'exerçant sur le cérium, induit par la substitution sur un site hôte de taille réduite, sont bien sûr corrélées aux discussions précédentes autour du stress oxydant que subissent les ions cérium.

(ii) D'autre part, le paramètre de Franck-Condon est fonction à la fois du champ cristallin et de la distorsion de la liaison Métal-Ligand après absorption de l'énergie d'excitation. On constate que le décalage de Stokes associé (10715 cm^{-1}) est ici bien supérieur à ceux reportés dans les autres matrices. L'environnement du cation est donc fortement affecté par l'absorption de photons. Un paramètre de Franck-Condon plus important se traduira donc par un décalage des émissions vers les basses énergies.

(iii) Concernant le troisième point, la position du centroïd est dépendante de la covalence (polarisabilité) entre les atomes de cérium et les ligands (anions fluor) [13][18]. La taille du site occupé par l'ion cérium ne contribue que faiblement aux variations de cette position. Dans les matrices de structure elpasolite, il est expliqué que la polarisation de la liaison Ce-F est supérieure à celle des matrices LiYF₄ dopées au cérium. Là encore, le caractère des ions cérium majoritairement oxydés au degré d'oxydation +IV, comme observé précédemment, est en adéquation avec le caractère extrêmement polarisé de la liaison Ce-F dans nos composés. De plus, la position (quasi)colinéaire des ions fluor le long de l'axe K-F-In/Ce stabilise les états excités $5d_{E_g}$ des ions Ce^{3+} et déstabilise les états excités $5d_{T_{2g}}$. Dans un cas, la polarisation est accentuée le long de la liaison chimique K-F-In/Ce, tandis que pour le second groupe d'orbitales, cela contribue à une polarisation transverse. L'effet résultant est une chute de la position énergétique moyenne des bandes $5d$ qui est dominée par la polarisation axiale. Le décalage plus important vers le rouge de la bande d'émission observée dans la matrice Rb₂KInF₆ semble indiquer une plus forte polarisation le long de l'axe K-F-In/Ce en comparaison aux matrices citées dans le Tableau III-10.

Concernant le décalage dans le bleu de l'émission principale du cérium observée lors des mesures à basses températures, il peut être dû à un réarrangement des octaèdres d'indium. Comme évoqué précédemment (mesure de C_p), des transitions structurales à des températures de 264K et 283K ont lieu. L'effet du dopage est ici négligeable au vu de la bonne correspondance avec les valeurs données dans la littérature [5]. Malgré ces transitions, la sphère de coordination des atomes de cérium reste égale à 6. En revanche les contraintes appliquées suivant les axes a , b , et c et les faibles modifications des distances Ce-F conduisent à une modification du champ cristallin. Cela se traduit par une diminution du paramètre de Franck-Condon, une diminution du décalage de Stokes et le décalage en énergie de l'émission $5d-4f$ des ions Ce^{3+} .

L'émission observée pour la matrice Rb_2KInF_6 : Ce^{3+} 2% (Figure III-25) pour une excitation à 270 nm, diffère des attributions déjà réalisées dans des travaux antérieurs [1].

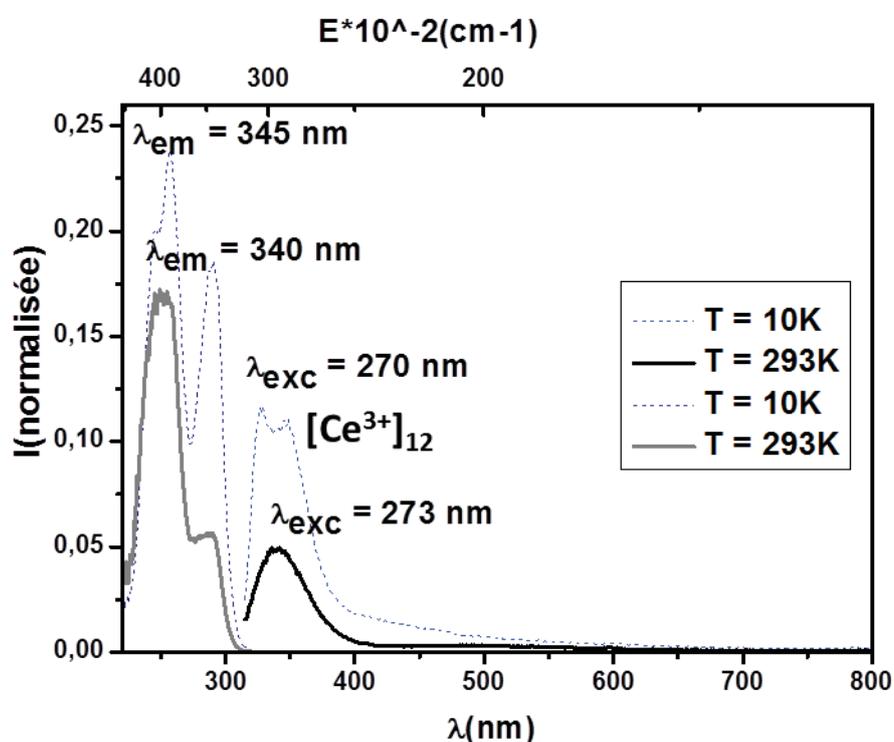


Figure III-25 : Spectres d'émission et d'excitation des ions Ce^{3+} à 10K et 293K pour une occupation des sites des ions rubidium.

Pour rappel, des émissions à 320 nm et 424 nm attribuées respectivement à la présence d'ions Ce^{3+} en site du rubidium et en site du potassium avaient été observées pour un dopage à 1% en cérium dans des travaux de thèse antérieurs [12]. Cependant, pour un dopage à 5% en cérium, une émission unique, excitée préférentiellement à 260 nm, était présente à 345 nm. Elle était attribuée à la présence des ions Ce^{3+} en site de coordination élevée, mais aucune hypothèse n'était formulée pour expliquer les différences observées entre les matériaux dopés à 1% et 5% en ions Ce^{3+} [12].

Dans les travaux présentés ici, l'émission est centrée à 340 nm pour une excitation à 270 nm. Un ajustement gaussien nous donne un écart de 1771 cm⁻¹ entre les deux composantes de cette émission et un décalage de Stokes de 7630 cm⁻¹. Les mesures à 10K ne révèlent pas de décalage en énergie de cette émission, seulement une extinction thermique de 52% entre les mesures basses température et la température ambiante. Plusieurs publications font état de l'observation d'émissions secondaires dans des matrices dopées au cérium. Par exemple des émissions dites « anormales » sont répertoriées dans des bromures [17] et dans certaines matrices chlorées [14][15]. Ce type de bande est dû à une désexcitation à partir des niveaux déstabilisés $5d_{Eg}$ vers les deux niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$. Cette émission est rapidement éteinte par l'augmentation de la température au profit des transitions partant des niveaux $5d_{T2g}$. Cette dépendance en température n'est pas observée dans notre cas. Ce phénomène ne peut donc pas expliquer l'émission à 340 nm. Une deuxième hypothèse pouvant expliquer la présence de cette émission dans le bleu serait la formation d'une phase secondaire lors de la croissance cristalline, mais les analyses de diffraction des rayons X réalisées sur les monocristaux broyés ne montrent que des pics caractéristiques de la structure elpasolite. Il est donc très probable que cette émission détectée à 340 nm pour une excitation à 270 nm soit due à la présence d'ions Ce³⁺ dans un autre environnement que les sites octaédriques de l'indium. Des travaux rapportent la présence d'émission attribuable à des ions Ce³⁺ dans des sites de coordinence plus importante que ceux à l'origine de l'émission bleue-verte observée à 480 nm [13]. Nous pouvons alors supposer que l'émission de haute énergie correspond à la présence des ions Ce³⁺ sur le site du rubidium de coordinence 12. Il est aussi possible d'imaginer que ces ions cérium se substituent à des ions potassium en coordinence 6. Mais on peut penser que la luminescence résultante pourrait alors être considérée comme équivalente à celle observée pour les ions cérium occupant les sites octaédriques des ions indium. De plus, notre attribution de cette seconde émission à la substitution des ions Rb⁺ est appuyée par les calculs DFT précédents montrant clairement que cette substitution est d'un point de vue énergétique plus favorable que la substitution des sites du potassium.

Ainsi deux émissions distinctes sont observées. Elles témoignent d'un mélange cationique au sein de la structure. L'une est associée aux ions Ce³⁺ en site octaédrique, et la seconde à la présence d'ions Ce³⁺ sur les sites de coordinence initialement 12 du rubidium (mais notons que pour cette dernière, il a été montré par calculs DFT qu'une reconfiguration structurale des ligands autour des ions cérium conduisant à un site de coordinence 8 était fortement envisageable).

b) Étude des monocristaux après irradiation

À présent, intéressons-nous aux propriétés de photo-chromo-luminescence du composé dopé au plus faible taux en cérium (2%). Comme indiqué précédemment, l'irradiation à une longueur d'onde spécifique provoque la diminution en intensité des luminescences de l'ion cérium décrites ci-dessus et l'apparition d'une nouvelle émission. Le spectre de décroissance de la luminescence des ions Ce³⁺ est illustré en Figure III-26 ainsi que les spectres obtenus après une irradiation de deux heures à $\lambda_{irr} = 315$ nm.

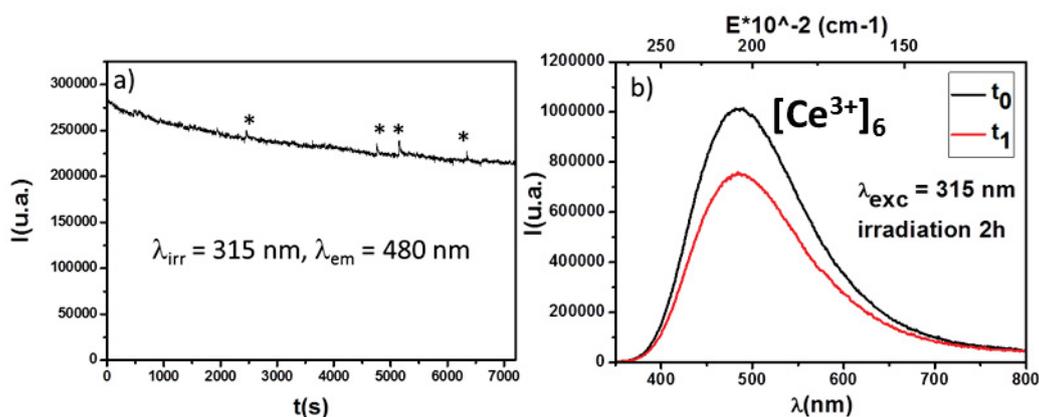


Figure III-26 : Cinétique de décroissance de l'émission à 480 nm des ions Ce^{3+} . a) suivi au cours du temps, b) spectres d'émission avant et après irradiation à 315 nm. *artefact dû à la lampe.

La Figure III-26 b) indique une perte de 25% de l'émission du cérium après deux heures d'irradiation. Cette émission diminue au profit d'une nouvelle large bande d'émission, centrée autour de 650 nm, observée sous excitation à 255 nm (Figure III-27).

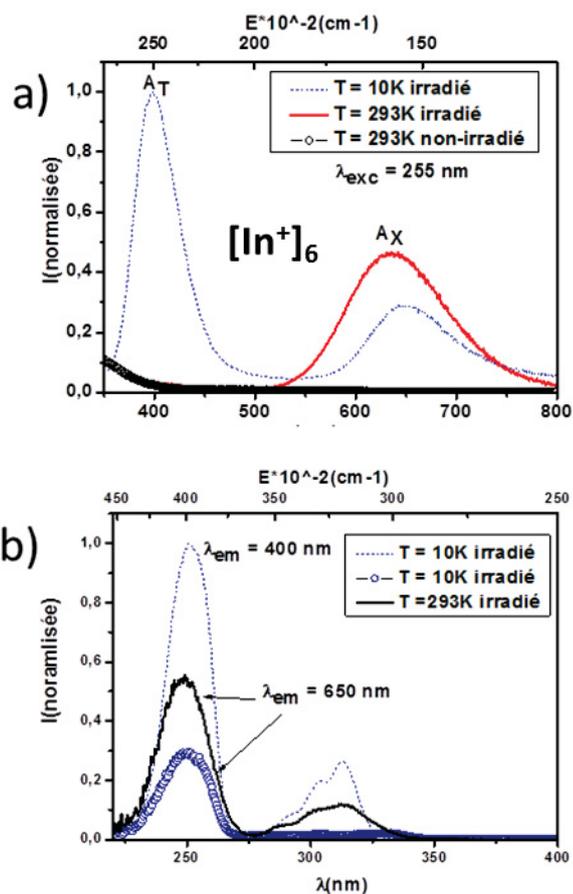


Figure III-27 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b) pour du composé $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Ce}^{3+}$ 2% après irradiation à $\lambda_{irr} = 315$ nm, les spectres ont été normalisée par rapport au maximum d'émission et d'excitation observés à 10K.

Les travaux antérieurs [2] ont attribué cette nouvelle émission à la présence d'indium monovalent, issu de la réduction des ions indium trivalent sous irradiation à 315 nm. Comme précisé dans le chapitre I, les émissions de l'indium monovalent sont dues à des transitions $5s^15p^1-5s^2$. Les termes spectroscopiques associés sont 1S_0 pour le niveau fondamental et $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$, et 1P_1 pour les niveaux excités. En symétrie octaédrique, la nomenclature des niveaux s'écrit, pour le niveau fondamental $\Gamma_1^+(^1A_{1g})$ et les états excités avant couplage spin-orbite $^3A_{1u}(^3P_0), ^3T_{1u}(^3P_1), ^3T_{2u}, ^3E_u(^3P_2)$ et $^1T_{1u}(^1P_1)$ [2]. Les absorptions liées aux transitions entre le niveau fondamental et les niveaux excités sont divisés en trois bandes nommées A ($^1S_0-^3P_1$), B ($^1S_0-^3P_2$) et C ($^1S_0-^1P_1$). On ne détecte ici que la bande de plus basse énergie, c'est-à-dire la transition $^1S_0-^3P_1$. La levée de dégénérescence des orbitales p par effet Jahn-Teller et couplage spin-orbite résulte en la formation de deux niveaux minima de la bande A. Les courbes des énergies potentielles adiabatiques de surface (APES) présentées au chapitre I prévoient la présence de deux émissions dont l'une n'est généralement observable qu'à basse température (Figure III-28). Les émissions de l'indium monovalent en site octaédrique portent le nom de A_X et A_T car elles résultent de la désexcitation à partir du niveau 3P_1 (niveau d'excitation A).

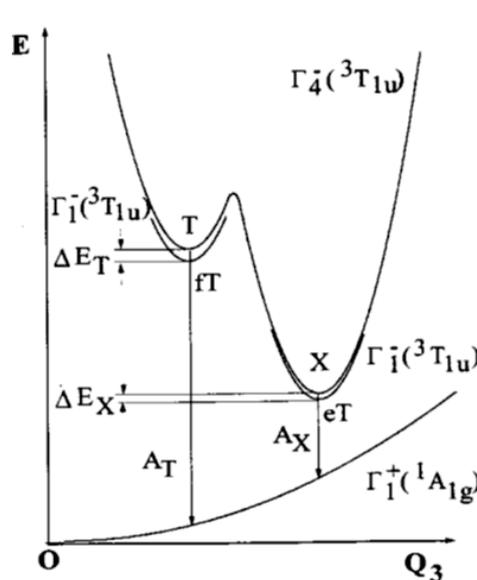


Figure III-28 : Diagramme APES du niveau $^3T_{1u}(\Gamma_4^-)$ dans la matrice Rb₂KInF₆ [2].

La Figure III-27 a) montre qu'à température ambiante seule l'émission A_X à 650 nm est observée, alors que pour les acquisitions faites à 10K la seconde émission A_T à 400 nm est aussi détectée. Les spectres d'excitation de ces deux émissions sont donnés en Figure III-27 b), la similarité de leur position et forme d'enveloppe et de leur ratio en intensité quelle que soit la bande d'émission associée conforte l'attribution des deux émissions à un même centre émetteur. Ces deux bandes très caractéristiques attribuables à un même centre émetteur permettent de lever tout doute quant à l'attribution de ces émissions aux ions indium (I) en site octaédrique. On peut noter que le spectre d'excitation pour $\lambda_{em} = 400$ nm possède des bandes dans la gamme d'excitation de l'émission du cérium présent en site de coordinence 6 (275-330 nm), ces bandes sont observées car à basse température le décalage de la bande d'émission des ions Ce³⁺ de 480 nm à 450 nm fait que cette bande s'étend de 390 nm à 600 nm. Le spectre d'excitation pour $\lambda_{em} = 400$ nm est un mélange des contributions de l'émission des ions cérium et des ions indium. Le comportement thermique de cette émission a été décrit dans la littérature [2].

III.2.3 Étude de la luminescence du composé $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Ce}^{3+} 10\%$

a) Étude des monocristaux avant irradiation

L'étude optique a été réalisée sur des échantillons de monocristaux broyés dopés à 10% en cérium. Elle montre, pour une excitation à 315 nm, une distribution spectrale très similaire à ce qui est obtenu pour le matériau dopé à 2% (Figure III-29). Une émission centrée à 480 nm est obtenue à température ambiante, mais la largeur de bande à mi-hauteur passe de 5838 cm^{-1} à 5967 cm^{-1} comparativement au composé à 2% en cérium. Ce résultat sera commenté un peu plus loin. À basse température, cette émission se décale vers les hautes énergies avec une émission centrée à 440 nm. L'extinction thermique est du même ordre de grandeur que celui trouvé pour la matrice dopée à 2%, elle est de 74%.

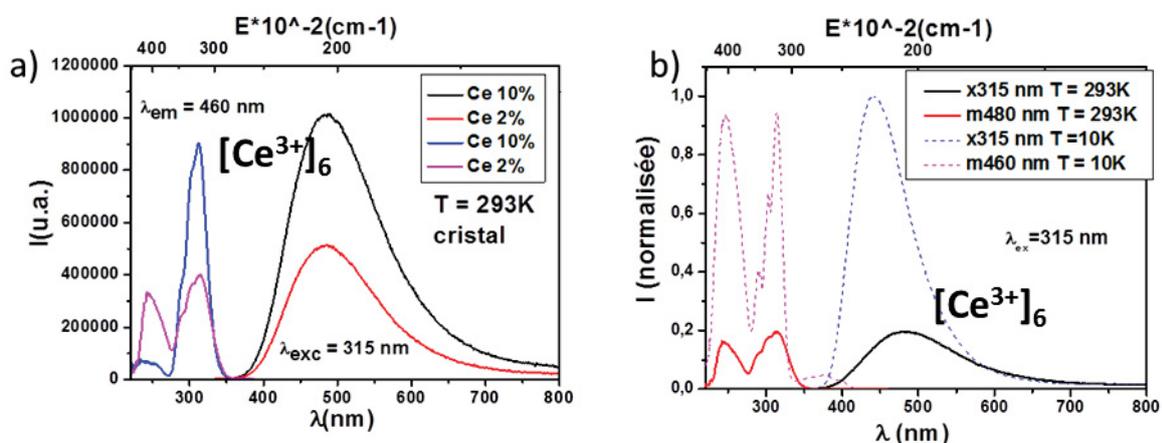


Figure III-29 : Spectres d'émission et d'excitation du composé $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Ce}$ obtenu par croissance cristalline. a) superposition Ce 2% et Ce 10%, b) matrice dopée 10%.

Les spectres d'excitation correspondants montrent une première bande d'excitation dont l'intensité maximale est située à 315 nm, des épaulements montrent bien la levée de dégénérescence des niveaux $5dT_{2g}$ de l'ion Ce^{3+} en environnement octaédrique. Une seconde bande d'excitation à plus haute énergie contribue à l'émission à 480 nm, elle est centrée à 255 nm. Si l'on compare les intensités relatives de ces deux groupes de bandes sur les spectres des cristaux à 2% et 10% (Figure III-29 a)), on s'aperçoit que la bande à 255 nm du 10% est beaucoup plus importante et reflète l'apparition d'une nouvelle contribution en absorption. La Figure III-30 illustre la luminescence obtenue pour une excitation à 255 nm pour les cristaux broyés à 2% et 10%. C'est lorsque l'on regarde le comportement de l'échantillon sous une excitation à cette longueur d'onde que des différences spectrales nettes sont obtenues en comparaison avec le composé plus faiblement dopé.

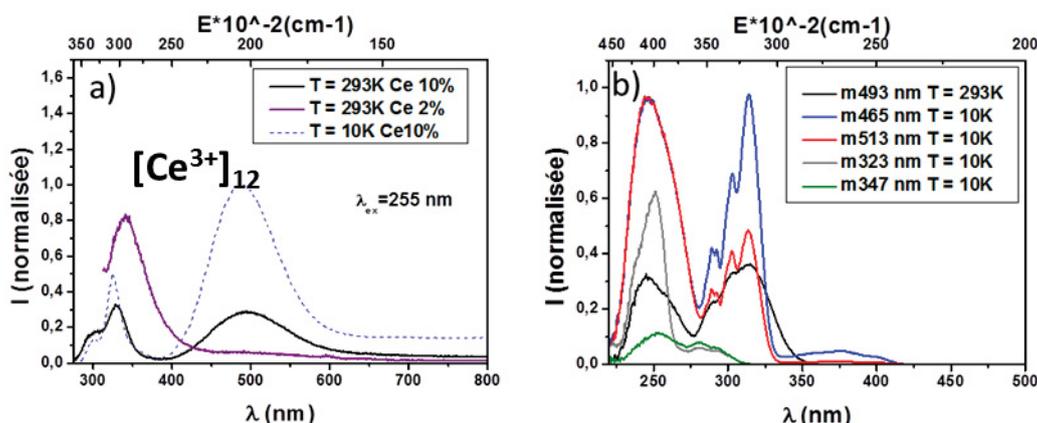


Figure III-30 : Spectres d'émission (a) et d'excitation (b) des composés Rb₂KInF₆ dopés Ce 2% ou 10%.

À la différence de la matrice précédente (2%) (Figure III-24) pour une excitation à 255 nm de nouveaux phénomènes de luminescence sont observés. L'émission se compose de trois bandes à 300, 330 et 490 nm. Le maximum d'intensité correspond à la bande centrée à 490 nm. En raison du fort recouvrement entre l'émission du cérium en site 6 et de cette nouvelle bande, il est difficile d'obtenir des spectres d'excitation représentatifs de chaque contribution. On observe cependant une forte modification des intensités relatives des bandes d'excitation centrées à 255 nm et 315 nm en fonction des spectres d'excitation réalisés. Par exemple, pour une longueur d'onde d'émission fixée à 513 nm, la bande d'excitation la plus intense est centrée à 255 nm. En revanche pour une longueur d'onde d'émission à 465 nm, la bande d'excitation à 315 nm devient d'intensité égale à celle à 255 nm. Ces changements d'intensité relative en fonction du positionnement à gauche ou à droite de la large bande principale indiquent la présence distincte de deux centres émetteurs. On peut les distinguer plus nettement lorsque les mesures sont réalisées à basse température avec une excitation à 315 nm et une à 255 nm (Figure III-31).

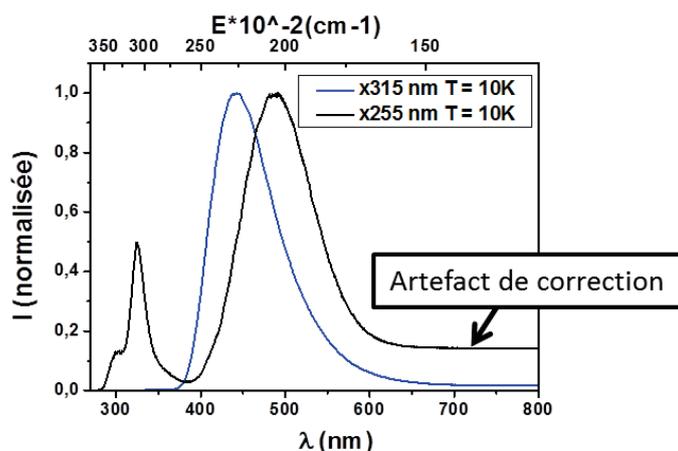


Figure III-31 : Spectre d'émission normalisé du composé Rb₂KInF₆ : Ce 10% obtenue par croissance cristalline, et réalisé à 10K.

La composante de plus forte énergie (partie gauche de la bande à 490 nm) est liée à la présence des ions cérium trivalent en site de l'indium comme observé précédemment avec une émission à 480 nm pour une excitation préférentielle à 315 nm. À basse température, elle subit un fort décalage vers les hautes énergies comme pour l'échantillon dopé à 2%. La seconde contribution est une nouvelle émission centrée à plus faible énergie et préférentiellement excitée à 255 nm. Elle subit une forte extinction thermique mais aucun décalage en énergie n'est observé entre la température ambiante et les mesures à $t = 10\text{K}$ (Figure III-30 a)). Elle est pour la première fois observée dans des cristaux dopés à 10% en cérium. Elle peut être ajustée en une seule gaussienne, ce qui exclut l'attribution aux ions Ce^{3+} . Le fait que cette émission soit excitée aux mêmes énergies que les ions In^+ résultant d'une étape d'irradiation, laisse penser que le centre émetteur de cette nouvelle émission serait lié à la présence d'ions indium monovalents. Des ions In^+ seraient donc présents dans le composé avant toute étape d'irradiation.

b) Étude des composés issus de la voie de coprécipitation, avant irradiation

Afin de vérifier les propriétés de photoluminescence du composé avant croissance cristalline, la matrice dopée à 10%, et obtenue par voie de coprécipitation, a été caractérisée. Pour une excitation à 315 nm, une émission dans le bleu à 480 nm est observée (t_0 Figure III-32 a)). La seconde émission attribuable aux ions Ce^{3+} dans l'UV à 340 nm est aussi détectée pour une excitation à 255 nm (Figure III-32 b)). En revanche l'excitation à 255 nm ne révèle pas la bande d'émission à 500 nm préalablement observée sur les monocristaux de même composition. On peut donc conclure que cette nouvelle contribution au spectre d'émission est liée au protocole de croissance cristalline.

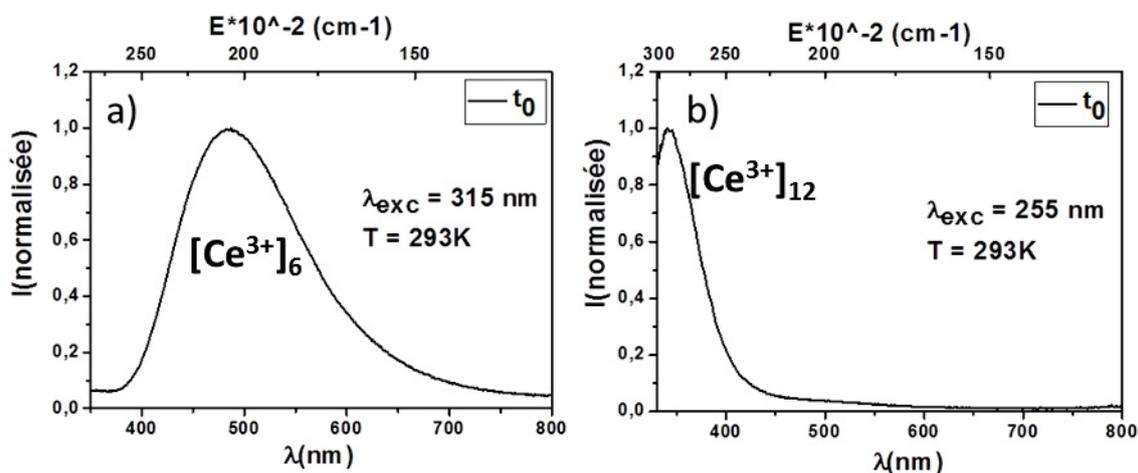


Figure III-32 : Spectre d'émission normalisé au maximum pour le composé $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Ce } 10\%$ obtenue par voie par coprécipitation, avant irradiation. a) excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$, b) excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 255 \text{ nm}$.

On remarque par ailleurs que l'intensité de l'émission principale associée aux ions Ce^{3+} (à 480 nm) est plus faible après croissance que sur les poudres issues de la coprécipitation (Figure III-33). Cela illustre une diminution du taux de cérium (III) lors de la croissance. Cette observation est compatible avec les résultats obtenus en magnétisme qui démontrent une oxydation des ions cérium au degré d'oxydation +IV à l'issue de la croissance cristalline (cf III.1.4.e))

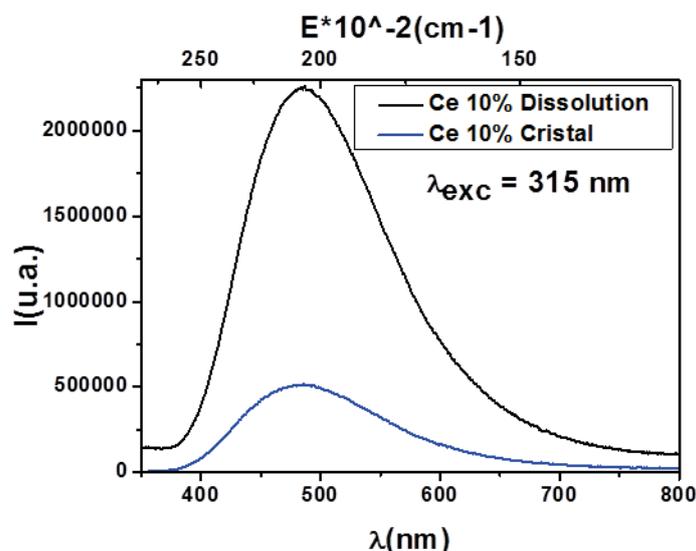


Figure III-33 : Spectres d'émission des composés dopés à 10% en cérium obtenus après coprécipitation et après croissance cristalline.

La comparaison entre les échantillons dopés à 10% en cérium obtenus avant et après croissance cristalline, montrent lors de la croissance une diminution de la quantité d'ions Ce^{3+} associée à l'apparition d'un nouveau phénomène de luminescence. L'étape de croissance Bridgman liée à une diffusion lente des espèces en milieu liquide favorise l'oxydation des ions cérium au degré d'oxydation +IV sur un site « naturel » de substitution et la réduction de l'indium au degré +I pour permettre un équilibre des charges. Notons par ailleurs que la nouvelle émission, excitée à 255 nm, n'est pas située dans la gamme de longueurs d'onde obtenue précédemment pour les ions In^+ en site octaédrique après une irradiation à 315 nm. De plus, les mesures basses températures ne révèlent pas l'apparition d'une seconde émission de plus haute énergie qui serait associée à la composante A_T des ions indium en site octaédrique. Il semble donc que si cette nouvelle émission est bien liée à des centres émetteurs In^+ , alors il ne fait aucun doute que ces ions ne sont plus dans un environnement octaédrique. Le second site de la structure susceptible d'accueillir des ions In^+ est celui de coordinence 12 occupé par les ions rubidium. Les cations In^+ ayant une taille supérieure à celle des ions Rb^+ , la migration des cations In^+ dans les larges sites de coordinence 12 lors de leur réduction est alors fortement probable. Lors de la croissance, la forte agitation thermique (due aux très hautes températures) et les mouvements de convection et de diffusion des espèces, qui ont lieu au sein du matériau lors du phénomène d'oxydo-réduction provoquant l'apparition des ions In^+ , permettent très certainement leur migration de leur site d'origine (octaèdres In^{3+}) vers un nouveau site plus favorable à leur accueil d'un point de vue stérique. Ce phénomène de redistribution cationique ne se produirait donc pas sous simple irradiation UV. Le champ cristallin étant moins fort dans ce nouveau site, l'émission associée est attendue à des énergies plus fortes que dans le cas du site octaédrique. De plus, la symétrie du site (cuboctaèdre) n'autorise pas l'éclatement du niveau excité émetteur en deux composantes. Le spectre associé n'est donc formé que d'une seule large bande quelle que soit la température de mesure.

Enfin, on retrouve, pour une excitation à 270 nm Figure III-34, la présence de la bande d'émission associée à l'excitation des ions Ce^{3+} en substitution aux ions Rb^+ , ainsi que l'émission des ions In^+ en site de coordinence 12 précédemment décrit.

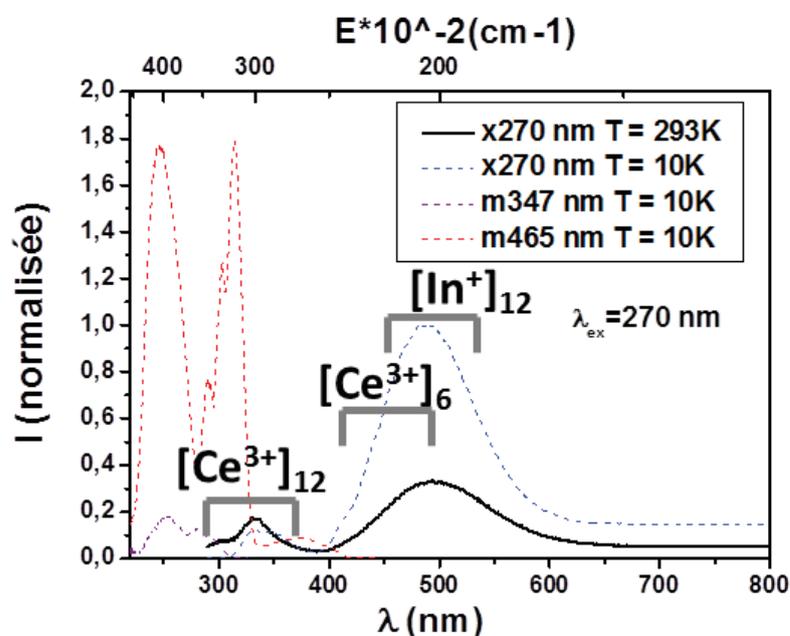


Figure III-34 : Spectres d'excitation et d'émission pour le matériau Rb_2KInF_6 : Ce 10% pour une excitation à 270 nm.

c) Étude des monocristaux après irradiation

À présent, étudions l'évolution des propriétés de luminescence des composés dopés à 10% en cérium après une irradiation de 15 heures à $\lambda_{\text{irr}} = 315$ nm. Sur la Figure III-35, les spectres d'émission obtenus sur les monocristaux broyés sont présentés pour des acquisitions à basses températures.

L'émission centrée à 650 nm et la présence de l'émission centrée à 400 nm attestent de la présence d'ions In^+ en site de coordinence 6 comme observée sur le composé dopé à 2%. La nouvelle émission centrée à 490 nm est présente. Pour une excitation à 255 nm, le rapport d'intensité de la bande à 330 nm $[\text{Ce}]_{12}$ et de celle à 530 nm $[\text{In}]_{12}$ est comparable à celui observé avant irradiation (Figure III-30) Le processus d'oxydo-réduction entre les ions cérium et indium trivalents en site de coordinence 6 est toujours observé. Ce phénomène ne semble pas influencer sur le comportement des centres à l'origine de l'émission à 530 nm et que nous avons attribuée à des ions In^+ en site de coordinence 12. Cela nous conforte dans notre attribution.

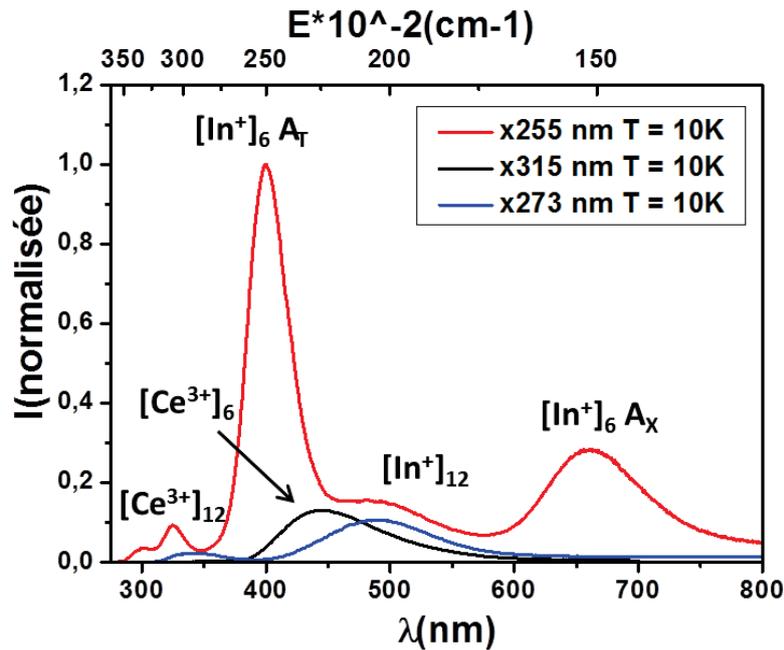


Figure III-35. : Spectres d'émission pour le composé Rb₂KInF₆ : Ce 10% obtenu par croissance cristalline, après irradiation $\lambda_{exc} = 315$ nm pendant 15 heures.

III.2.4. Faits importants sur les propriétés de luminescence des composés étudiés

Les propriétés optiques mises en évidence sur les matrices dopée à 2% et 10% en cérium montrent de nombreuses similarités.

Les deux matériaux présentent des propriétés de photo-chromo-luminescence sous irradiation à 315 nm, dues à une oxydo-réduction entre les ions In³⁺ et Ce³⁺ pour conduire à la présence d'ions In⁺. La mise en évidence des propriétés de photo-chromo-luminescence est associée à l'apparition d'une nouvelle émission centrée dans le rouge imputable aux ions In⁺.

Les ions cérium ont été localisés en site 6 (substitution des ions In³⁺) et 12 (substitution des ions Rb⁺). Les attributions s'appuient sur des analogies trouvées avec la littérature et les observations relevées lors des analyses structurales et physico-chimiques présentées.

La combinaison d'un pourcentage de dopage élevé et de la mise en forme par croissance cristalline entraîne l'apparition d'une nouvelle émission dans le bleu. Elle peut être raisonnablement attribuée à la présence d'ions In⁺ en site de coordinence 12 issue d'un mécanisme d'oxydo-réduction de même nature que celui se produisant sous irradiation mais, comme effectué à haute température, avec la possibilité d'une redistribution des ions In⁺ vers un nouveau site cristallographique (très probablement le site des ions Rb⁺ vu la proximité stérique de ces deux ions monovalents).

III.3 Réversibilité, cyclabilité et cinétique du phénomène de photo-chromo-luminescence

Comme il a été vu précédemment, les propriétés optiques des matrices elpasolite peuvent être modulées par irradiation lumineuse. Toutefois, nous n'avons présenté que la possibilité d'induire un changement des propriétés optiques par irradiation à 315 nm, irradiation correspondant à l'excitation des ions Ce^{3+} . Or, un autre phénomène remarquable est qu'à la différence des matrices de type spinelle, les phénomènes de X-chromo-luminescence observés pour les matrices elpasolites sont annoncés comme étant réversibles [12]. La luminescence rouge s'éteindrait par irradiation à 255 nm (longueur d'onde d'excitation des ions In^{3+}) ou par chauffage à 400°C. Notre approche dans cette dernière partie a été de quantifier les luminescences des ions cérium (III) et indium (I) sous irradiation, respectivement à 315 et 255 nm, et de vérifier la cyclabilité du processus sous diverses conditions.

III.3.1 Cyclage sous air et à température ambiante des composés Rb_2KInF_6 dopés Ce 2% et 10%

Les courbes de décroissance des luminescences des ions cérium et des ions indium sont présentées en Figure III-36, elles correspondent au suivi de l'intensité à une longueur d'onde donnée pour une excitation continue spécifique, en fonction du temps. Il est alors possible de suivre au cours du temps et en continu l'évolution de la luminescence liée aux concentrations en ions Ce^{3+} ou In^{3+} .

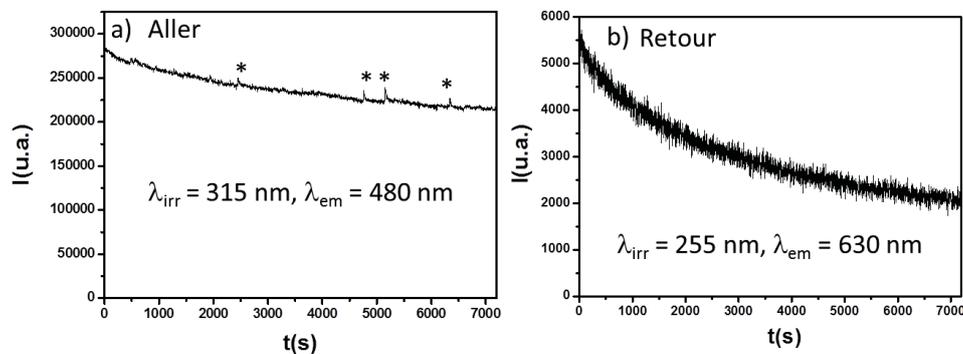
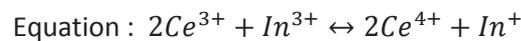


Figure III-36 : Cinétique d'irradiation, a) aller : suivi de $\lambda_{em} = 480$ nm pour une irradiation à $\lambda_{ex} = 315$ nm, et b) retour : suivi de $\lambda_{em} = 630$ nm pour une irradiation à $\lambda_{ex} = 255$ nm. *Artefact de mesure.

Pour le composé dopé à 2% en cérium, après 2 heures d'irradiation, on constate une perte de 25% de l'émission du cérium qui s'accompagne de la réduction des ions In^{3+} en In^{+} (voir Figure III-26). L'irradiation retour engendre une perte de 57%, entre les intensités maximum en début et fin d'irradiation, de l'émission due à ces ions In^{+} .

Pour la matrice dopée à 10%, les courbes de décroissance typiques des émissions du cérium et de l'indium lors de l'irradiation, respectivement à 315 nm et 255 nm, sont présentées sur la Figure III-37.

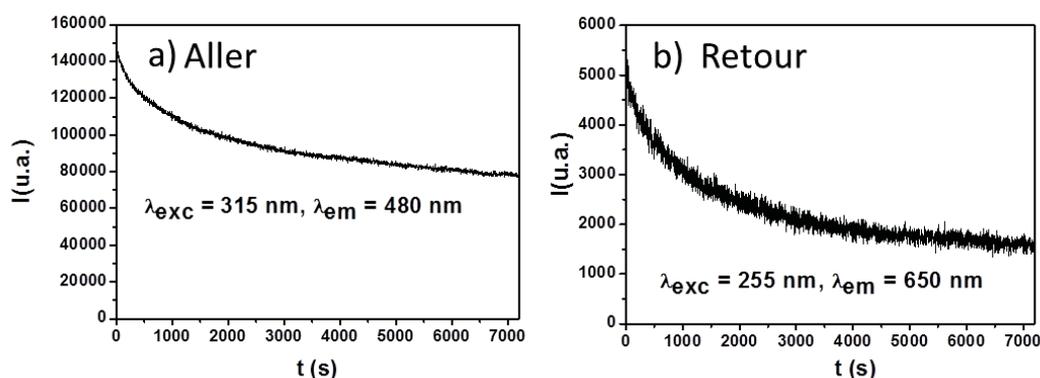


Figure III-37 : Cinétique d'irradiation pour le matériau dopé à 10%, a) aller : suivi de $\lambda_{em} = 480 \text{ nm}$ pour une irradiation à $\lambda_{exc} = 315 \text{ nm}$, et b) retour : suivi de $\lambda_{em} = 630 \text{ nm}$ pour une irradiation à $\lambda_{exc} = 255 \text{ nm}$.

Dans ce cas les variations d'amplitudes sont de 48% pour la luminescence bleue et 68% pour la luminescence rouge pour une même durée de 2 heures d'irradiation.

Pour les deux composés étudiés, la réversibilité du phénomène redox à l'origine du comportement de photo-chromo-luminescence est démontrée. La réversibilité du phénomène permet la réalisation de cyclage et du suivi de l'évolution des intensités en fonction des cycles. Les temps t_0 , t_1 et t_2 correspondent au temps avant irradiation, à la fin d'un premier demi-cycle d'irradiation d'une heure à 315 nm et à la fin du deuxième demi-cycle d'irradiation à 255 nm. Cette étude a été réalisée sur des échantillons de monocristaux broyés, les photographies présentes sur la Figure III-38 montrent les couleurs des luminescences observées en fonction des cycles : 3 cycles en tout correspondant à 6 demi-cycles (3 aller-retour des propriétés optiques) ont été suivis.

La luminescence bleue à 480 nm du cérium trivalent reste visible quelle que soit l'étape du cycle (t_0 , t_1 ou t_2). L'évolution des aires intégrées des bandes d'émission pour une excitation à 315 nm montrent que lors du premier cycle d'irradiation ($\lambda_{irr} = 315 \text{ nm} / 1\text{h}$) une perte en intensité qui ne sera jamais retrouvée est observée. Première hypothèse explicative, du cérium trivalent semble définitivement consommé lors du premier demi-cycle d'irradiation. L'oxydo-réduction ne serait pas totalement réversible. La seconde hypothèse qui peut être avancée est que le cérium trivalent est initialement actif (du point de vue de sa luminescence), alors qu'après processus d'oxydo-réduction, si l'on considère celui-ci comme totalement réversible, du cérium trivalent se retrouve avec une efficacité de luminescence fortement réduite. Ces deux hypothèses seront développées ci-après.

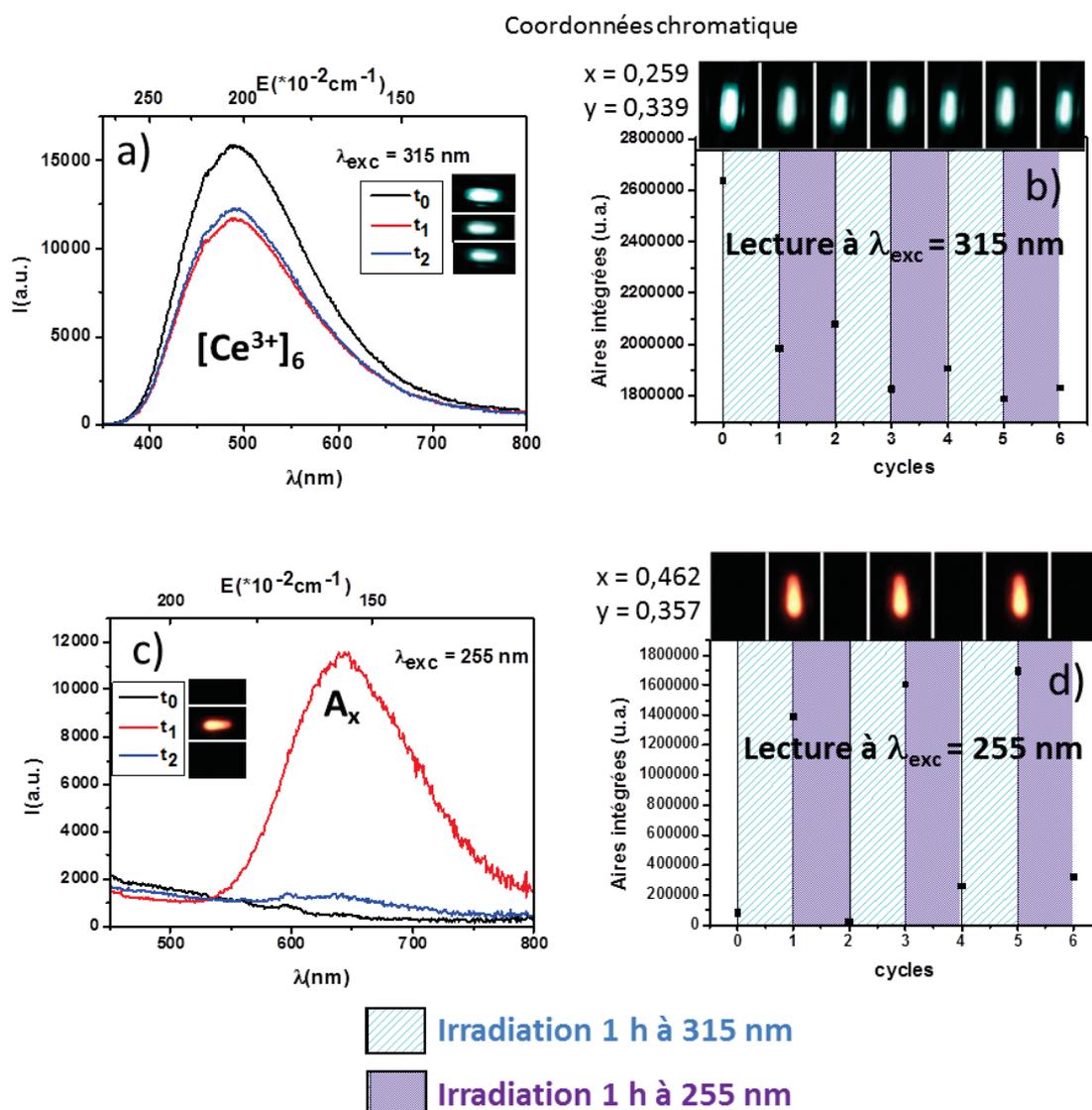


Figure III-38 : Evolution des luminescences de la matrice $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Ce } 2\%$ au cours de cinétiques d'irradiation lors de cyclage.

En revanche, sous excitation à 255 nm, l'émission rouge de l'indium monovalent n'est visible qu'après une irradiation à 315 nm. C'est-à-dire que le retour « redox » sous irradiation à 255 nm provoque, *a priori*, la disparition totale de l'indium monovalent créé lors du phénomène « redox » aller.

Concernant le matériau dopé à 10% en cérium, les émissions relatives aux ions Ce^{3+} et aux ions In^+ en site octaédrique sont similaires à celles observées pour la matrice dopée à 2% en cérium (Figure III-39). On observe à nouveau une fatigue du matériau concernant la luminescence bleu-verte des ions cérium (III) alors que l'émission rouge de l'indium montre toujours un phénomène « d'allumage-extinction » complet.

La bande centrée à 490 nm suit l'évolution de la luminescence du cérium présente dans le site de l'indium ou du rubidium qui semble aussi présenter le même phénomène. Pour une excitation à 255 nm, cette bande est constituée à la fois de la contribution des ions cérium en site de

coordinance 6 et des ions indium en site de coordinance 12 comme l'indiquent les spectres d'excitation des deux émissions illustrée à la Figure III-30. L'évolution observée est certainement due aux variations d'intensité liée à la composante centrée à 480 nm (ions Ce³⁺).

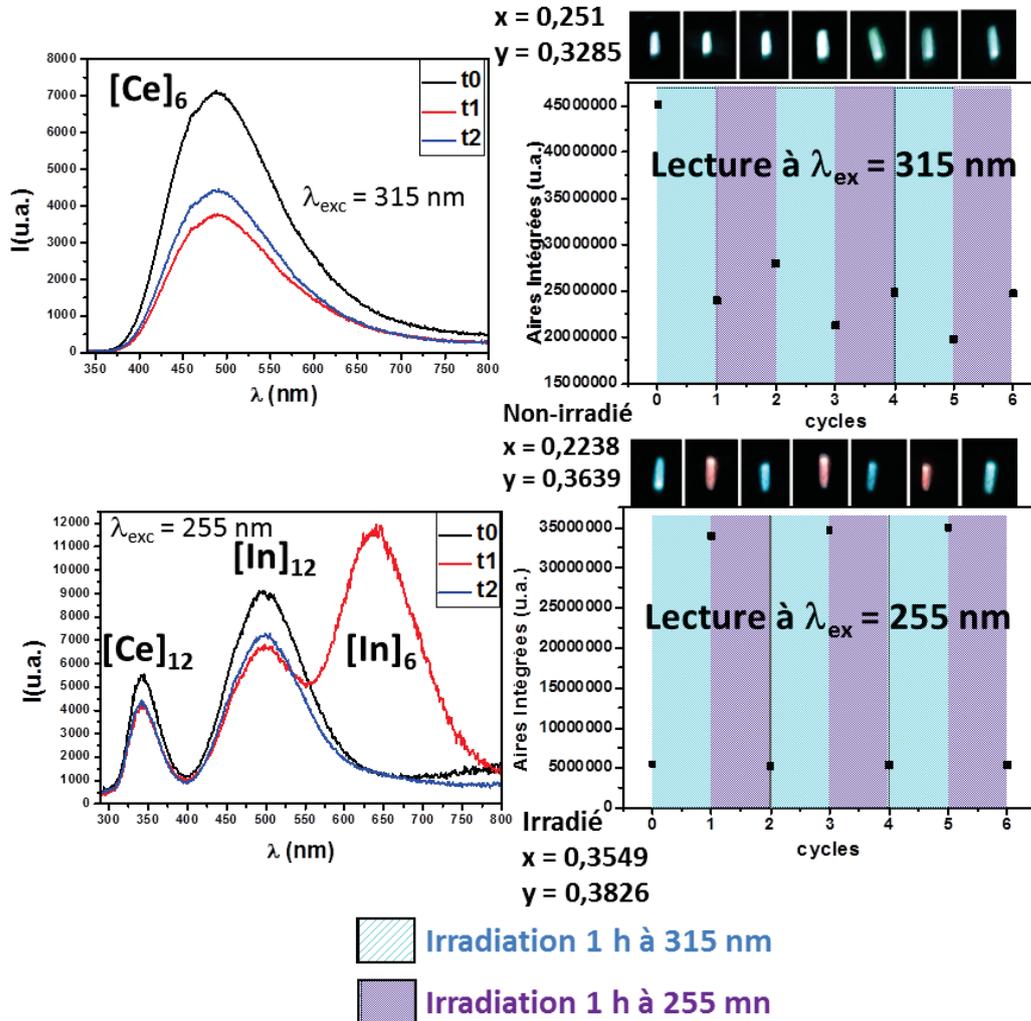


Figure III-39 : Spectres d'émission et évolution des aires sous courbe au cours de test de cyclage pour la matrice Rb₂KInF₆ : Ce 10%. (Les spectres ont été réalisés à température ambiante).

Pour cette matrice dopée à 10% en cérium, l'apparition d'une nouvelle émission à 530 nm avant irradiation, et excitée à 255 nm permet de voir que le matériau présente une couleur bleutée avant les irradiations à $\lambda_{irr} = 315$ nm. La luminescence rouge est toujours observée après une étape d'irradiation à $\lambda_{irr} = 315$ nm. Le phénomène de photo-chromo-luminescence est cette fois encore plus marqué puisqu'il y a passage d'une luminescence bleue à une luminescence rouge, sous irradiation, et ce pour une même longueur d'onde d'excitation.

Comme indiqué précédemment, plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer le non retour à l'état l'initiale de l'intensité de l'émission des ions cérium :

- Une partie des ions Ce³⁺ est irréversiblement oxydée, et l'excès de charge positif créé peut être compensé par la création de défauts ponctuels. On peut alors supposer que la présence d'ions

Ce³⁺ en quantité suffisante permet de rendre le phénomène pérenne, cependant cela ne permet pas d'expliquer la réversibilité totale pour la luminescence des ions indium.

- Il existe une ségrégation des ions cérium (III) en surface de nos matériaux avant irradiation. L'irradiation étant dépendante de la profondeur de pénétration du rayonnement dans le matériau, les espèces se trouvant préférentiellement en surface participeront au processus lors de la première cinétique. En revanche après un premier cycle d'irradiation, les ions cérium (III) pourraient être situés plus en profondeur, au-delà de la zone de pénétration des rayons d'excitation (ce phénomène est possible par la présence en grande majorité d'ion cérium au degré d'oxydation +IV dans la matrice, révélée par les mesures de magnétisme). On peut donc supposer que les ions participant à la réduction de l'indium lors du premier demi-cycle ne sont pas les mêmes qui vont se réduire lors du second demi-cycle. Un mécanisme de propagation de la surface vers le cœur des ions cérium trivalent au cours des oxydo-réduction successives est donc envisageable. La luminescence correspondant à ces nouveaux ions Ce³⁺ internes ne peut être observée, car soit ils n'absorbent pas directement le faisceau d'excitation, soit leur émission ne serait pas transmise au-delà du matériau (Figure III-41 a) et b)).

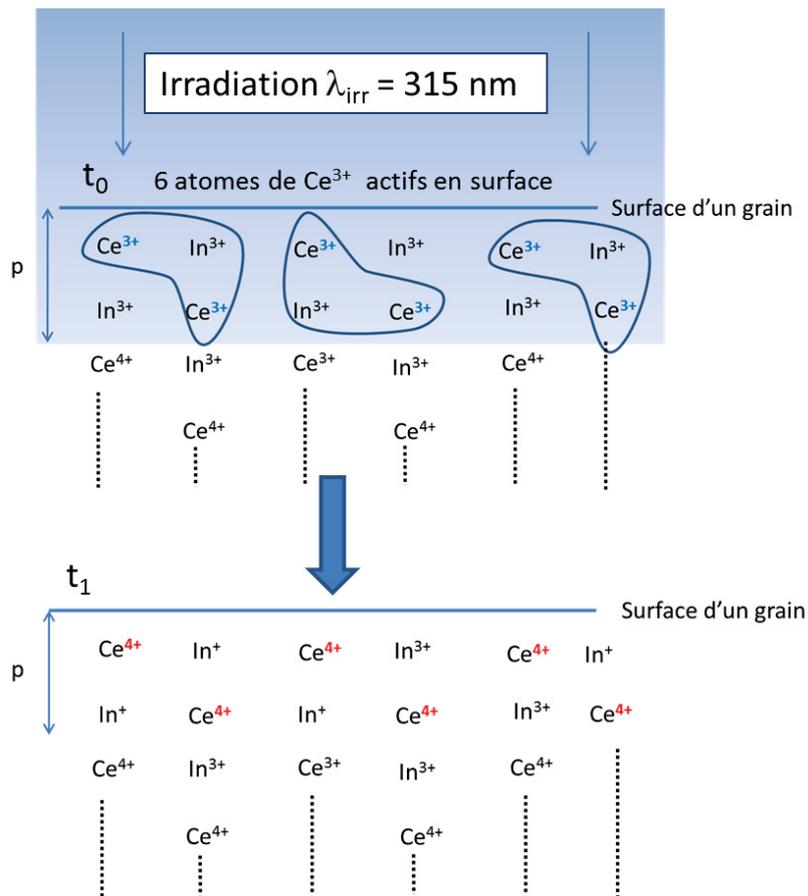


Figure III-40 a) : Illustration du mécanisme pouvant expliquer le phénomène observé lors du premier demi-cycle (aller).

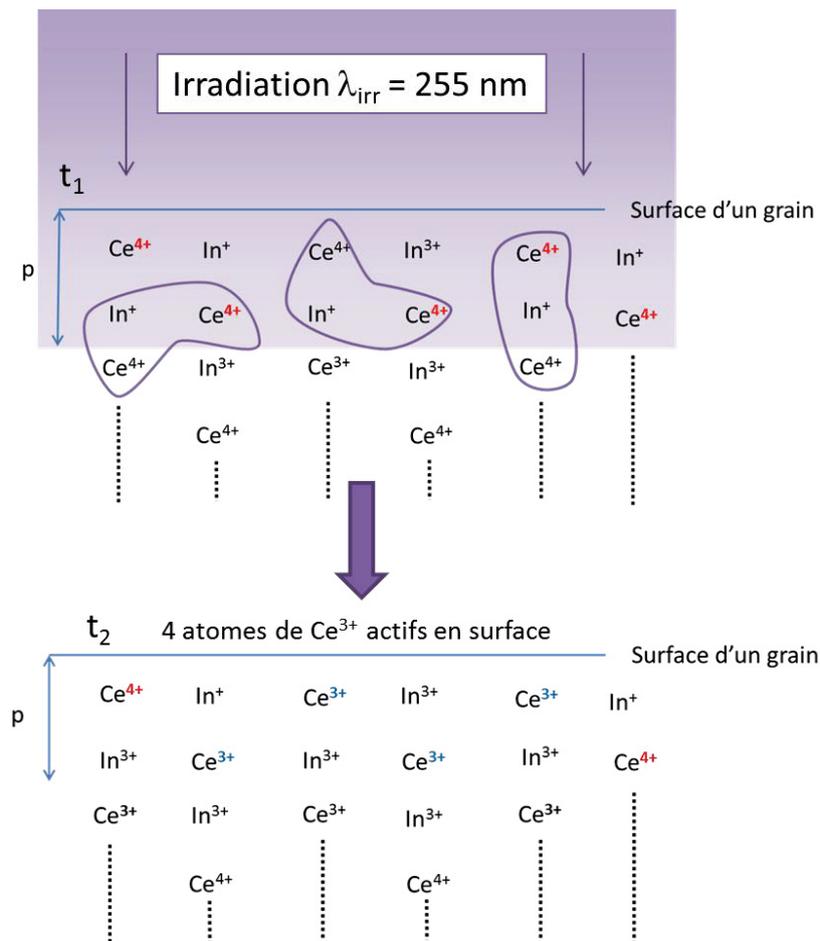


Figure III-41 b) : Illustration du mécanisme pouvant expliquer le phénomène observé lors du deuxième demi-cycle (retour).

Plus on cycle le matériau plus les ions Ce³⁺ participant au phénomène se trouvent en profondeur et moins ils contribuent à l'émission observée sous excitation à 315 nm. On observe de ce fait une fatigue du matériau avec une diminution de l'amplitude Aller-Retour de l'émission bleue-verte. En revanche, après six demi-cycles, l'amplitude observée pour l'émission rouge semble stable, le nombre d'ion indium participant au phénomène étant deux fois moins important. Cette hypothèse permettrait d'expliquer l'oxydation complète des ions In⁺ malgré le non retour à l'état initial de l'intensité des ions Ce³⁺.

De plus, il faut mentionner que ces phénomènes sont aussi régis par la température à laquelle le matériau est exposé. En effet, des tests d'irradiation lorsque le matériau est porté à une température de 10K, montrent que le phénomène d'oxydo-réduction n'a pas lieu. Il existe donc une barrière de potentiel à franchir pour activer ce processus.

III.3.2 Effet de la température

Pour compléter l'étude des propriétés optiques de ces matrices, des analyses en cellule chauffante et sous atmosphère contrôlée ont été menées. Dans de précédentes études [12], il est fait mention de la possibilité d'éliminer la luminescence rouge due aux ions In⁺ par traitement thermique à 400°C. L'utilisation d'une cellule de mesure permettant le chauffage sous atmosphère

contrôlée et la réalisation de spectres *in situ* a permis d'étudier le phénomène avec une grande précision. La cellule utilisée est décrite en Annexe 7. Il est possible de réaliser le chauffage sous différentes atmosphères (Argon, Azote, Dioxygène, Argon/Hydrogène...) et de porter les poudres jusqu'à une température de 1000°C. Les analyses optiques sont réalisées par l'intermédiaire de fibres optiques reliées au spectrophotomètre.

Dans le but de vérifier la réversibilité du processus ($2Ce^{3+} + In^{3+} \leftrightarrow 2Ce^{4+} + In^{+}$) et de préciser les propriétés de thermo-chromo-luminescence du matériau préalablement irradié à 315 nm pendant 2 heures, des chauffages en cellule sous atmosphère argon/hydrogène 10%, ont été réalisés. Le choix de cette atmosphère hautement réductrice est lié à une volonté de favoriser la réduction des ions Ce^{4+} en ions Ce^{3+} . Les spectres sont obtenus après des paliers de chauffage de 10 minutes, et sont réalisés après retour de l'échantillon à température ambiante. En effet, une extinction en température importante est observée et ne permet pas l'acquisition des spectres à la température de palier. L'ensemble des spectres obtenus pour des poudres de monocristaux broyés dopés à 2% et 10% en cérium sont donnés en Figure III-42.

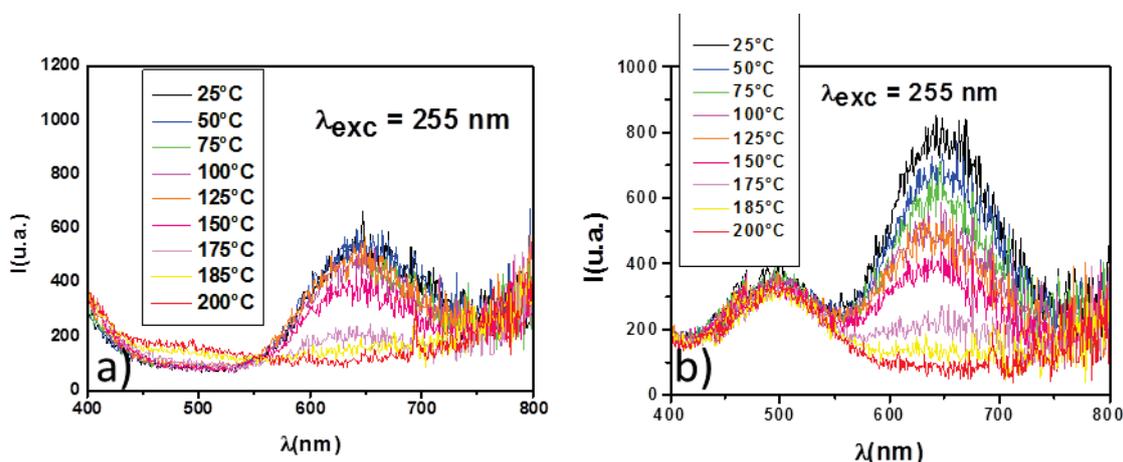


Figure III-42 : Spectres d'émission pour $\lambda_{exc} = 255$ nm. Retour à l'état initial par traitement thermique en cellule sous argon/hydrogène 10% pour a) monocristaux broyés Ce 2% et b) Ce 10%.

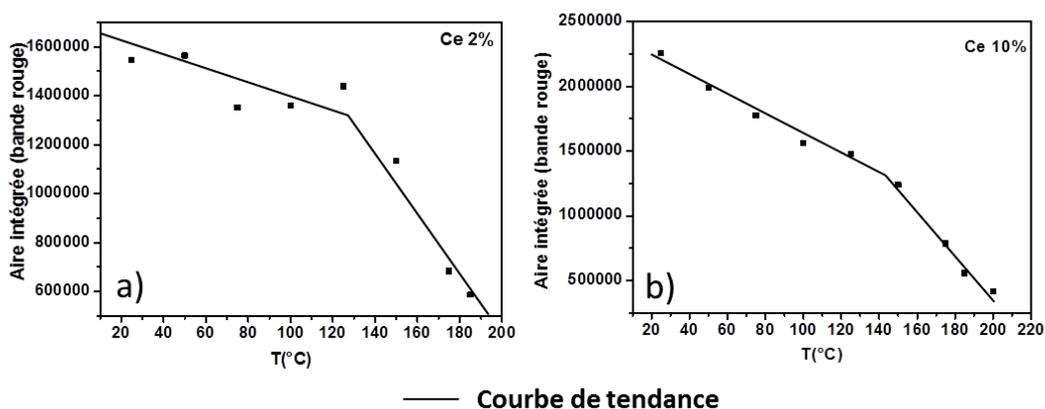


Figure III-43 : Aire intégrée de l'émission centrée à 635 nm pour une excitation à 255 nm en fonction du traitement thermique réalisé en cellule pour Rb_2KInF_6 . a) dopé Ce 2% et b) dopé Ce 10%.

Avant tout traitement thermique, la luminescence rouge caractéristique des ions In⁺ et observable sous excitation à 255 nm a été enregistrée pour les deux composés. Indépendamment du pourcentage de dopage en cérium, cette intensité diminue régulièrement pour des traitements allant de 50°C à 150°C. On observe ensuite une rupture de pente de la courbe de diminution de l'intensité d'émission avec la température entre 150°C et 175°C (Figure III-43) : une diminution plus importante de l'intensité est alors observée. La disparition complète de l'émission à 650 nm est associée à un traitement de 200°C. Il s'agit de la température optimale de retour à l'état initial sous atmosphère argon/hydrogène 10%. Il peut être noté que pour la matrice dopée à 10% en cérium, la luminescence supplémentaire attribuée aux ions In⁺ en site de coordinence 12 apparaissant à 490 nm ne présente pas de modification d'intensité en fonction des températures de traitement. Comme vu précédemment, seuls les ions indium situés en site de coordinence 6 sont oxydés par irradiation. Ce sont aussi les seuls à subir une réoxydation sous apport d'énergie thermique.

Les spectres réalisés pour une excitation à 315 nm permettant de suivre l'évolution de la luminescence des ions Ce³⁺ sont donnés en Figure III-44. Les raies observées entre 650 nm et 700 nm sont dues à l'appareillage (corrélation avec observations faites à vide). L'augmentation de la température du traitement permet une réduction des ions cérium et donc une augmentation de l'intensité de l'émission correspondante, mais cela reste dans des proportions modérées.

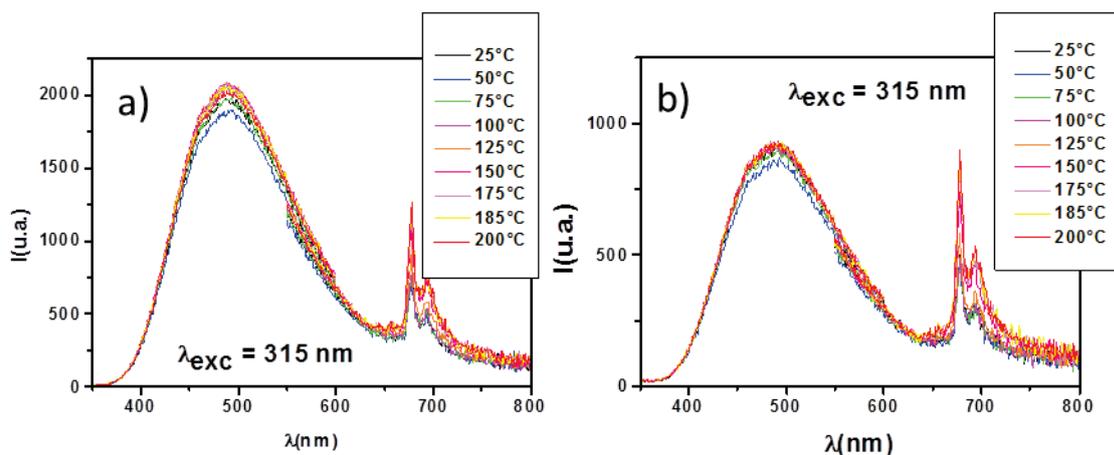


Figure III-44 : Spectres d'émission pour $\lambda_{exc} = 315$ nm. Retour à l'état initial par traitement thermique en cellule sous argon/hydrogène 10% pour a) monocristaux broyés Ce 2% et b) Ce 10%.

III.3.3 Influence de l'atmosphère

L'étude de l'influence de l'atmosphère sur les cinétiques d'irradiation a été réalisée afin de voir si une atmosphère oxydante ou réductrice influencera dans un sens ou dans l'autre la réduction ou l'oxydation des ions sous irradiation à température ambiante. Les pertes ou gains en intensité de luminescence des ions cérium (II) et indium (I) se sont finalement avérés peu significatifs. Les résultats sont illustrés sur la Figure III-45.

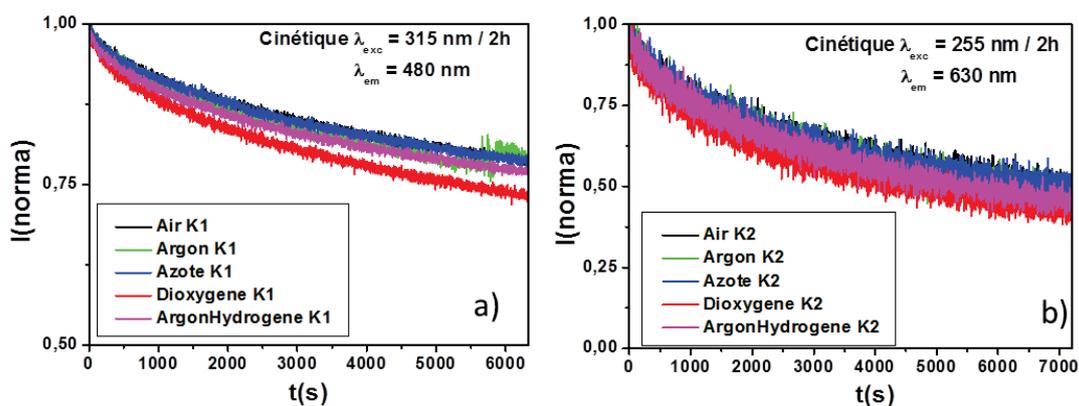


Figure III-45 : Cinétique d'irradiation pour différentes atmosphères pour a) $\lambda_{irr} = 315 \text{ nm}$ et b) $\lambda_{irr} = 255 \text{ nm}$.

On note cependant une diminution de la luminescence des ions Ce^{3+} sous dioxygène un peu plus importante (perte de 27% en intensité pour le maximum d'intensité à 480 nm, comparativement aux pertes de 24% et 22,5% respectivement sous argon/hydrogène et azote).

III.4 Considérations structurales autour de la réaction redox observée

Le caractère unique du processus d'oxydo-réduction ayant lieu sous irradiation dans les composés Rb_2KInF_6 : Ce, (aucun autre exemple d'un tel processus de photochromisme par oxydo-réduction dans des matériaux inorganiques n'est clairement établi) laisse à croire que cette structure cristalline et cette composition chimique présentent des caractéristiques clés permettant les échanges électroniques entre les ions cérium et les ions indium.

La question qui se pose est de savoir comment ces échanges ont lieu. En effet, il paraît raisonnable de penser que les transferts électroniques se produiront entre atomes premiers voisins, les distances les plus courtes étant les plus favorables. Cependant les analyses optiques ont révélé que la photoluminescence majoritaire était due aux ions Ce^{3+} occupant préférentiellement les sites de coordination 6, en substitution aux ions In^{3+} . Dans ce cas, les atomes d'indium et de cérium ne peuvent être premiers voisins puisque les sites de l'indium (III) s'alternent de manière ordonnée avec des sites de potassium.

Les atomes de cérium se trouvant en site de l'indium ont une première sphère de coordination formée par les anions fluor au nombre de 6. Les cations en plus proche voisinage sont les ions potassium (à une distance égale à $a/2$) ; puis, on trouve une seconde sphère de voisins plus éloignés (à une distance égale à $a\sqrt{2}/2$) qui correspond aux autres cations occupant les sites de même nature. Dans ce cas si l'on considère un ion Ce^{3+} sur un site type indium, il sera situé au centre d'une cage de 12 ions indium formant la même cage de coordination, au niveau géométrique, que les plus proches voisins dans un empilement cubique faces centrées. Il est intéressant de noter qu'aucun atome de fluor ne se place sur les 12 axes $\text{Ce}^{3+}\text{-In}^{3+}$ (Figure III-46). Considérons à présent l'orientation des orbitales $5d$ des ions cérium au centre de cette deuxième sphère de coordination. Les orbitales $5d_{Eg}$ pointent en direction des atomes de fluor puis de potassium. En revanche les orbitales $5d_{T_{2g}}$ (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}) pointent exactement dans la direction des douze premiers voisins indium (c'est-à-dire, vers les orbitales $5s$ externes des ions indium) (Figure III-46). Une hybridation partielle de ces orbitales de valence de l'indium et $5d$ du cérium est donc possible et expliquerait alors le transfert

électronique entre les ions cérium en site octaédrique et les ions indium. Cette hypothèse très séduisante est aussi la seule permettant de bien comprendre pourquoi c'est aux longueurs d'onde d'excitation des ions cérium (III) et d'excitation des ions indium (I) que ce font respectivement les oxydo-réduction dans le sens aller et retour. En effet la luminescence de ces ions est due aux électrons peuplant ces mêmes orbitales qui possèdent un recouvrement partiel.

Les analyses de magnétisme ont cependant montré les faibles concentrations en ions Ce³⁺ dans la structure, la majorité étant sous forme tétravalente. Or l'équilibre des charges s'appuie sur la réaction d'oxydo-réduction suivante : $2Ce^{3+} + In^{3+} \leftrightarrow 2Ce^{4+} + In^{+}$ impliquant deux ions cérium pour un ion indium. La probabilité de voisinage de deux ions Ce³⁺ autour d'un même ion indium trivalent est donc faible et ce mécanisme ne peut probablement avoir lieu que si l'on prend en compte des mécanismes de hopping de polaron entre les ions Ce³⁺ et Ce⁴⁺. Cela revient à considérer tout ion Ce⁴⁺ voisinant un ion Ce³⁺ comme potentiellement actif vis-à-vis du phénomène d'oxydo-réduction associé au photo-chromisme de la luminescence.

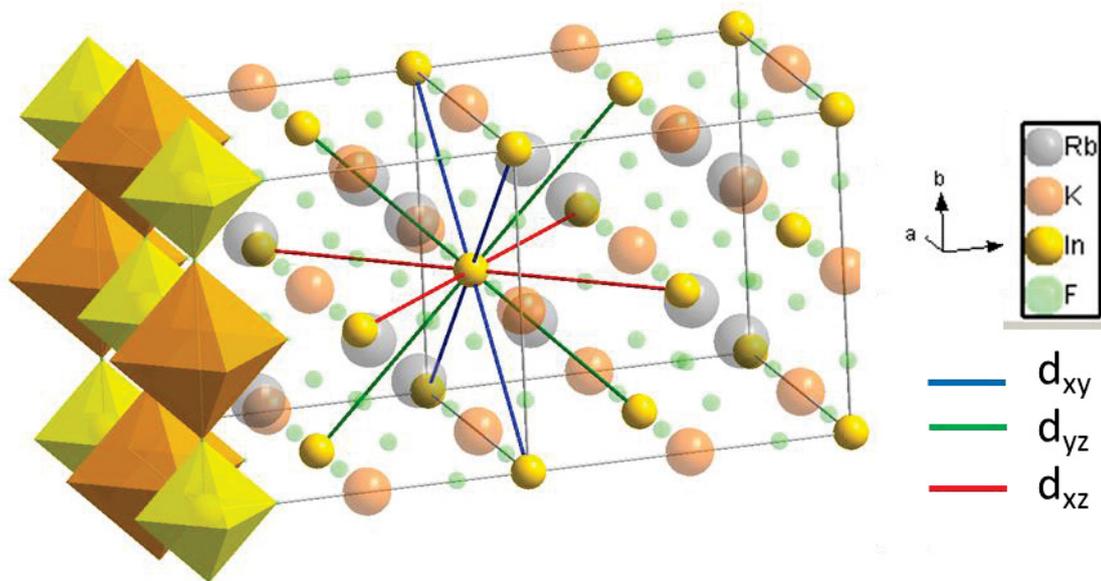


Figure III-46 : Environnement des ions cérium au sein du composé Rb₂KInF₆ de structure elpasolite. : première sphère de coordination d'ions indium autour d'un ion cérium en site octaédrique (sur un site d'indium) et orientation des orbitales 5d de l'ion cérium central.

Ces considérations théoriques associées à la différence des rayons cationiques et à la forte polarisabilité du système permettent d'expliquer les phénomènes optiques observés précédemment et spécifique à la matrice de composition Rb₂KInF₆ dopée aux ions Ce³⁺ et de structure elpasolite.

Conclusion Chapitre III

En conclusion à ces études sur des elpasolites Rb_2KInF_6 dopés au cérium avec des taux de substitution s'étalant entre 0 à 10%, elpasolites élaborés par des voies de synthèse variées, il peut être déjà dit que des composés parfaitement purs ont été élaborés. Les analyses structurales poussées (affinement Rietveld) révèlent que la croissance de larges monocristaux est nécessaire afin d'obtenir des fragments cristallins purement monophasés. Elles ont aussi révélé, à température ambiante, la présence d'un désordre anionique se traduisant par une délocalisation des atomes de fluor autour de la position $24e$. Ce désordre est corrélé à un facteur de Goldschmidt (de tolérance) nettement inférieur à l'unité (un facteur égal à 1 correspondant à l'absence de toute contrainte pour un système cubique ordonné). En accord avec nos observations expérimentales, un modèle *ab initio* établi dans cette étude, montre bien que pour un intervalle de tolérance allant de 0,8 à 1, les rotations des octaèdres de la structure vont effectivement permettre de minimiser les écarts aux valences des cations et anions de la structure. De plus, ce modèle prédit une corrélation positive (grossièrement linéaire) entre diminution du facteur de tolérance et augmentation de l'amplitude du désordre anionique. Ce désordre observé à température ambiante des rotations d'octaèdres peut être décrit comme un prolongement « naturel » des rotations ordonnées structurant les distorsions de maille à basse température (quadratique et monoclinique) : la transition quadratique \rightarrow cubique serait donc clairement une transition ordre-désordre. Enfin, pour l'échantillon présentant un taux de substitution de l'indium par le cérium de 10%, même si cette dernière remarque se base sur de faibles variations de paramètre de maille, d'amplitude de désordre anionique et des températures de transition de phase, il semblerait qu'il faille, comme dans le cas du matériau dopé à 2%, envisager une distribution du cérium sur les différents sites cristallographiques cationiques et non pas uniquement en substitution de l'ion indium trivalent.

Les propriétés de photo-chromo-luminescence et de thermo-chromo-luminescence des matrices de structure elpasolite ont été démontrées et sont corrélées aux résultats de l'analyse structurale. L'importance du taux de cérium et de la mise en forme des matériaux par croissance cristalline vis-à-vis de la répartition des cations dans la structure, ainsi que des propriétés d'émission qui en découlent a été mise en évidence. La croissance cristalline des matériaux fortement dopés induit une réduction partielle des ions In^{3+} en ions In^+ et modifie donc la répartition spectrale du matériau.

Caractéristique la plus intéressante, ces matériaux présentent un phénomène de photo-chromo-luminescence engendrée par la possibilité, sous irradiation lumineuse, de provoquer une réaction d'oxydo-réduction entre les cations cérium et indium. La réversibilité du phénomène de photo-chromo-luminescence a été démontrée : l'irradiation à une longueur d'onde correspondant à l'excitation du cérium permet le transfert de l'électron $5d$ du cérium (III) vers les ions indium trivalents voisins (réduction de l'indium et oxydation du cérium). En retour, l'irradiation à une longueur d'onde correspondant à l'excitation de l'indium permet le transfert de l'électron $5s$ de l'indium vers les ions cérium (III). Cette réversibilité nous a conduit à la réalisation de tests de fatigabilité (étude de cyclage des propriétés optiques), et a montré une reproductibilité du phénomène au-delà de 5 demi-cycles. De plus, l'utilisation d'une cellule de mesure permettant le chauffage en atmosphère contrôlée et la réalisation de spectres *in situ* a permis de vérifier et de préciser les propriétés de thermo-chromo-luminescence de la matrice. Un retour aux propriétés optiques initiales est possible après chauffage à 200°C sous flux d'argon/hydrogène, avec conservation des capacités de cyclage.

Bibliographie chapitre III

- [1] J.P. Chaminade, A. Garcia, T. Gaewdang, M. Pouchard, J. Grannec, et B. Jacquier, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **13**, 137–141 (1995).
- [2] M.A. Buñuel, B. Moine, B. Jacquier, A. Garcia, et J.P. Chaminade, *J. Appl. Phys.*, **86**, 5045–5053 (1999).
- [3] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, et M. Couzi, *Mater. Sci. Eng., R*, **R24**, 81–151 (1998).
- [4] W.J. Cross et W.J. Hillebrand, *Zeit. Kryst. Min.*, **12**, 495 (1887)
- [5] K.S. Aleksandrov, S.V. Misyul, M.S. Molokeev, et V.N. Voronov, *Phys. Solid State*, **51**, 2505–2512 (2009).
- [6] H. Guengard. *Transitions de phases structurales dans des elpasolites fluorées*, Manuscrit de thèse, Université Bordeaux 1 (novembre 1994).
- [7] D. Altermatt et I.D. Brown, *Int. Union of Crystallogr.*, **85**, 0108–7681 (1985).
- [8] D. Babel, R. Haegele, G. Pausewang, et F. Wall, *Mater. Res. Bull.*, **8**, 1371–82 (1973).
- [9] P. Mesnard. *Luminescence de Ce³⁺ et Pr³⁺ dans des fluorures denses en vue de la réalisation de cristaux scintillateurs à déclin rapide*, Manuscrit de thèse, Université Bordeaux 1 (juin 1997).
- [10] G.H. Kwei, A.C. Lawson, S.J.L. Billinge, et S.W. Cheong, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2368–77 (1993).
- [11] D. Schaniel, Th. Woike, G. Weckwerth, J. Schefer, M. Imlau, M. Wöhlecke, et R. Pankrath, *Physical Review B*, **70**, 144410 (2004).
- [12] T. Gaewdang. *Cristallochimie et luminescence de quelques oxydes et fluorures de l'indium*, Manuscrit de thèse, Université Bordeaux 1 (novembre 1993).
- [13] B.F. Aull et H.P. Janssen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **34**, 6647–6655 (1986).
- [14] P. Dorenbos, E.V.D. van Loef, C.W.E. van Eijk, K.W. Krämer, et H.U. Güdel, *Phys. Rev. B*, **68**, 125108 (2003).
- [15] A. Bessière, P. Dorenbos, C.W.E. Van Eijk, L. Pidol, K.W. Krämer, et H.U. Güdel, *J. Phys. : Condens. Matter*, **16(10)**, 1887–1897 (2004).
- [16] M. Laroche, M. Bettinelli, S. Girard, et R. Moncorgé, *Chem. Phys. Lett.*, **311(3-4)**, 167–172 (1999).
- [17] M. D. Birowosuto, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. W. Krämer, et H. U. Güdel., *J. Phys. : Condens. Matter*, **18**, 6133–6148 (2006).
- [18] B.F. Aull et H.P. Janssen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **34**, 6640–6 (1986).

Conclusion générale

Comme il a été vu dans le premier chapitre de ce manuscrit, il existe différents mécanismes induits par la variation de paramètres environnementaux (température, irradiation...) qui provoquent une modification de la luminescence de matériaux. Dans les travaux présentés ici, deux approches ont été utilisées, l'une ayant été illustrée avec une matrice de structure spinelle possédant des sites de coordinence 4 et 6 pour les cations luminescents, et l'autre au moyen d'une structure elpasolite favorisant des changements de degrés d'oxydation des cations sous irradiation.

Pour les matrices thermo-chromo-luminescentes de structure spinelle, le facteur déterminant pour la compréhension des propriétés optiques est la connaissance et le contrôle de la répartition des cations dans les deux sites de la structure en fonction de la température de traitement thermique.

L'utilisation de la voie de synthèse de chimie douce Pechini a permis l'obtention de phases spinelles ZnAl_2O_4 dopées au manganèse pour des basses températures de synthèse et donc l'accès à des taux de désordre cationique importants : la distribution des différents cations différant de la distribution stable du point de vue thermodynamique. Les caractérisations structurales obtenues par la combinaison des affinements de diffractogrammes de rayons X, de spectroscopie RMN des ions d'aluminium et de spectroscopie RPE des ions manganèse a permis une détermination de la répartition des cations au sein de la structure spinelle en fonction des températures de traitement thermique. Il a été montré que la structure s'ordonne progressivement avec l'augmentation de la température de synthèse : les composés présentant un fort désordre après synthèse à 800°C deviennent directs, c'est-à-dire avec tous les ions Mn^{2+} occupant les sites tétraédriques de la structure, pour une température de synthèse de 1350°C.

À partir de ces investigations structurales, la caractérisation et l'interprétation des propriétés optiques de ces composés ont pu être effectuées. Notons tout d'abord que la matrice non-dopée ZnAl_2O_4 , souvent décrite comme non émissive dans la littérature, de par la voie de synthèse utilisée, présente des défauts structuraux engendrant des propriétés d'émission. Ces propriétés de luminescence de la matrice non-dopée ne sont cependant pas rédhibitoires pour son utilisation comme matrice hôte, en effet les émissions des défauts et de l'ion manganèse ne sont pas excitées dans le même domaine d'énergie. Dans les matrices dopées, une variation de la couleur d'émission allant du rouge au vert, pour une gamme de température de recuit allant de 1200°C à 1350°C, est corrélée au changement de site des cations Mn^{2+} dans la structure spinelle. De plus, il a été montré que cette gamme de température de « thermo-chromo-luminescence » peut être modulée par le changement de la composition de la matrice : une diminution de la température est observée par l'ajout d'un excès d'aluminium et une augmentation par la substitution des atomes de zinc par des atomes de magnésium. Ces modifications de composition rendent ces matériaux utilisables comme capteurs de température sur une gamme de détection plus importante.

L'irréversibilité de la répartition des cations dans la structure et donc des propriétés d'émission associées, permet d'envisager leur intégration dans des peintures thermo-chromo-luminescentes. Par exemple, les peintures thermo-chromes actuellement utilisées sur les moteurs d'hélicoptère afin de connaître les régimes thermiques atteints lors de leur fonctionnement (ce qui

est primordial dans le choix des matériaux de constitution), ne sont pas encore suffisamment précises dans les régimes de hautes températures, les contrastes de couleur étant faibles. En une certaine mesure, nos matériaux luminescents pourraient pallier cette limitation.

Concernant les composés Rb_2KInF_6 dopés au cérium de structure elpasolite, la reprise des travaux menés lors de la thèse de Thitinai Gaewdang en 1993 a permis une meilleure compréhension des phénomènes de photo-chromo-luminescence (et, de manière moins importante, de thermo-chromo-luminescence) alors observés.

L'importance du taux de cérium et de la mise en forme des matériaux par croissance cristalline vis-à-vis de la répartition des cations dans la structure et sur les propriétés d'émission qui en découlent, a été mise en évidence. La croissance cristalline des matériaux fortement dopés permet une réduction des ions In^{3+} en ions In^+ et modifie la répartition spectrale du matériau. Les propriétés de photo-chromo-luminescence unique des composés Rb_2KInF_6 dopés aux ions cérium ont pu être expliquées grâce à des considérations structurales et des calculs de DFT. Nous avons montré que les propriétés de photo-chromo-luminescence, de caractère unique sur un matériau inorganique, proviennent clairement de transferts sous irradiation d'électrons des orbitales externes d'ions cérium et d'ions indium en voisinage ; ce voisinage permettant un recouvrement partiel des orbitales porteuses des électrons impliqués dans le transfert oxydo-réductif. Le choix des longueurs d'onde d'irradiation permet le contrôle du sens de la réaction d'oxydo-réduction. La réversibilité du phénomène ainsi que le caractère parfaitement « bistable » de notre système (des cristaux irradiés provenant de la thèse réalisée en 1993 attestent de la stabilité des espèces produites par irradiation après 20 années : Figure 1), ont permis la réalisation de test de fatigabilité par cyclage des propriétés optiques, et ont montré la pérennité du phénomène au-delà de cinq cycles (un effet de fatigue relativement marqué est tout de même observé entre le premier et le second cycle, avant une stabilisation des amplitudes du phénomène).

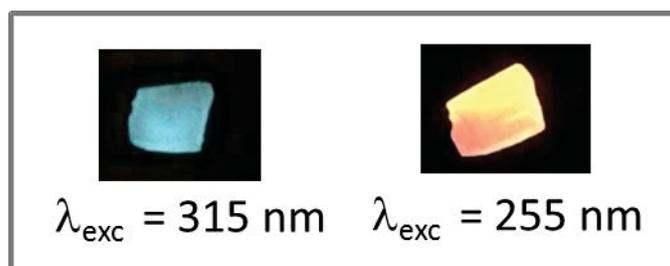


Figure 1 : Monocrystal synthétisé et irradié à $\lambda_{\text{irr}} = 315 \text{ nm}$ lors de la thèse de T. Gaedwang en 1993. Les photographies ont été réalisées sous excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 315 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{exc}} = 255 \text{ nm}$ en 2013 et attestent de la présence d' In^+ .

De plus, l'utilisation d'une cellule de mesure permettant le chauffage en atmosphère contrôlée et la réalisation de spectre *in situ* a permis de vérifier et de préciser les propriétés de thermo-chromo-luminescence de la matrice. Un retour aux propriétés optiques initiales est possible après chauffage à 200°C sous atmosphère d'argon/hydrogène, avec conservation, *a posteriori*, des capacités de cyclage.

La sensibilité du matériau aussi bien aux variations de longueurs d'onde d'irradiation et le très net contraste optique de luminescence engendré en font un parfait candidat pour des applications en dosimétrie des ultra-violets.

De plus, l'obtention par croissance cristalline de matériaux massifs permet d'envisager leur utilisation pour le stockage de données, à l'image de ce qui est déjà réalisé dans des verres dopés à l'argent et irradiés par laser femtoseconde. Des tests réalisés sous faisceau laser ont montré la possibilité de les utiliser comme substrats pour l'inscription par laser ; la réversibilité de leur photochromo-luminescence autorisant l'inscription/désinscription/réinscription de motifs. Des exemples d'inscriptions par utilisation de masque et par irradiation sous lampe xénon, réalisés en fin de thèse, sont présentés en Figure 2.

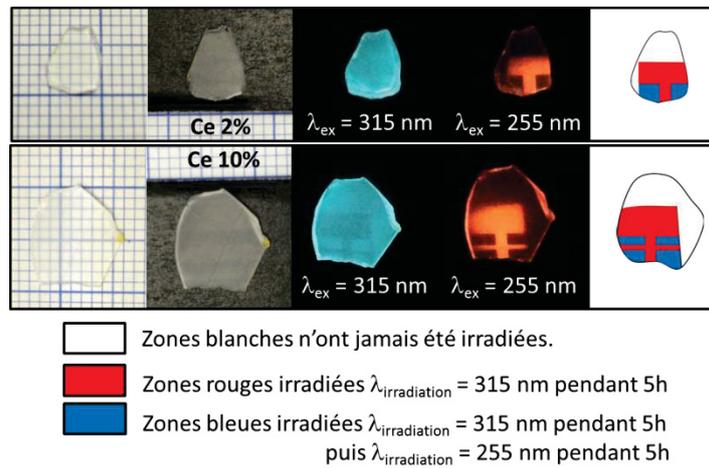


Figure 2 : Monocristaux ayant subi des irradiations successives sous lampe xénon avec masque.

Annexes

Annexe 1 : Analyses chimiques par ICP

L'analyse chimique par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse chimique très sensible qui permet de doser simultanément et en quelques minutes, la quasi-totalité des éléments existants. La solution contenant les éléments à titrer est portée dans une chambre de nébulisation puis les très fines gouttelettes obtenues sont amenées dans une chambre où un plasma à 8000K permet d'ioniser les éléments présents. Lors du retour à l'état fondamental, les éléments émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristiques et l'intensité de ces émissions est alors comparée à celle obtenue lors de l'étalonnage de l'appareillage permettant ainsi de calculer leurs concentrations élémentaires.

Les analyses chimiques ont été réalisées sur un appareillage Varian 720 ES avec une torche à plasma Argon, le détecteur est un dispositif CCD. Les échantillons sont préparés par dissolution des matériaux dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (puis chauffage sous pression par micro-onde) pour les spinelles.

Annexe 2 : Tableau récapitulatif des couples cationiques

x et y correspondent aux coordonnées sur le graphique de la figure I-11

	Structure Directe				Structure inverse			
	A	B	x	y	A	B	x	y
Famille 2/3	Hg	Al	0,95818	0,21984	Ni	Al	0,89322	0,07714
	Mn	Al	0,89322	0,14087	Mn	In	1,01356	0,01746
	Fe	Al	0,89322	0,11515	Ni	In	1,01356	0,04647
	Cu	Al	1,03333	0,08918	Fe	In	1,01356	0,00838
	Mg	Al	0,88127	0,09586	Mg	In	1	0,02772
	Co	Al	0,92456	0,09538	Co	In	1,04912	0,0282
	Zn	Al	1,054	0,10107	Ni	Ga	0,78305	0,03658
	Ca	In	0,81806	0,0949	Fe	Ga	0,78305	0,07465
	Hg	In	1,08727	0,097	Cu	Ga	0,90588	0,04864
	Zn	In	1,196	0,02249	Mg	Ga	0,77258	0,05532
	Mn	Ga	0,78305	0,10043	Co	Ga	0,81053	0,05485
	Zn	Ga	0,924	0,06055	Ni	Fe	0,9661	0,02209
	Hg	Cr	1,09091	0,18265	Cu	Fe	1,11765	0,03415
	Mn	Cr	1,01695	0,10345	Mg	Fe	0,95318	0,04084
	Ni	Cr	1,01695	0,0396	Co	Fe	1	0,04036
	Fe	Cr	1,01695	0,07767	Ni	Mn	0,98305	0,02159
	Cu	Cr	1,17647	0,05166	Fe	Mn	0,98305	0,05967
	Mg	Cr	1,00334	0,05835	Fe	Fe	0,9661	0,06017
	Co	Cr	1,05263	0,05787				
	Zn	Cr	1,2	0,06357				
	Mn	Y	1,18644	0,03534				
	Mg	Y	1,17057	0,08048				
	Mn	Fe	0,9661	0,08597				
	Zn	Fe	1,14	0,04606				
Mn	Mn	0,98305	0,08547					
Mg	Mn	0,9699	0,04034					
Co	Mn	1,01754	0,03986					
Mg	V	1,00334	0,18532					
Cd	Fe	0,96721	0,13663					
Famille 4/2	Si	Mg	1,48756	0,16783	Ti	Mg	0,99667	0,06594
	Si	Fe	1,46766	0,18702	Ti	Fe	0,98333	0,08526
	Si	Co	1,41791	0,16783	Ti	Co	0,95	0,06594
	Si	Ni	1,46766	0,14919	Ti	Mn	0,98333	0,11103
	Ge	Mg	1,32594	0,10058	Ti	Zn	0,83333	0,07117
	Ge	Fe	1,3082	0,11986	Pt	Mn	0,99667	0,07905
	Ge	Co	1,26386	0,10058	Pt	Zn	0,83333	0,03914
	Ge	Ni	1,3082	0,08186				
Famille 6/1	Mo	Ag	1,04082	0,27108				
	Mo	Na	1,30612	0,25566				
	Mo	Li	1	0,11001				
	W	Na	1,14286	0,25051				

Annexe 3: Analyses par diffraction des rayons X

Conditions de mesure

Les diffractogrammes de routine sont réalisés sur un diffractomètre PANalytical X'pert MDP-PRO à géométrie Bragg-Brentano θ - θ équipé d'un monochromateur arrière graphite, d'un spinner et d'un passeur d'échantillons 3X15 positions. Le rayonnement X est obtenu à partir d'une source de cuivre ($K\alpha$ moyen = 1,5418 Å). La tension de travail est réglée à 45kV et l'intensité à 40mA. La collection des données est réalisée pour des angles de diffraction 2θ allant de 8° à 80° et des temps d'acquisition de 30 min. La préparation de l'échantillon consiste à placer le matériau pulvérulent sur un porte échantillon en aluminium et à tasser la poudre à l'aide d'une lame de verre afin d'assurer la bonne tenue mécanique de la poudre et une bonne reproductibilité des résultats.

Pour les caractérisations structurales (affinement Rietveld), les données sont récoltées à l'aide d'un dispositif similaire à celui utilisé pour les analyses de routine. L'ajout d'un monochromateur avant de type germanium permet l'obtention d'un rayonnement parfaitement monochromatique. Dans ce cas, la préparation de l'échantillon est plus minutieuse, la répartition de la poudre se fait à l'aide d'une lame de rasoir afin d'éviter l'orientation préférentielle des grains à la surface.

Analyses structurales

L'acquisition de diffractogramme sur de long temps de comptage permet de réaliser l'affinement de profil par la méthode Le Bail et des positions atomiques par la méthode Rietveld.

La méthode LeBail permet d'obtenir des informations telles que les paramètres de maille, ainsi que la fonction de profil moyenne des pics de diffraction. Pour cela il est nécessaire de connaître en amont le groupe d'espace, ainsi qu'une estimation des paramètres de maille du matériau étudié. Le profil des pics de diffraction est affiné à l'aide d'une fonction de type Pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne (G) et d'une fonction Lorentzienne (L) : $PV = nL + (1-n)G$.

L'utilisation de la fonction n°5 du programme FULLPROF permet d'affiner les profils de raies suivant des considérations isotropes. La position des raies de diffraction ainsi que leur largeur à mi-hauteur sont dépendantes de l'instrument de mesure (loi de Caglioti) et de la taille des cristallites. Les paramètres affinés sont ici : le paramètre de maille, le paramètre d'échelle (scale), le paramètre de forme (shape), l'influence de l'appareillage (u,v,w), l'asymétrie des pics, et la position de la surface de l'échantillon (zéro).

L'affinement par la méthode Rietveld permet la détermination des positions atomiques ainsi que le taux d'occupation de ces positions, et les coefficients de déplacement isotrope. Comme pour les affinements de profil, il est nécessaire de connaître en amont les positions atomiques.

La taille des cristallites peut être déterminée grâce à la fonction n°7 du programme, moyennant les largeurs à mi-hauteur pour le maximum des pics de diffraction et prenant en compte l'élargissement des raies dû à l'appareillage. Les incertitudes données sont tirées des fichiers .sum fournis par le logiciel. De plus, les facteurs de fiabilité sont pris « with all non-excluded points » et « not corrected for background ».

Les tableaux présentés ci-après reprennent les résultats détaillés des analyses de diffraction réalisées sur les matrices de type spinelle.

Co-precipitation ZnAl₂O₄

T _T	8a (1/8, 1/8, 1/8)			16d (1/2, 1/2, 1/2)			τ _o	B _o	x _o	B _o	d _{Tetra-O}	d _{Octa-O}	Φ	R _P	χ ²	R _B
	Zn	Al	B	Al	Zn	B										
600°C	8.0816(5)	0.035	0.006	0.745(18)	0.075	0.006	0.823(31)	0.171	0.26312(15)	0.931(46)	1.0		5	6.28	6.97	4.03
800°C	8.0867(1)	0.038	0.002	0.307(8)	0.078	0.002	0.312(14)	0.044	0.26402(5)	0.369(21)	1.0		20	4.78	1.78	1.48
1000°C	8.08635(3)	0.039	0.001	0.235(7)	0.079	0.001	0.203(11)	0.043	0.26421(4)	0.322(16)	1.0		58	5.39	1.71	1.0
1200°C	8.08730(3)	0.039	0.001	0.661(12)	0.079	0.001	0.682(21)	0.048	0.26408(8)	0.772(28)	1.0		120	7.75	1.94	1.96

Pechini MgAl₂O₄:Mn

T _T	8a (1/8, 1/8, 1/8)			16d (1/2, 1/2, 1/2)			τ _o	B _o	x _o	B _o	d _{Tetra-O}	d _{Octa-O}	Φ	R _P	χ ²	R _B
	Mg	Al	B	Al	Mg	B										
1200°C	8.08359(7)	0.041		1.247(33)	0.081		1.247(21)		0.26184(8)	1.501(47)	1.0	1.9159(6)	1.9299(6)	6.42	7.35	6.49
1350°C	8.08397(4)	0.040		1.844(30)	0.080		2.016(18)		0.26290(7)	2.440(28)	1.0	1.9309(6)	1.9224(6)	8.75	2.86	6.41

Pechini ZnAl₂O₄:Mn (3%)

T _T	a	8a (1/8, 1/8, 1/8)			16d (1/2, 1/2, 1/2)			M(0,0,0)	τ _M	τ _{inv}	x _o	B _o	τ _o	d _{Tetra-O}	d _{Octa-O}	d _{M-O}	Φ	R _P	χ ²	R _B
		Zn	Al	B	Al	Zn	B													
500°C	8.09550(27)	0.0348	0.0061	0.825(21)	0.0748	0.0061	0.843(35)		0.1	0.26249(16)	0.570(46)	1.0	1.9279(11)	1.9281(11)		23	5.0	4.0	4.2	
600°C	8.08947(19)	0.0375	0.0034	0.579(18)	0.0775	0.0034	0.602(34)		0.0	0.26394(19)	0.409(41)	1.0	1.9467(9)	1.9163(9)		32	6.7	5.0	2.6	
800°C	8.08956(19)	0.037	0.003	0.570(18)	0.077	0.003	0.615(31)	0.0002	0.0	0.26391(10)	0.645(48)	1.0	1.9463(8)	1.9165(8)			6.6	5.0	2.6	
	8.08948(20)	0.037	0.002	0.555(18)	0.037	0.002	0.610(31)	9		0.26391(10)	0.577(42)	0.98	1.9463(8)	1.9165(8)			9	5	3	
	8.08646(15)	0.039	0.002	0.447(16)	0.079	0.002	0.504(28)		0.0	0.26434(9)	0.141(37)	1.0	1.9516(7)	1.9127(7)		41	5.7	4.0	2.7	
	8.08653(15)	0.038	0.002	0.434(16)	0.078	0.002	0.534(29)	0.0004	0.0	0.26430(9)	0.411(43)	1.0	1.9511(7)	1.9130(7)			6	0	7	
	8.08648(15)	0.038		0.428(16)	0.079	0.001	0.505(29)	6		0.26428(9)	0.319(37)	0.98	1.9508(7)	1.9131(7)			3	8	6	
												7					5.7	4.1	2.4	
																	4	1	5	

	inv	8.08451(9)	0.039	0.002	0.345(1 3)	0.079	0.02	0.351(2 4)		0.0	0.26438(9)	0.217(3 3)	1.0	1.9517(7)	1.9120(7)		55	6.1 0	3.7 7	2.2 5
1000° C	inv/interst	8.08453(9)	0.039	0.001	0.337(1 3)	0.079	0.001	0.371(2 4)	0.0003 2	5	0.26435(8)	0.424(3 5)	1.0	1.9513(6)	1.9122(6)			6.0 6	3.7 7	1.9 7
	inv/lacun ar	8.08450(9)	0.039		0.333(1 4)	0.079	0.001	0.351(2 4)			0.26433(8)	0.376(3 3)	0.98 7	1.9510(6)	1.9123(6)			6.0 9	3.7 9	2.2 3
	inv	8.08948(4)	0.039	0.002	0.846(1 6)	0.079	0.02	0.842(2 5)		0.0	0.26432(1 0)	0.68568	1.0	1.9521(8)	1.9136(8)		11 6	8.4 5	2.5 0	2.7 9
1200° C	inv/interst	8.08949(4)	0.039	0.001	0.829(1 6)	0.079	0.001	0.789(2 6)	0.0000 3		0.26438(1 0)	0.68574	1.0	1.9529(8)	1.9131(8)			8.5 2	2.5 3	2.9 6
	inv/lacun ar	8.08948(4)	0.039		0.842(1 6)	0.079	0.001	0.895(2 7)			0.26415(1 0)		0.98 7	1.9497(8)	1.9148(8)			8.3 6	2.4 9	2.4 7
	inv	8.08741(4)	0.040	0.001	0.354(2 2)	0.080	0.01	0.338(3 8)		0.0	0.26464(1 5)		1.0	1.9560(1 2)	1.9108(1 2)		11 9	12. 1	2.1 8	3.9 0
1350° C	inv/interst	8.08742(4)	0.039	0.001	0.349(2 2)	0.079	0.001	0.337(3 9)	0.0000 3		0.26459(1 5)	0.512(5 4)	1.0	1.9559(1 2)	1.9116(1 2)			12. 1	2.1 8	3.9 0
	inv/lacun ar	8.08742(4)	0.039		0.346(2 2)	0.079	0.001	0.338(3 9)			0.26458(1 4)	0.511(5 3)	0.99 4	1.9552(1 1)	1.9112(1 1)			12. 1	2.1 8	3.9 2

Distances Zn-M(16c) : 1.75×4

M(16c)-Zn : 1.75×2

Pechini ZnAl₂O₄:Mn (0.5%)

T _T	a	Zn	Al	B	Al	Zn	B	τ _{inv}	X _O	B _O	τ _O	d _{Fe²⁺-O}	d _{Al-O}	Φ	R _p	χ ²	R _B
800°C	8.08458(10)	0.039	0.001	0.843(10)	0.081	0.002	0.884(19)	0.029	0.26389(5)	0.985(25)	1.0	1.9449(4)	1.9154(4)	27	4.64	3.59	2.20
1000°C	8.08403(7)	0.039	0.001	0.717(10)	0.081	0.00048	0.835(18)	0.012	0.26385(5)	0.217(33)	1.0	1.9442(4)	1.9156(4)	40	5.12	3.18	2.23
1200°C	8.08447(4)	0.037	0.003	0.546(9)	0.079	0	0.607(17)	0.000	0.26397(5)	0.968(23)	1.0	1.9521(8)	1.9136(8)	58	5.56	3.58	2.43

Cartographie différentielle de Fourier

Ces cartographies consistent au positionnement dans l'espace cristallographique d'un signal différence, résultant de la soustraction du signal expérimental de diffraction des rayons X et du signal modélisé par les affinements Rietveld. Les densités électroniques résultantes sont alors réparties sur un espace en deux dimensions permettant la visualisation de résidus électroniques n'ayant pas été affinés sur des positions cristallographiques particulières. Les cartographies obtenues représentent cette densité électronique due à la différence des signaux expérimentaux et affinés, en fonction des coordonnées cristallographique.

Annexe 4 : MAS Al^{27} RMN

La résonance magnétique nucléaire repose sur le même principe que la RPE à la différence que le signal dépend cette fois du moment magnétique nucléaire de l'aluminium. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre pour matériaux solide Bruker Avance 500 (11,7 Tesla) à 130,3 MHz. L'angle magique de rotation (MAS) est de 30 kHz. Une séquence à pulse unique a été utilisé avec un pulse de $1\mu s$ de largeur (correspondant à un angle de retournement de $\pi/12$ pour les échantillons liquides) et un délai de restauration de 60s. Le centrage du signal à 0 ppm a été réalisé à l'aide d'une solution de nitrate d'aluminium (1M), ainsi que le matériau de référence $Al(PO_3)_3$ (-21,4 ppm).

Annexe 5 : RPE

La RPE est une technique mise au point par le physicien soviétique Yevgeny Zavoisky en 1944. Elle permet de caractériser des espèces possédant des électrons non appariés. La méthode repose sur l'effet Zeeman : sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, il s'opère une levée de dégénérescence des états d'énergie de spin ; les niveaux d'énergie d'un spin S donnent naissance à $2S+1$ niveaux distincts.

Pour une espèce possédant cinq électrons célibataires, comme le manganèse divalent ($S=5/2$), la présence d'un champ magnétique extérieur se traduira par l'émergence de 6 états (m_s prenant les valeurs $-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ et $+5/2$) (voir Figure 1). Il est possible de provoquer une transition entre les états par absorption d'une onde électromagnétique dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre deux des niveaux : soit $E=h\nu=g\mu B_0$, (avec g le facteur de Landé, μ le magnéton de Bohr et B_0 le champ extérieur appliqué), c'est la condition de résonance. Lorsqu'il y a plus de 2 états, les transitions permises sont celles pour lesquelles les états (initial et final) satisfont aux conditions $\Delta S=0$ et $\Delta m_s=\pm 1$ (transitions rouge sur la Figure 1). Comme en optique, il est toutefois possible d'observer des transitions interdites lorsque les ions se trouvent dans des environnements irréguliers.

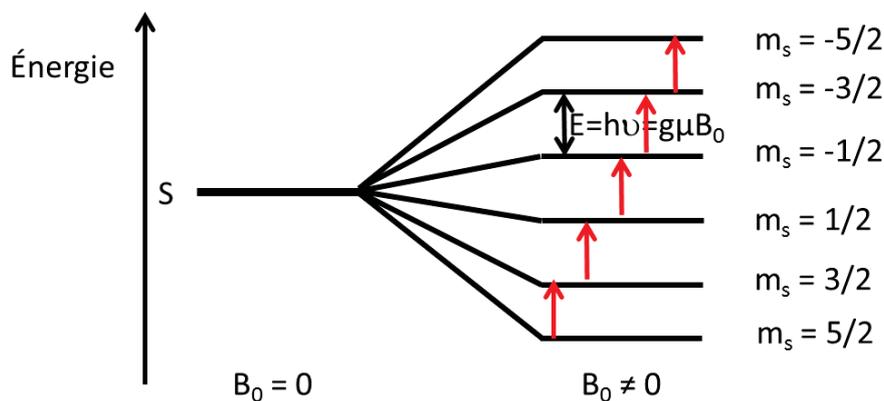


Figure 1 : Principe schématique de l'effet Zeeman ou g est le facteur de Landé, B_0 le champ appliqué, μ le magnéton de Bohr, h la constante de Planck et ν la fréquence.

Le signal principal obtenu en RPE est lié à l'interaction entre le spin électronique et le champ magnétique externe.

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Bruker EMX opérant en bande X ($f=9,45$ GHz) et équipé d'un cryostat-hélium liquide Oxford ESR-900 permettant de réaliser des expériences à très basses températures (jusqu'à 4 K). Fréquence de la modulation en champ magnétique = 100 kHz. Lors de cette thèse, la préparation des échantillons consiste en l'introduction d'une centaine de milligrammes de poudre dans un tube RPE.

Annexe 6 : Mesures de réflexion diffuse

Les mesures de réflexion diffuse sont réalisées sur le même appareillage que pour les mesures de luminescence (voir ci-après). Les spectres sont réalisés par mouvements synchrones des monochromateurs en excitation et en émission (longueurs d'onde identiques). Le spectre obtenu pour l'échantillon (S) est corrigé à l'aide de mesure réalisées dans les mêmes conditions pour une référence blanche (B : MgO) et noire (N : Toner). Le spectre corrigé (D) est obtenu en réalisant l'opération suivante : $D = (S-N)/(B-N)$.

Annexe 7 : Mesures de luminescence

Mesures de spectres d'émission et d'excitation à température ambiante (Figure 2)

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrofluorimètre SPEX Fluorolog-2. Une lampe Xenon d'une puissance de 450 W est utilisée comme source d'excitation. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont sélectionnées lors du passage du faisceau dans les monochromateurs d'une distance focale de 22 cm en configuration Czerny-Turner. Le signal émis est détecté et amplifié par un photomultiplicateur Hamamatsu R928 refroidi par échange thermique Peltier avec un circuit d'eau.

Les spectres d'émission sont systématiquement corrigés par un fichier de correction prenant en compte les variations de transmission des monochromateurs, ainsi que la réponse du détecteur. Les spectres d'excitation sont également corrigés grâce à la détection de la réponse en émission de la lampe à l'aide d'une référence (Rhodamine Beta) et un photomultiplicateur positionné entre le monochromateur d'excitation et l'échantillon.

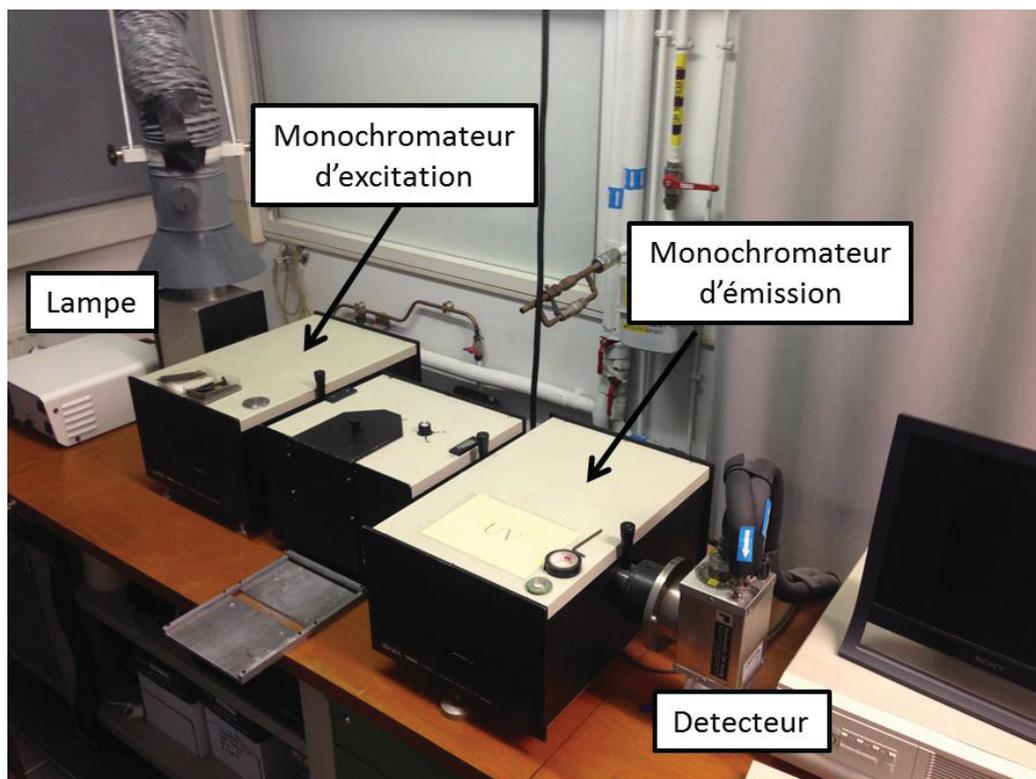


Figure 2 : Spectrofluorimètre SPEX Fluorolog-2.

L'échantillon pulvérulent est placé dans un porte échantillon disposant d'une encoche dans laquelle la poudre est placée, puis recouverte d'une lame de quartz.

Mesures basse température en cryostat à hélium (Figure 3)

Les mesures basses températures sont réalisées à l'aide d'un cryostat à double chambre. La chambre externe est mise sous vide poussé (10^{-7} Pa), le porte échantillon est lui placé dans la seconde chambre interne, dans laquelle circule un flux d'hélium gazeux. Cet hélium est apporté dans la chambre par capillarité depuis la réserve d'hélium liquide, le capillaire est enroulé autour du système de chauffage du porte échantillon afin de contrôler la température au sein de la chambre. La circulation de l'hélium est assurée par un système de pompage et permet d'atteindre des températures de mesure entre 4,5K et 10K. Un thermocouple permet le contrôle de la température de l'échantillon.

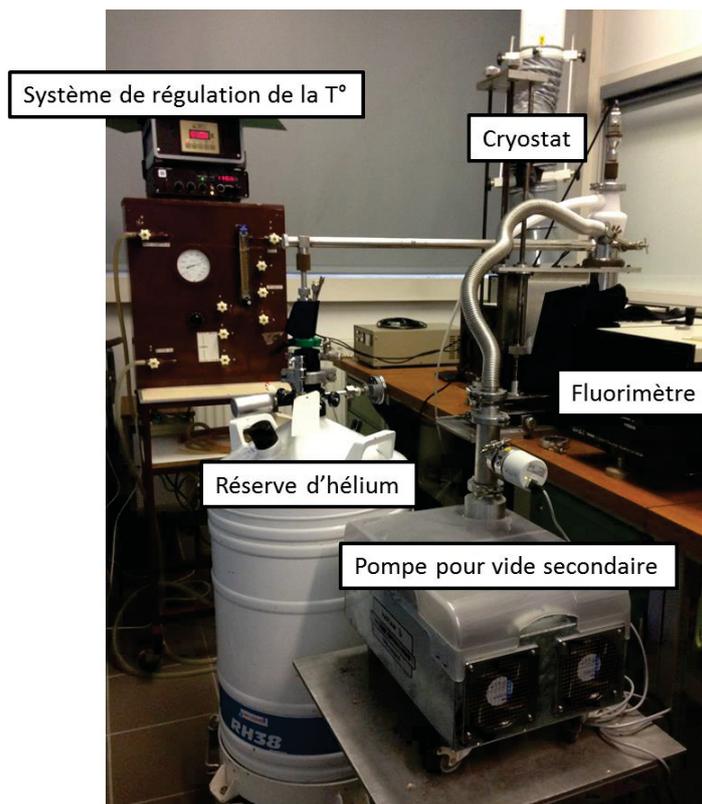


Figure 3 : Dispositifs de mesure de luminescence à basse température.

Mesures en cellule sous atmosphère et température contrôlés (Figure 4)

Les mesures sont réalisées grâce à une cellule Linkam CCR 1000, permettant la mise sous atmosphère contrôlée et sous chauffage de l'échantillon. La cellule est reliée au spectrophotomètre par une fibre optique à double direction de propagation, permettant l'arrivée du faisceau d'excitation et la détection du faisceau émis. L'échantillon pulvérulent est placé sur une fine pastille de feutrine au sein d'un creuset percé (tube) en alumine entouré de résistance chauffante. Une fenêtre de quartz permet la réalisation des mesures optiques. La cellule peut être purgée sous différentes atmosphères par un système d'entrée et de sortie de gaz. Le chauffage de l'échantillon est contrôlé par un moniteur permettant la création de rampe et de palier sur une gamme de températures allant de 20°C à 1000°C. Lors du chauffage, un circuit de refroidissement est mis en place, il s'agit d'une circulation d'eau effectuée à l'aide d'une pompe.

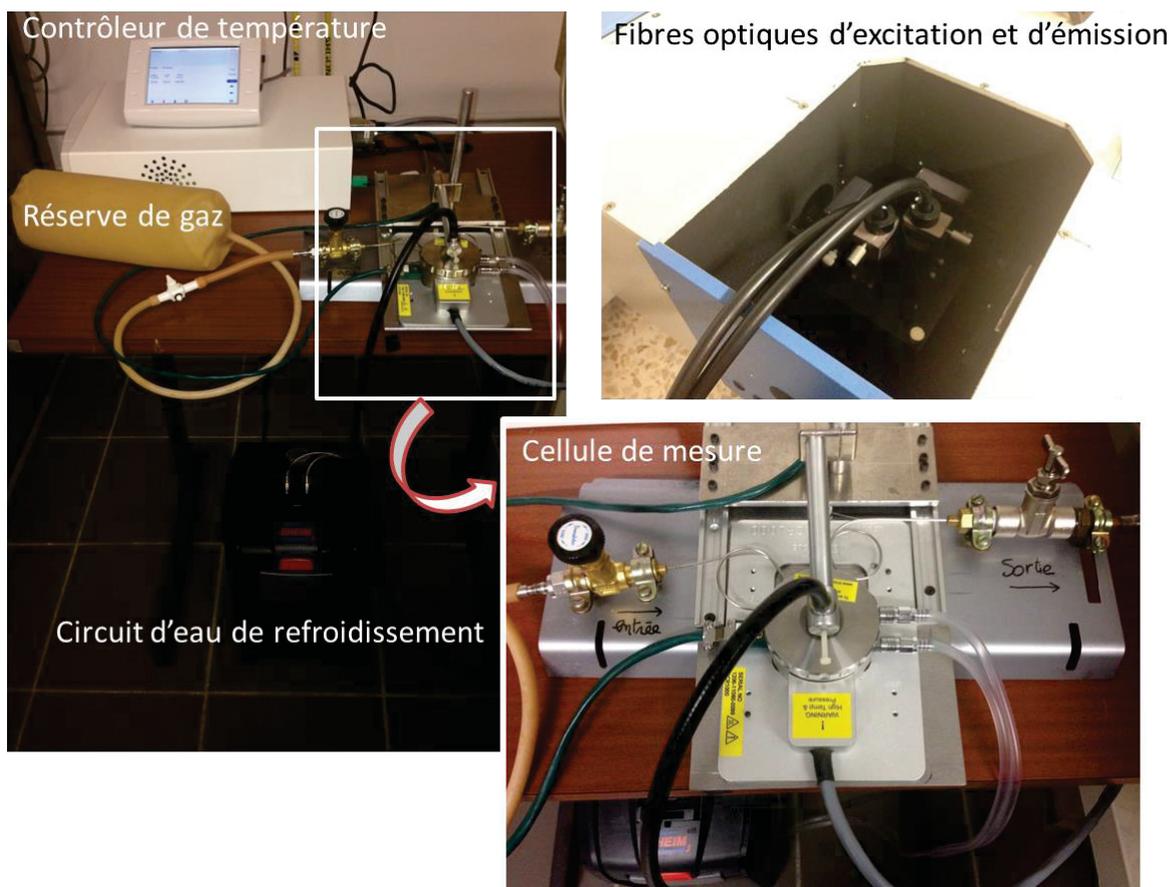


Figure 4 : Dispositif de mesure en cellule sous atmosphère et température contrôlée.

Les cycles de chauffages sont typiquement réalisés avec une montée en température à 20°C/min, un palier de 10 min à la température de palier choisie (entre 50°C et 200°C) puis une descente en température à 20°C/min permet de réaliser les mesures de luminescence à température ambiante.

Annexe 8 : Synthèse en solution aqueuse.

Remarques :

- 1) L'unité de puissance et le régulateur permettent d'imposer le cycle thermique désiré.
- 2) L'argon en sortie passe dans trois béciers, le premier qui est vide est un bécier de garde, le deuxième contenant du silicate de sodium permet de neutraliser les éventuelles traces de HF, produit lors du traitement thermique, selon la réaction suivante :



Le dernier bécier permet de vérifier que le bullage s'effectue correctement.

Les cycles réalisés correspondent à une rampe de 300°C/h, puis d'un palier à 650°C pendant 1h.

Une fois le cycle réalisé, une poudre hygroscopique grisâtre est récupérée et broyée à l'air dans un mortier en agate, à nouveau environ 50 % en masse d'ammonium hydrogéné difluoré sont ajoutés, puis le mélange est replacé dans le creuset en carbone et est remis au four pour subir à nouveau le même traitement thermique. Le solide blanc obtenu est broyé à l'air dans un mortier en agate, puis caractérisé par DRX.

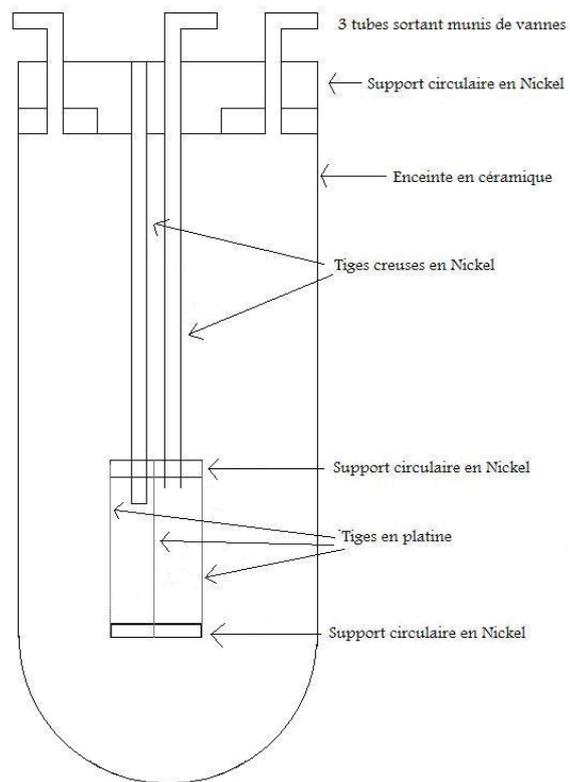


Figure 5 : Enceinte du four.

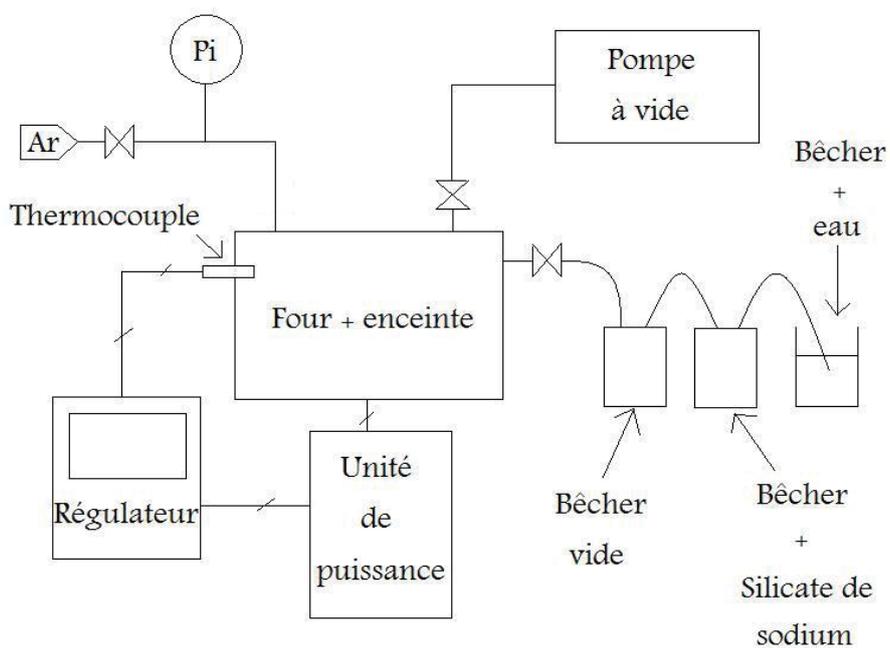


Figure 6 : Montage utilisé pour le traitement thermique des poudres.

Annexe 10 : Mesures de magnétisme

Dans notre cas, les mesures ont été réalisées en flux statique (DC), la modification du flux magnétique se fait par déplacement de l'échantillon entre les bobines de capture. Le flux magnétique traversant une boucle supraconductrice est alors quantifié.

Les mesures de magnétisme ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S de l'ICMCB. L'appareil permet de réaliser des mesures pour des températures comprises entre 2K et 400K. Typiquement la préparation de l'échantillon consiste à placer une centaine de milligramme de poudre dans une gélule pharmaceutique qui est ensuite insérée dans une paille plastique. Elle est fixée à la tige de mesure de l'appareil, puis introduite dans l'enceinte de mesure. Une procédure de centrage est systématiquement réalisée avant le lancement du cycle de mesure. Celui-ci consiste à réaliser l'acquisition du signal magnétique en fonction de variation de champ de 0 à 5 Tesla, et cela pour une température constante (mesures à 2, 3, 5 et 100K).

Titre : Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés

Résumé :

Les matériaux luminescents sensibles à la température ou l'exposition aux rayons ultra-violetes sont de plus en plus recherchés. Dans ces travaux, deux familles de composés ont été synthétisés et caractérisés.

La première famille est celle des composés $ZnAl_2O_4$ dopés aux ions manganèse de structure spinelle. Ces composés présentent des propriétés de thermo-chromo-luminescence irréversible avec une variation d'émission du rouge au vert en fonction de l'histoire thermique subie par le matériau. Ici les variations de longueurs d'onde d'émission sont dues au changement de l'environnement des ions luminescents manganèse en fonction de la température. Il a été démontré que la gamme de température de commutation peut être modulée par une variation de la composition de la matrice hôte. La seconde famille est celle des elpasolites de composition Rb_2KInF_6 dopé au cérium. Ces composés présentent des propriétés de photo-chromo-luminescence réversible par oxydo-réduction entre les ions cérium et indium. Sous irradiation UV, il est possible de créer des espèces (In^+) qui luminescent dans le rouge. Nous avons montré que le retour aux propriétés initiales peut avoir lieu sous irradiation UV à plus hautes longueurs d'onde ou par chauffage. La spécificité du phénomène associé à cette structure et cette composition particulière peut s'expliquer par des considérations structurales, la situation spatiale des ions cérium et indium permettant des échanges électroniques par recouvrement orbitalaire de ces deux ions.

Mots clés : Luminescence, Structure, Matériaux Sensibles, Spinelle, Elpasolite

Title: Spinel and Elpasolite type X-Chromo-luminescent materials: Structure-properties relationship

Abstract:

Research for luminescent materials sensitive to temperature or UV exposure variation are increasing. Here we manage to synthesized and characterized materials which show such properties.

First, spinel structure materials as $ZnAl_2O_4$ doped with manganese compounds exhibit irreversible thermo-chromo-luminescence properties. This material shows a variation of emission wavelength from red to green with a variation of the thermal history of the sample. These variations are due to a modification of the manganese environment in the structure with the temperature. It was demonstrated that the temperature range of the luminescence switch can be tuned by the modification of the matrix composition. Secondly, cerium-doped Rb_2KInF_6 compounds with elpasolite structure exhibit reversible photo-chromo-luminescence properties. Under UV irradiation, new luminescent species (In^+), created by redox reaction between Ce^{3+} and In^{3+} species, and which emits in the red range, can be produced. We demonstrate the reversibility of the phenomenon by UV irradiation or after a thermal treatment. The specificity of these properties with this structure and this composition can be explained by structural consideration: Ce^{3+} and In^{3+} positioning in the cell allowing electronic exchanges between these ions thanks to orbital overlap.

Keywords : Luminescence, Structure, Sensitive Materials, Spinel, Elpasolite

Unité de recherche

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) UPR : 9048
87 Avenue du Dr. Albert Schweitzer 33608 Pessac Cedex