



**HAL**  
open science

# Etude cristallographique et physico-chimique de matériaux phosphatés et fluorophosphatés à base de cadmium

Mohamed Aboussatar

► **To cite this version:**

Mohamed Aboussatar. Etude cristallographique et physico-chimique de matériaux phosphatés et fluorophosphatés à base de cadmium. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; Université de Sfax (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016CLF22785 . tel-01815971

**HAL Id: tel-01815971**

**<https://theses.hal.science/tel-01815971>**

Submitted on 14 Jun 2018

**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.

# UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE

## ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 899

### THÈSE en COTUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de

#### DOCTEUR D'UNIVERSITE

(*Spécialité* : Chimie, Science des Matériaux)

PAR

#### Mohamed ABOUSSATAR

(Master en Chimie Inorganique de l'Université de Sfax, Tunisie)

---

### Etude cristallographique et physico-chimique de matériaux phosphatés et fluorophosphatés à base de cadmium

---

Soutenue publiquement le 19 décembre 2016 devant la commission d'examen :

Mme Christelle GOUTAUDIER, Professeure à l'Université de Lyon : Présidente et Rapporteur.

Mr Mokhtar FERID, Professeur au CNRST, Tunisie : Rapporteur.

Mr Bechir BADRAOUI, Maître de Conférences à l'Université de Monastir, Tunisie : Examineur.

Mr Houcine NAILI, Professeur à l'Université de Sfax, Tunisie : Examineur.

Mme Geneviève CHADEYRON, Professeure à SIGMA Clermont : Co-directrice de thèse.

Mr Daniel ZAMBON, Professeur à l'Université Clermont Auvergne : Directeur de thèse.

Mme Aicha MBAREK, Maître Assistante à l'Université de Sfax, Tunisie : Invitée.

Mme Katia ARAUJO DA SILVA GUERIN, Maître de Conférences à l'Université Clermont Auvergne :  
Invitée.

Mr Daniel AVIGNANT : Professeur Emérite à l'Université Clermont Auvergne : Invité.



*A mes parents*



# Remerciements

L'écriture de remerciements est un exercice difficile où il existe des figures imposées et où la difficulté est bien souvent d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler convenu. Pourtant, à titre personnel, je suis particulièrement heureux d'avoir l'occasion ici d'exprimer ma gratitude vis-à-vis des personnes qui ont eu un rôle réel relatif à ma thèse. J'espère que les quelques mots que je m'appête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration franco-tunisienne entre le groupe Matériaux Luminescents de l'Equipe Matériaux Inorganiques de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF, Université Clermont Auvergne) et le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide de la Faculté des Sciences de Sfax, Tunisie.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame **Christelle GOUTAUDIER**, Professeure au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces de l'Université de Lyon et à Monsieur **Mokhtar FERID**, Professeur au Laboratoire de Matériaux de l'Institut National de Recherche Scientifique et Technique de Tunis d'avoir été les rapporteurs de ce travail.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **Bechir BADRAOUI**, Maître de Conférences à l'Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs de Monastir d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur **Daniel ZAMBON**, Professeur à l'Université Clermont Auvergne et Monsieur **Houcine NAILI**, Professeur à la Faculté de Sciences de Sfax d'avoir assuré la direction de ce travail. Je leur suis reconnaissant pour la confiance qu'ils m'ont portée et pour la disponibilité dont ils ont fait preuve tout au long de

ces trois années. En toute complémentarité, ils m'ont guidé et m'ont permis de m'enrichir de leurs connaissances et de leurs expériences.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame **Geneviève CHADEYRON**, Professeure à SIGMA Clermont et Madame **Aicha MBAREK**, Maître-Assistante à l'Université de Sfax pour avoir codirigé très judicieusement ce travail.

Je remercie vivement **Mme Malika EL-GHOZZI**, Maître de Conférences à l'université Clermont Auvergne, pour son aide pour la partie structurale et pour sa grande disponibilité, ainsi que pour les nombreuses discussions intéressantes que nous avons pu avoir.

J'ai grand plaisir à remercier Mme **Katia ARAUJO DA SILVA GUERIN**, Maître de Conférences à l'Université Clermont Auvergne, pour son aide pour la partie électrochimique et pour sa grande disponibilité.

Un grand merci également à **Daniel AVIGNANT** qui m'a fait bénéficier de ses compétences en cristallographie, et pour toutes les discussions que nous avons eues ensemble.

Je voudrais saisir cette occasion pour remercier toute ma famille pour la patience dont ils ont fait preuve durant toutes ces années et pour leur soutien permanent et leurs encouragements dans les phases difficiles tout au long de mes études.

Je souhaite également remercier mes très chers collègues de bureau en Tunisie et également en France pour leur coopération efficace.

Mes remerciements s'adressent également à mes amis, plus particulièrement à Amira, Abdelghani, Wahida, Ayoub, Maimonatou, Elodie, Sihem, Zouhair, Jérémy, Martial, Michael, Léa, Yasser et Anthony, pour leur soutien moral, leur amitié, l'ambiance familiale et leurs encouragements..... et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici mes plus vifs remerciements.

***Mohamed ABOUSSATAR***

## Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I Classification générale des fluorophosphates et phosphates fluorés cristallisés.....</b>	<b>19</b>
<b>Chapitre II Etude prospective de nouveaux fluorophosphates.....</b>	<b>29</b>
II. 1- Etude du système NaF-CdO-NaPO <sub>3</sub> .....	31
II. 2- Etude du système NaF-ZnO-NaPO <sub>3</sub> .....	32
II. 3- Etude du système LiF-CdO-NaPO <sub>3</sub> .....	34
<b>Chapitre III Etudes structurales, cristallographiques et physico-chimiques d'orthophosphates ABPO<sub>4</sub> (A = Li, Na, Ag, B = Cd).....</b>	<b>39</b>
III. 1- Rappel sur la cristallographie des composés ABXO <sub>4</sub> .....	41
III. 2- Etude du polymorphisme de l'orthophosphate NaCdPO <sub>4</sub> .....	45
III. 2. 1- La variété α-NaCdPO <sub>4</sub> .....	46
III. 2. 2- La variété β-NaCdPO <sub>4</sub> .....	47
III. 2. 3- La variété γ-NaCdPO <sub>4</sub> .....	52
III. 2. 4- Rôle du lithium dans la stabilisation de α-NaCdPO <sub>4</sub> .....	55
III. 3- Etude optique de l'orthophosphate β-NaCdPO <sub>4</sub> .....	57
III. 3. 1- Synthèse et caractérisation des phases dopées β-NaCdPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> ....	57
III. 3. 1.1- Synthèse par voie solide .....	59
III. 3. 1.2- Caractérisation des phases dopées β-NaCdPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	60
a) Diffraction des rayons X.....	60
b) Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)...	63
III. 3. 2- Propriétés optiques de β-NaCdPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	67
III. 3. 2.1- Luminescence des ions de terres rares .....	68
a) L'ion libre .....	69
b) L'ion dans son environnement chimique.....	70
III. 3. 2.2- Choix de l'ion Eu <sup>3+</sup> .....	73
III. 3. 2.3- Propriétés optiques des phosphates de terres rares .....	76

III. 3. 2.4- Etude optique des phases dopées $\beta$ -NaCdPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	77
a) Etude bibliographique des composés NaMPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	77
b) Emission de la fluorescence.....	78
c) Excitation de la fluorescence.....	87
d) Elaboration et étude optique du matériau $\alpha$ -NaCdPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> 89 en présence de LiF.....	
e) Discussion sur les propriétés optiques de $\beta$ -NaCdPO <sub>4</sub> :94 Eu <sup>3+</sup> .....	
 <i>III. 4- L'orthophosphate LiCdPO<sub>4</sub> .....</i>	 99
III. 4. 1- Synthèse et caractérisation de la matrice LiCdPO <sub>4</sub> et des phases dopées LiCdPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	99
III. 4. 1.1- Synthèse par voie solide .....	99
III. 4. 1.2- Caractérisation des phases dopées LiCdPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	100
a) Diffraction des rayons X.....	100
b) Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)...	102
III. 4. 2- Etude optique des phases dopées LiCdPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	105
III. 4. 2.1- Etude bibliographique des composés LiMPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	105
III. 4. 2.2- Emission de la fluorescence .....	106
III. 4.2.3- Discussion sur les propriétés optiques de LiCdPO <sub>4</sub> :111 Eu <sup>3+</sup> .....	
 <b><i>Chapitre IV Etudes structurales, cristallographiques et physico-chimiques du fluorophosphate Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F .....</i></b>	 <b>119</b>
IV. 1- Etude structurale du fluorophosphate Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F. ....	121
IV.1. 1- Détermination de la structure et affinement.....	121
IV. 1. 2- Description de la structure.....	125
 IV. 2- Etude par RMN haute résolution.....	128
IV. 3- Etude par spectroscopie vibrationnelle Raman et Infrarouge.....	131
IV. 3. 1- Enregistrement des spectres d'absorption IR et de diffusion Raman... 131	
IV. 3. 2- Interprétation des résultats et discussion.....	132
IV. 3. 3- Tentative d'attribution des modes de vibration.....	133
IV. 3. 4- Dénombrement des modes de vibrations de la phase cristallisée134 Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F.....	
 IV. 4- Etude cristallographique des fluorophosphates Na <sub>2</sub> MPO <sub>4</sub> F.....	137

<i>IV. 5- Etude cristallographique du système Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F- Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F</i> .....	143
<i>IV. 6- Etude électrochimique des compositions Na<sub>2</sub>Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F (0&lt;x&lt;1)</i> .....	146
IV. 6. 1- Protocole de test électrochimique .....	146
IV. 6. 2- le composé Na <sub>2</sub> MnPO <sub>4</sub> F (x = 1) .....	147
IV. 6. 3- Le composé Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F (x = 0) .....	148
IV. 6. 4- Etude électrochimique des compositions intermédiaires. ....	152
<i>IV. 7- Etude optique</i> .....	154
IV. 7. 1- Synthèse et caractérisation de la matrice Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F et des phases dopées Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F : Eu <sup>3+</sup> .....	154
IV. 7. 1.1- Synthèse par voie solide .....	154
IV. 7. 1.2- Caractérisation des phases dopées Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F : Eu <sup>3+</sup> .....	155
a) Diffraction des rayons X.....	155
b) Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)...	156
IV. 7. 2- Etude optique de Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F : Eu <sup>3+</sup> .....	157
IV. 7. 2.1- Emission de la fluorescence .....	157
IV. 7. 2.2- Discussion .....	161
<b><i>Chapitre V Etude du fluorophosphate Li<sub>0,12</sub>Na<sub>1,315</sub>Cd<sub>1,044</sub>PO<sub>3,933</sub>F<sub>0,667</sub></i></b> .....	165
<i>V. 1- Etude cristallographique</i> .....	167
V. 1. 1- Croissance cristalline .....	167
V. 1. 2- Enregistrement des intensités diffractées et réduction des données ...	167
V. 1. 3- Détermination de la structure .....	167
V. 1. 4- Description de la structure et discussion .....	174
<i>V. 2- Etude optique du composé Li<sub>0,12</sub>Na<sub>1,315</sub>Cd<sub>1,044</sub>PO<sub>3,933</sub>F<sub>0,667</sub> : Eu<sup>3+</sup></i> .....	182
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	189
<b><i>Annexes</i></b> .....	195
Annexe I.....	197
I. Réactifs.....	197
II. Identification et détermination structurale des échantillons.....	197
II.1. Diffraction des rayons X.....	197
II.1.1. Diffraction sur monocristal.....	198
II.1.2. Choix du monocristal.....	199
II.1.3. Diffraction sur poudre.....	200

II.2. Calcul de valences électrostatiques.....	204
III. Méthodes de caractérisations physico-chimiques.....	205
III.1. Spectroscopie infrarouge.....	205
III.2. Spectroscopie de diffusion Raman.....	206
III.3. Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence.....	208
III.3.1. Dispositif expérimental avec la lampe à xénon.....	208
III.3.2. Calcul des coordonnées trichromatiques dans les phosphates $\beta$ - NaCdPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	209
III.3.3. Mesure des rendements de fluorescence.....	211
III.4. Résonance Magnétique Nucléaire.....	212
III.5. Principe de base de fonctionnement d'une batterie rechargeable.....	213
III.5.1 Réalisation de cellules électrochimiques.....	213
III.5.2. Décharge galvanostatique.....	213
Annexe II.....	215
I. Check CIF $\beta$ -NaCdPO <sub>4</sub> .....	215
II. Check CIF Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F.....	216
Annexe III.....	
Paramètres de déplacement thermique anisotrope $Li_{0,12}Na_{1,315}Cd_{1,044}PO_{3,933}F_{0,667}$	218

# **Introduction générale**



## Introduction générale

Les diodes blanches (White Light Emitting Diodes ou WLED) constituent une nouvelle technologie d'éclairage et de visualisation présentant de nombreux avantages comme par exemple une économie d'énergie, une brillance élevée, une grande efficacité, une durée d'utilisation importante. Elles concurrencent des systèmes tels que les lampes fluocompactes et seront amenées à les supplanter d'autant plus que celles-ci utilisent le mercure comme source excitatrice.

La plupart des diodes blanches commerciales sont basées sur une combinaison de diode bleue (base GaN, longueur d'onde excitatrice 440-465 nm) associée à un luminophore jaune YAG : Ce<sup>3+</sup>. Cependant cette association conduit à un rendu des couleurs et une température de couleur insatisfaisante à cause d'une insuffisance d'émission dans le rouge. Plusieurs solutions sont possibles pour pallier à ce problème :

- Utiliser une diode excitatrice UV associée à un mélange de trois luminophores émettant dans les trois couleurs fondamentales bleu-vert-rouge, assurant une lumière blanche au final,
- Associer la diode UV à un luminophore unique judicieusement dopé de telle sorte qu'il émette à lui seul la lumière blanche désirée,
- Ajouter la composante rouge manquante à la diode commerciale GaN/YAG : Ce.

Dans ce dernier cas, l'intérêt de matériaux dopés en ions Eu<sup>3+</sup> est évident, cet ion étant bien connu pour son émission rouge liée à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  située vers 620 nm. Il est important d'avoir un rendu optimal de la couleur rouge, de sorte à ce que la lumière blanche soit à son tour obtenue avec les caractéristiques spectroscopiques (rendu des couleurs, température de couleur) optimales.

Comme dans le cas des écrans plasmas et des lampes sans mercure, une recherche intense s'est développée concernant les diodes blanches car il s'agit de trouver les matériaux pouvant convertir l'excitation bleue ou UV des diodes en luminescence intense.

Les matériaux optiquement actifs doivent donc présenter un certain nombre de propriétés structurales, physico-chimiques, mais aussi optiques, qui devront être adaptées aux

applications souhaitées en éclairage et visualisation. Il est ainsi important de bien choisir le couple matrice d'accueil/centres actifs, ces derniers étant généralement des ions de terres rares. L'optimisation du rendement lumineux de ces composés est ensuite nécessaire et passe par la maîtrise des protocoles de synthèse, notamment au niveau des traitements thermiques. L'étude entreprise au cours de ce travail découle donc des préoccupations évoquées ci-dessus.

Des travaux antérieurs [1-4] ont montré que les matrices phosphatées, lorsqu'elles sont dopées par des ions de terres rares, répondent favorablement aux conditions requises pour être employées en éclairage et visualisation. Elles sont en effet bien connues pour leurs excellentes stabilités chimiques et thermiques ainsi que pour la richesse des formulations et la grande variété des structures qui leurs sont associées. Les phosphates possèdent généralement une large bande interdite permettant l'existence de bandes d'excitation de l'activateur dans l'ultraviolet en dessous de 250 nm (par exemple la bande de transfert de charge  $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$  située dans l'UV court), ce qui est favorable pour une utilisation en tant que luminophores pour dispositifs à plasma. Les matrices phosphatées ont également trouvé des applications dans les lampes fluorescentes (par exemple  $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}, \text{Tb}$  comme composante verte [5]). La littérature est par ailleurs de plus en plus abondante en ce qui concerne les phosphates utilisables dans les dispositifs LED, notamment des matériaux dopés en ions  $\text{Eu}^{2+}$  [6].

La recherche sur les matériaux à base de cadmium est principalement axée sur les boîtes quantiques (« quantum dots ») de formulation CdS ou CdSe, dont les propriétés optiques sont très étudiées. La couleur émise par ces composés est étroitement corrélée à la taille des nanoparticules. Ces matériaux trouvent de nombreuses applications à l'heure actuelle dans certains écrans plats, déjà commercialisés par de grands constructeurs de télévisions, qui bénéficient de l'apport de quantum dots en rétro-éclairage et qui viennent améliorer la qualité d'image apportées par les LED rétro-éclairantes, notamment au niveau du rouge et du vert. Ainsi, en les combinant avec la source principale constituée par les cristaux liquides, ces nouveaux téléviseurs sont capables d'exprimer un éventail impressionnant de nuances de couleurs, pour apporter plus de précision et plus de réalisme aux images.

Des travaux sur des matériaux à base de cadmium dopés en ions  $\text{Eu}^{3+}$  en vue d'une utilisation comme luminophores rouges sont également reportés dans la littérature, et concernent principalement des molybdates, des tungstates ou des silicates [7-11].

Afin de répondre aux problématiques ci-dessus évoquées, notamment la recherche de nouvelles potentialités pour des matériaux incorporant simultanément des groupements phosphatés et fluorés, nos travaux ont été principalement orientés vers l'étude de phosphates et fluorophosphates à base de sodium et de cadmium de formulation  $\text{NaCdPO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  dopés en ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Ces travaux ont révélé des propriétés intéressantes pour ces matériaux.

Nous exposons dans les deux premiers chapitres de ce mémoire une classification générale des fluorophosphates et des phosphates fluorés, ainsi qu'une étude prospective des systèmes ternaires  $\text{NaF-CdO-NaPO}_3$ ,  $\text{NaF-ZnO-NaPO}_3$  et  $\text{LiF-CdO-NaPO}_3$ .

Les propriétés optiques étant étroitement corrélées aux propriétés structurales des matrices, nous présentons, dans le troisième chapitre, une étude cristallographique sur poudre des divers polymorphes de l'orthophosphate  $\text{NaCdPO}_4$ . L'étude optique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  introduit dans ces matrices comme ion générateur de fluorescence dans le rouge, mais aussi comme sonde structurale locale à même d'appréhender le solide au niveau de la symétrie ponctuelle, permettra de révéler les corrélations entre propriétés spectroscopiques et cristallographiques. Nous exposerons le rôle du lithium dans certaines transformations structurales, ainsi qu'une brève étude des propriétés optiques de l'orthophosphate  $\text{LiCdPO}_4$  :  $\text{Eu}^{3+}$ , afin d'établir un parallèle avec celles des orthophosphates de formulation  $\text{NaCdPO}_4$ .

Le quatrième chapitre présente une étude structurale et physico-chimique approfondis du nouveau fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . Une étude cristallochimique et électrochimique du système  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F} - \text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ , ainsi que l'étude optique des matériaux dopés  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F} : \text{Eu}^{3+}$  viennent compléter ce chapitre.

Le cinquième chapitre est dédié à l'étude structurale sur monocristal du fluorophosphate inédit de formule " $\text{Li}_4\text{Na}_{42}\text{Cd}_{30}\text{P}_{30}\text{O}_{117}\text{F}$ ", mis en évidence suite à l'introduction de lithium dans la matrice  $\text{NaCdPO}_4$ . Une brève étude optique de la luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans ce fluorophosphate est présentée dans ce chapitre.

Les chapitres II, III, IV et V reportent les conditions expérimentales de synthèse des divers matériaux et composés dopés ainsi que des caractérisations physico-chimiques par RMN haute résolution dans le solide et spectroscopies vibrationnelles IR et Raman.

L'éventail des techniques instrumentales utilisées tout au long de ce travail est décrit brièvement en partie annexe où figurent également des informations supplémentaires concernant les caractérisations structurales.

### Références de l'introduction générale

- [1] R. P. Rao, D. J. Devine, *J. Lumin.*, 87-89 (2000) 1260-1263.
- [2] J. L. Yuan, H. Zhang, J. T. Zhao, H. H. Chen, X. X. Yang, G. B. Zhang, *Opt. Mater.*, 30 (2008) 1369-1374.
- [3] M. Kloss, B. Finke, L. Schwarz, D. Haberland, *J. Lumin.*, 72-74 (1997) 684-686.
- [4] J. Legendziewicz, M. Guzik, J. Cybin'ska, *Opt. Mater.*, 31 (2009) 567-574.
- [5] M. Yu, J. Lin, J. Fu, *J. Mater. Chem.*, 13(6) (2003) 1413.
- [6] H. L. Ngee, T. Hatsumori, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, *Physics Procedia.*, 2(2) (2009) 171-183.
- [7] M. J. You, J. Y. Xu, Z. J. Zhang, Y. Zhou, *Ceram. Inter.*, 41 (2015) 7698 – 7703.
- [8] J. T. Lin, Z. Zeng, Q. M. Wang, *Inorg. Chim. Acta.*, 408 (2013) 59-63.
- [9] W. S. Wang, L. Zhen, C. Y. Xu, W. Z. Shao, Z. L. Chen, *J. Alloys Compds.*, 529 (2012) 17 – 20.
- [10] X. F. Qu, L. X. Cao, W. Liu, G. Su, *J. Alloys Compds.*, 533 (2012) 83 – 87.
- [11] M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, J. Legendziewicz, G. Boulon, *J. Mater. Chem., C*, 3 (2015) 4057 – 4069.



## Chapitre I

### Classification générale des fluorophosphates et phosphates fluorés cristallisés



Bien que le terme fluorophosphate n'englobe, stricto sensu, que les espèces chimiques dans lesquelles le fluor entre dans la coordinence du phosphore, tout au long de ce manuscrit nous utiliserons le terme générique "fluorophosphate" pour désigner de manière beaucoup plus générale des composés contenant simultanément les 3 éléments P, O et F, ce dernier pouvant être en association avec des cations inorganiques, organiques ou hybrides. Les combinaisons cationiques des très nombreux composés répondant à cette définition sont extrêmement variées puisqu'elles peuvent inclure, le cas échéant, ces différents types de cations simultanément. Dans le cas où les cations inorganiques correspondent à des éléments de transition, ces combinaisons peuvent aussi conduire à des composés à valences mixtes. La situation est tout aussi complexe en ce qui concerne le réseau anionique où les éléments O et F peuvent coexister (fluorophosphates) ou non (phosphates fluorés) dans l'environnement du phosphore. S'ajoute à cela la possibilité, pour les groupements  $PX_n$  ( $X = O$  et/ou  $F$ ), de se condenser. La panoplie des combinaisons chimiques s'élargit encore si l'on introduit dans le réseau anionique la possibilité de rencontrer des anions mixtes tels que les arsénates, les vanadates, les silicates, les sulfates, etc., en association avec le réseau phosphoré. Un classement rationnel des fluorophosphates semble donc absolument inextricable si l'on combine toutes les possibilités existantes à la fois dans les réseaux cationiques et anioniques.

En préambule à notre travail exploratoire, nous avons tenté de proposer une classification de ces différents composés sur la base de leur réseau anionique en excluant les réseaux à anions mixtes faisant intervenir des espèces non phosphorées. Nous avons ainsi pu distinguer les familles suivantes en donnant, pour les plus riches, seulement quelques exemples :

- Les fluoro-orthophosphates de classe I (phosphates fluorés) qui ne contiennent que des groupements  $(PO_4)^{3-}$  isolés et pour lesquels le fluor entre seulement dans la coordinence des cations. Cette famille englobe de nombreux représentants et le tableau I.1 en donne quelques exemples.

- Les fluoro-orthophosphates de classe II (fluorophosphates) qui ne renferment que des groupements  $(PX_4)^{n-}$  ( $X = O, F$ ) tétraédriques isolés dans lesquels le fluor a partiellement substitué l'oxygène. A ce jour des entités  $(PO_3F)^{2-}$  et  $(PO_2F_2)^-$  ont été mises en évidence. Le Tableau I.2 en répertorie quelques exemples. Quelques composés contiennent ces entités en association avec des groupements  $(PO_4)$  dans un réseau anionique mixte.

Tableau I.1 : Fluoro-orthophosphates de classe I (phosphates fluorés)

Formules	Entités fluorées	références
$\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ , (M = Ni, Co, Fe)	$\text{MO}_4\text{F}_2$ $\text{LiO}_4\text{F}_2$ $\text{LiO}_4\text{F}$	[1-3]
$\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M = Ca, Mn, Ni, Co)	$\text{MO}_4\text{F}_2$	[4-7]
$\text{LiNaCo}(\text{PO}_4)\text{F}$	$\text{CoO}_4\text{F}_2$	[8]
$\text{Na}_5\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_4\text{F}$	$\text{CaO}_7\text{F}$ $\text{NaO}_8\text{F}_2$	[9]
$(\text{NH}_4)_3[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2\text{F}]$	$\text{ZrO}_5\text{F}$	[10]
$(\text{NH}_4)_4[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2]$	$\text{ZrO}_4\text{F}_2$	[10]
$(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{PO}_4)\text{F}$	$\text{FeO}_4\text{F}_2$	[11]
$(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{F}_9$	$\text{FeO}_2\text{F}_4$	[12]
$[\text{N}_4\text{C}_{24}\text{H}_{60}]\text{Ga}_4(\text{PO}_4)_4$	$\text{GaO}_4\text{F}_2$	[13]
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	$\text{VO}_4\text{F}_2$ $\text{NaO}_4\text{F}_3$	[14]
$\text{M}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ (M = Mn, Cd, Cu)	$\text{MO}_4\text{F}_2$	[15-17]
$\text{Ba}_6\text{La}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{LaO}_6\text{F}_2$	[18]
$\text{Ba}_4\text{Nd}_3\text{Na}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{NdO}_6\text{F}_2$	[18]
$\text{Ca}_{0,1667}\text{Na}_{3,6667}\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\text{F}$	$\text{FeO}_5\text{F}$	[19]
$\text{BaMn}(\text{PO}_4)\text{F}_2$	$\text{MnO}_4\text{F}_2$ $\text{MnO}_2\text{F}_4$ $\text{BaO}_7\text{F}_3$	[20]

Tableau I.2 : Fluoro-orthophosphates de classe II (fluorophosphates)

Formules	Entités fluorées	références
$\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$	$(\text{KO}_7\text{F})$ $(\text{PO}_3\text{F})$	[21]
$\text{KPO}_2\text{F}_2$	$(\text{KO}_5\text{F}_3)$ $(\text{PO}_2\text{F}_2)$	[22]
$\text{Na}_2\text{MnF}_2(\text{PO}_3\text{F}_{0,5}\text{O}_{0,5})_2$	$(\text{MnO}_4\text{F}_2)$ $(\text{NaO}_4\text{F}_3)$ $(\text{PO}_3\text{F})$	[23]
$\text{NH}_4\text{Mn}^{\text{III}}(\text{PO}_3\text{F})\text{F}_2$	$(\text{MnO}_2\text{F}_4)$ $\text{MnO}_4\text{F}_2$ $(\text{PO}_3\text{F})$	[23]
$\text{NH}_4\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_3\text{F})\text{F}_2$	$(\text{FeO}_4\text{F}_2)$ $(\text{PO}_3\text{F})$	[24]
$\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{F}_3(\text{PO}_3\text{F})(\text{PO}_2\text{F}_2)$	$(\text{FeO}_4\text{F}_2)$ $(\text{PO}_3\text{F})$ $(\text{PO}_2\text{F}_2)$	[24]
$\text{NH}_4\text{Ag}_3(\text{PO}_3\text{F})_2$	$(\text{PO}_3\text{F})$	[25]
$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_3\text{F})_2$	$(\text{PO}_3\text{F})$	[26]
$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}_3(\text{PO}_3\text{F})_4$	$(\text{PO}_3\text{F})$	[12]
$\text{RbCu}_3(\text{PO}_2\text{F}_2)(\text{PO}_3\text{F})_2\text{F}_2$	$(\text{CuO}_2\text{F}_4)$ $(\text{CuO}_3\text{F}_3)$ $(\text{PO}_2\text{F}_2)$	[12]
$\text{Rb}_3\text{Mn}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{F})_2\text{F}_5$	$(\text{MnO}_4\text{F}_2)$ $(\text{MnO}_3\text{F}_3)$ $(\text{PO}_3\text{F})$	[23]
$\text{Mn}(\text{PO}_3\text{F})(\text{H}_2\text{O})_2$	$(\text{PO}_3\text{F})$	[27]

- Les fluoro-pyrophosphates (ou fluoro-diphosphates) de classe I (phosphates fluorés) dans lesquels les ions diphosphates  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$  sont isolés, les ions  $\text{F}^-$  entrant seulement dans la coordinence des cations associés. Le tableau I.3 rassemble les exemples connus à présent.

Tableau I.3 : Fluoro-pyrophosphates (ou fluoro-diphosphates) de classe I (phosphates fluorés)

Formules	Entités fluorées	références
$K_2Mn_2(P_2O_7)F_2$	$(MnO_4F_2)$ $(KO_6F_2)$	[28]
$K_2Fe_2(P_2O_7)F_2$	$(FeO_4F_2)$ $(KO_6F_2)$	[29]
$Na_2Ca_2(P_2O_7)F_2$	$(Ca/NaO_3F_3)$ $(Ca/NaO_5F)$ $(Ca/NaO_6F)$ $(Ca/NaO_2F_3)$	[30]
$Na_4Mn_2(P_2O_7)F_6$	$(MnO_2F_4)$ $(MnO_4F_2)$ $(NaO_2F_4)$ $(NaF_6)$	[12]
$Ga(P_2O_7)F$ , DAP, $3H_2O$ DAP = 1,3 diaminopropane	$(GaO_4F_2)$	[31]
$Ga(P_2O_7)F$ , DAP, $H_2O$ DAP = 1,3 diaminopropane	$(GaO_4F_2)$	[31]
$Ga(P_2O_7)F$ , PPDA, $H_2O$ PPD = propyldiammonium	$(GaO_4F_2)$	[32]
$Ga(P_2O_7)F$ , PPDA, $3H_2O$ PPD = propyldiammonium	$(GaO_4F_2)$	[32]

- Les fluoro-pyrophosphates (ou fluoro-diphosphates) de classe II (fluorophosphates) dans lesquels les oxygènes des ions diphosphates ont été partiellement substitués par le fluor. Cette famille ne compte que très peu de représentants. La première mise en évidence et caractérisation structurale de l'anion condensé  $(P_2O_5F_2)^{2-}$  fut l'œuvre de J. Durand *et al.* [33]. Le deuxième représentant connu de ce type est le composé  $(NH_4)Co(II)_3F_2(P_2O_6F)_2$  [12]. L'examen attentif des résultats cristallographiques (ICSD 261591) montre plutôt l'existence de l'anion  $(P_2O_5F_2)^{2-}$  qui résulte de la condensation d'un tétraèdre  $PO_4$  avec un tétraèdre  $PO_2F_2$  via un atome d'oxygène pontant. Cet anion a été décrit de manière erronée comme étant  $(P_2O_6F)^{3-}$  dans la publication citée ci-dessus et le composé se formule plus vraisemblablement  $(NH_4)_2Co(II)_3O_2(P_2O_5F)_2$ . Le fluor entre aussi dans la coordinence de l'un des atomes de cobalt cristallographiquement indépendants.

- Les fluoro-ortho/pyro-phosphates de classe I contenant des anions mixtes  $(PO_4)^{3-}$  et  $(P_2O_7)^{4-}$  isolés et dans lesquels le fluor se trouve dans la coordinence des cations exclusivement. Aucun composé n'a été répertorié à ce jour.

- Les fluoro-polyphosphates : Quelques exemples de ces composés existent dans la littérature [34]. La figure I.1 illustre schématiquement quelques-uns d'entre eux. Sur ces exemples nous voyons que le fluor est localisé dans les tétraèdres de bout de chaîne.

- A ce jour nous n'avons pas recensé de fluorophosphate dans les familles des phosphates condensés du type cyclophosphate ou ultraphosphate.

- Quelques familles de fluoro-phosphates contiennent des ions mono hydrogéno-phosphates et/ou di hydrogéno-phosphates. Le tableau I.4 en montre quelques exemples.

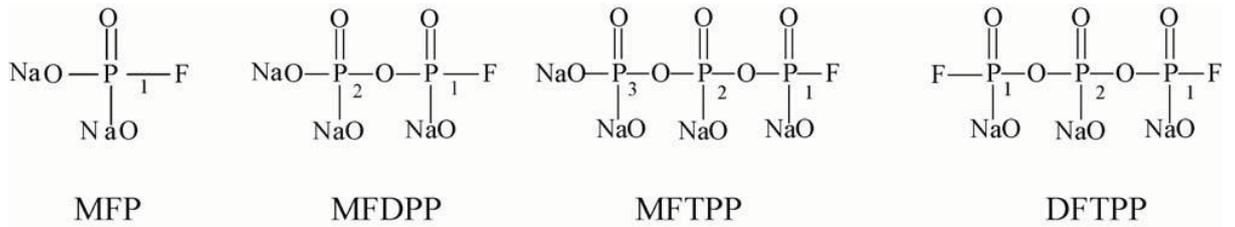


Figure I.1 : MFP : monofluoro-phosphate, MFDPP : monofluoro-dipolyphosphate, MFTPP : monofluoro-tripolyphosphate, DFTPP : difluoro-tripolyphosphate.

Un exemple de fluorophosphate très particulier a été mis en évidence lors de l'étude de la solution solide  $\text{Y}(\text{P}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{4-4x}\text{F}_{4x})$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) de structure dérivée de la scheelite qui se forme entre le fluorure  $\text{LiYF}_4$  de structure scheelite et l'orthophosphate  $\text{YPO}_4$  de structure zircon [43]. Ces combinaisons apparaissent en raison de l'interconversion qui se produit entre les structures scheelite et zircon, le passage scheelite  $\rightarrow$  zircon se produisant sous l'effet de la température, la transformation inverse pouvant être induite par les effets de la pression [44].

Tableau I.4 Fluoro-phosphates contenant des ions hydrogéno-phosphates (phosphates fluorés)

Formules	Entités fluorées	références
$[\text{enH}_2]_{0,5}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)\text{F}], \text{H}_2\text{O}$ en = éthylène diamine	$\text{ZrOF}_5$	[35]
$\text{Rb}_2\text{Ga}_9(\text{PO}_4)_8(\text{HPO}_4)\text{F}_7 (\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NH}_2)_2)_2$ $(\text{H}_2\text{O})_{4,5}$	$\text{GaO}_4\text{F}$ $\text{GaO}_4\text{F}_2$ $\text{GaO}_3\text{F}_3$	[36]
$\text{Ga}_4[(\text{NH}_3)(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)]_2(\text{HPO}_4)_2 (\text{PO}_4)_3$ $(\text{OH})_2 \text{F} (\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{GaO}_5\text{F}$	[37]
$[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Fe}_4(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_4\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{FeO}_4\text{FOH}_2$ $\text{FeO}_4\text{F}_2$	[38]
$[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_3][\text{Fe}^{\text{III}}_{3-x}\text{Fe}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2]_2$	$\text{FeO}_4\text{F}_2$	[39]
$[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12}]_2[\text{In}_3(\text{HPO}_4)_5(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{F}_2]$	$\text{InO}_4\text{F}_2$ $\text{InO}_5\text{F}$	[40]
$(\text{pipzH}_2)[\text{MnF}_2(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{PO}_4)$	$\text{MnO}_4\text{F}_2$	[41]
$[\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14}][\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2], 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeO}_4\text{F}_2$	[42]

Dans ces matériaux le lithium substitue le phosphore et la diminution des charges cationiques qui en résulte est compensée par le remplacement de l'oxygène par du fluor dans le réseau anionique. La diffraction neutronique et la RMN sur les noyaux  $^7\text{Li}$  et  $^{31}\text{P}$  ont permis d'établir que le lithium se trouve en distribution statistique avec le phosphore sur un même site, de même que l'oxygène et le fluor dans le réseau anionique. Cette description moyenne de la structure n'exclue peut-être pas que les tétraèdres  $(\text{PO}_4)^{3-}$  et  $(\text{LiF}_4)^-$  puissent conserver leur identité tout en étant fortement désordonnés.

### Références du chapitre I

- [1] M. Dutreilh, C. Chevalier, M. El-Ghozzi, D. Avignant, J.M. Montel, *J. Solid State Chem.*, 142, 1 (1999) 1-5.
- [2] J. Hadermann, A.M. Abakumov, S. Turner, Z. Hafideddine, N.R. Khasanova, E.V. Antipov, G. van Tendeloo, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 540-3545.
- [3] D. Chen, G.Q. Shao, B. Li, G.G. Zhao, J.H. Li. Liu, Z.S. Gao, H.F. Zhang, *Electrochimi. Acta*, 147 (2014) 663-668.
- [4] M.S. Avdontceva, M.G. Krzhizhanovskaya, S.V. Krivovichev, V.N. Yakovenchuk, *Phy. Chem. Miner.*, 42, 8 (2015) 671-676.
- [5] O.V. Yakubovich, O.V. Karimova, O.K. Mel'nikov, *Acta Crystallogr., Section C: Crystal Structure Communications*, 53 (1997) 395-397.
- [6] H. Ben Yahia, M. Shikano, S. Koike, K. Tatsumi, H. Kobayashi, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 5838-5839.
- [7] F. Sanz, C. Parada, C. Ruiz Valero, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 208-211.
- [8] H. Ben Yahia, M. Shikano, S. Koike, K. Tatsumi, H. Kobayashi, H. Kawaji, M. Adeev, W. Müller, C.D. Ling, Liu Jia, W. Myung-Hwan, *Inorg. Chem.*, 51, 16 (2012) 8729-8738.
- [9] M. Sebais, G.I. Dorokhova, E.A. Pobedimskaya, A.P. Khomyakov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 278 (1984) 353-357.
- [10] L. Liu, Y. Li, H. Wei, M. Dong, J.G. Wang, A.M.Z. Slawin, J.P. Li, J.X. Dong, R.E. Morris, *Angew. Chem.*, 48 (12) (2009) 2206-2209.
- [11] T. Loiseau, Y. Calage, P. Lacorre, G. Ferey, *J. Solid State Chem.*, 111 (1994) 390-396.
- [12] J.A. Armstrong, E.R. Williams, M.T. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 8252-8263.
- [13] C. Sassoey, T. Loiseau, G. Ferey, *J. Fluorine Chem.*, 107 (2001) 187-192.

- [14] J.M. le Meins, M.P. Crosnier-Lopez, A. Hemon-Ribaud, G. Courbion, *J. Solid State Chem.*, 148 (1999) 260-277.
- [15] J.R. Rea, E. Kostiner, *Acta Crystallogr.*, B28 (1972) 2525-2529.
- [16] E. Kostiner, J.R. Rea, *Acta Crystallogr.*, B30 (1974) 2901-2903.
- [17] J.R. Rea, E. Kostiner, *Acta Crystallogr.*, B32 (1976) 2525-2529.
- [18] M. Mathew, I. Mayer, B. Dickens, L.W. Schroeder, *J. Solid State Chem.*, 28 (1979) 79-95.
- [19] D.M. Poojary, A. Clearfield, S.E. Sigaryov, V.A. Timofeeva, *Solid State Ionics*, 74 (1994) 279-283.
- [20] Da-Ting Pei, Wei Sun, Ya-Xi Huang, Zhi-Mei Sun, Yuanming Pan, Jin-Xiao Mi, *J. Solid State Chem.*, 234 (2016) 29-35.
- [21] J. Payen, J. Durand, L. Cot, J.L. Galigne, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 886-889.
- [22] R.W. Harrison, R.C. Thompson, J. Trotter, *Chem. Soc. A*, (1966) 1775-1780.
- [23] J.A. Armstrong, E.R. Williams, M.T. Weller, *Dalton Trans.*, 42 (6) (2013) 2302-2308.
- [24] A. Keates, J.A. Armstrong, M.T. Weller, *Dalton Trans.*, 42 (30) (2013) 10715-10724.
- [25] M. Weil, *Acta Crystallogr.*, Section C: *Cryst. Struct. Commun.*, 63(5) (2007) i31-i33.
- [26] M. Berraho, A. Vegas, M. Martinez-Ripoll, M. Rafiq, *Acta Crystallogr.*, Section C: *Cryst. Struct. Commun.*, 50 (1994) 666-668.
- [27] M. Weil, E.J. Baran, R.K. Kremer, E. Libowitzky, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 641, 2 (2015) 184-191.
- [28] O.V. Yakubovich, O.K. Mel'nikov, *Kristallografiya*, 36 (1991) 334-341, *Soviet Physics, Crystallography*, 36 (1991) 174- 178.

- [29] O.V. Yakubovich, O.A. Evdokimova, O.K. Mel'nikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 282 (1985) 625-630.
- [30] A. Piotrowski, V. Kahlenberg, R.X. Fischer, *Am. Mineral.*, 85 (2000) 1534-1539.
- [31] F. Millange, R.I. Walton, N. Guillou, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Ferey, *Chem. Commun.*, 8 (2002) 826-827.
- [32] F. Millange, R.I. Walton, N. Guillou, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Ferey, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4448-4459.
- [33] J. Durand, H. Falius, J.L. Galigne, L. Cot, *J. Solid State Chem.*, 24 (1978) 345-349.
- [34] X. Zhao, L. Zhu, J. Huang, X. Xu, Y. Pan, *J. Fluorine Chem.*, 126 (2005) 883-887.
- [35] E. Kemnitz, M. Wloka, S. Trojanov, A. Stieve, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35, 22 (1996) 2677-2678.
- [36] L. Beitone, J. Marrot, T. Loiseau, G. Ferey, M. Henry, C. Huguenard, A. Gansmuller, F. Taulelle, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 1912-1922.
- [37] R.I. Walton, F. Millange, T. Loiseau, D. O'Hare, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 4552-4555.
- [38] M. Cavellec, D. Riou, J.M. Grenèche, G. Ferey, *Microporous Mater.*, 8 (1997) 103-112.
- [39] S. Mandal, S. Natarajan, J.M. Grenèche, M. Riou-Cavellec, G. Ferey. *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3751-3757.
- [40] J. Li, L. Li, J. Yu, R. Xu, *Inorg. Chem. Commun.*, 9 (6) (2006) 624-627.
- [41] R. Stief, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 10 (2004) 1459-1461.
- [42] S. Mahesh, M.A. Green, S. Natarajan, *J. Solid State Chem.*, 165, 2 (2002) 334-344.
- [43] D. Zambon, M. El-Ghozzi, D. Avignant, N. Ben Said, I. Mansouri, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 88(10) (1991) 1963-1968.

[44] O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary structural Families*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.

## Chapitre II

### Etude prospective de nouveaux fluorophosphates



Dans le cadre d'une recherche systématique de nouveaux matériaux nous avons exploré par diffraction X sur poudre trois systèmes ternaires, en l'occurrence les systèmes NaF-CdO-NaPO<sub>3</sub>, NaF-ZnO-NaPO<sub>3</sub> et LiF-CdO-NaPO<sub>3</sub>. Les synthèses ont été réalisées par voie solide, à différentes températures, à partir des réactifs Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CdCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaF, LiF, ZnO selon le protocole expérimental suivant : Les mélanges stœchiométriques des réactifs sont intimement broyés puis préchauffés à des températures comprises entre 300 et 500°C pendant 36 heures à l'air libre pour accéder à la décomposition des carbonates et du dihydrogène phosphate d'ammonium puis rebroyés et introduits dans des tubes métalliques pour l'étape réactionnelle finale. Les températures des réactions ont été optimisées en fonction de la composition des mélanges réactionnels.

Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus dans chacun de ces systèmes.

## **II. 1. Le système NaF-CdO-NaPO<sub>3</sub>**

Afin de procéder à l'identification des phases dans le système ternaire NaF-CdO-NaPO<sub>3</sub> (Fig. II.1) nous avons tout d'abord réalisé une étude de chacun des systèmes binaires qui le délimitent. Dans le système NaF-NaPO<sub>3</sub> nous avons identifié un seul composé de formule Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F. Celui-ci avait déjà été signalé dans la littérature et avait fait l'objet d'une étude structurale par diffraction X sur monocristal [1]. L'investigation du système NaPO<sub>3</sub>-CdO nous a permis de confirmer l'existence et le polymorphisme du composé NaCdPO<sub>4</sub> mentionné depuis 40 ans environ par G.Engel [2]. La température de transition entre la phase basse température  $\alpha$ -NaCdPO<sub>4</sub> et la phase haute température  $\beta$ - NaCdPO<sub>4</sub>, se situe aux environs de 570°C d'après cet auteur. La forme basse température est en fait une forme métastable et ne peut être obtenue que par des méthodes de synthèse à basse température. En procédant par synthèse à l'état solide nous n'avons jamais pu obtenir cette variété polymorphique. Ce composé polymorphique est l'unique composé défini mis en évidence dans ce système NaPO<sub>3</sub>-CdO dans nos conditions expérimentales. Aucune phase n'a été identifiée, dans nos conditions opératoires, dans le système NaF-CdO. A partir de ces résultats préliminaires nous avons pu conduire l'analyse des phases du système présentée dans le tableau II-1. Celle-ci a révélé l'existence d'un composé inédit pour une composition équimolaire NaF/CdO/NaPO<sub>3</sub>. Ce composé de formule Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F a, par la suite, fait l'objet d'une étude structurale et physico-chimique approfondie qui sera présentée au chapitre IV.

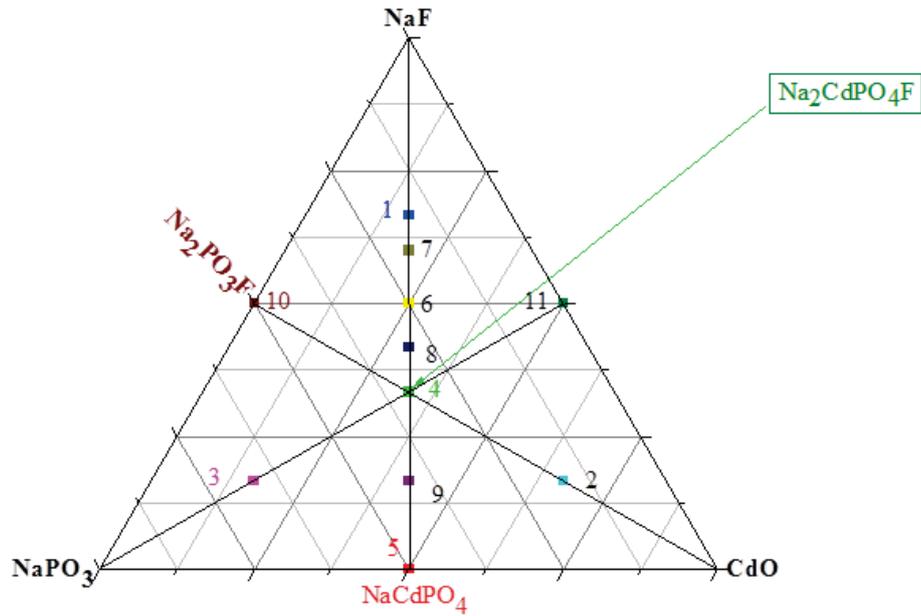


Figure II.1: Etude des relations de phases dans le système NaF-CdO-NaPO<sub>3</sub>.

Tableau II.1: Analyse radiocristallographique des phases du système NaF-CdO-NaPO<sub>3</sub>.

Echantillons	Compositions molaires (%) CdO /NaF/ NaPO <sub>3</sub>	Analyse de phases à 520°C	Analyse de phases à 800°C
1	16,67 – 66,67 – 16,67	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + NaF	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + NaF + CdO
2	66,67 – 16,67 – 16,67	CdO + Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + CdO
3	16,67 – 16,67 – 66,67	NaPO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + NaPO <sub>3</sub> +β-NaCdPO <sub>4</sub>
4	33,33 – 33,33 – 33,33	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + CdO
5	50 – 0 – 50	β-NaCdPO <sub>4</sub>	β-NaCdPO <sub>4</sub>
6	25 – 50 – 25	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + NaF	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + NaF + CdO
7	20 – 60 – 20	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + NaF	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + NaF + CdO
8	29,17 – 41,67 – 29,17	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + NaF	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + NaF + CdO
9	41,67 – 16,67 – 41,67	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + β-NaCdPO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F + β-NaCdPO <sub>4</sub>
10	0 – 50 – 50	Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F	NaPO <sub>3</sub> + NaF
11	50 – 50 - 0	NaF + CdO	NaF + CdO

## II. 2. Le système NaF-ZnO-NaPO<sub>3</sub>

La figure II.2 présente les résultats obtenus lors de l'étude du système NaF-ZnO-NaPO<sub>3</sub>. Aucune phase n'a été mise en évidence dans le système binaire NaF-ZnO, à l'image des résultats précédents relatifs au système NaF-CdO.

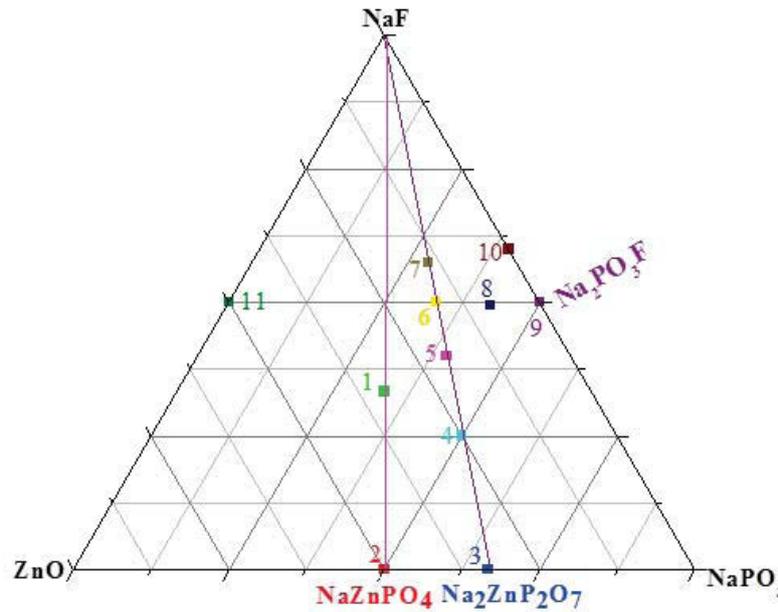

 Figure II.2: Etude des relations de phases dans le système NaF-ZnO-NaPO<sub>3</sub>.

 Tableau II.2: Analyse radiocristallographique des phases du système NaF-ZnO-NaPO<sub>3</sub>.

Echantillons	Compositions molaires % NaPO <sub>3</sub> /ZnO/NaF	Analyse de phases à 600°C	Analyse de phases à 800°C
1	33,33 – 33,33 – 33,33	NaZnPO <sub>4</sub> + NaF	NaZnPO <sub>4</sub> + NaF + ZnO
2	50 – 50 - 0	NaZnPO <sub>4</sub>	NaZnPO <sub>4</sub>
3	66,67 – 33,33 – 0	Na <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
4	50 – 50 – 25	Na <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + NaF	Na <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + NaF
5	40 – 20 – 40	Na <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + NaF	X + Na <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
6	33,33 – 16,67 – 50	Na <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + NaF	X
7	28,33 – 14,17 – 57,5	Na <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + NaF	X + NaF
8	42,67 – 8,33 – 50	Na <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + NaF	X
9	50 – 0 – 50	Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F	Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
10	40 – 0 – 60	Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F + NaF	Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> F + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
11	0 – 50 - 50	NaF + ZnO	NaF + ZnO

Deux composés déjà connus, Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et NaZnPO<sub>4</sub> ont été identifiés lors de l'étude du système ZnO-NaPO<sub>3</sub>. Le premier a fait l'objet de plusieurs études structurales [3-6] dont il ressort qu'il existe plusieurs descriptions de la structure, l'une présentant une structure modulée [4], l'autre ayant été déterminée à partir d'un cristal maclé [4]. Dans nos conditions expérimentales, nous avons obtenu le composé Na<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans sa forme P4<sub>2/n</sub>, (ICSD 91135). Le deuxième, NaZnPO<sub>4</sub>, signalé par G. Engel [2], est aussi un composé polymorphique présentant au moins trois variétés distinctes. Tout d'abord, en 1976, G. Engel

avait identifié pour cet orthophosphate une forme basse température notée  $\alpha$ -  $\text{NaZnPO}_4$  et cristallisant dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Cet auteur mentionnait également que cette forme  $\alpha$ -  $\text{NaZnPO}_4$  se transformait de manière réversible en une forme haute température  $\beta$ -  $\text{NaZnPO}_4$  de symétrie hexagonale avec le groupe d'espace  $P6_3$ , la transition se situant à  $675^\circ\text{C}$  environ. Par la suite, l'existence de cette variété  $\alpha$  fut confirmée par L. Elammari *et al.* qui en déterminèrent la structure cristalline [7]. Puis Harrison *et al.* [8] identifièrent une nouvelle variété polymorphique de type zeolite ABW, cristallisant aussi avec le groupe spatial  $P2_1/n$  et stable jusqu'à  $730^\circ\text{C}$ . Dans nos conditions expérimentales, nous avons obtenu le composé  $\text{NaZnPO}_4$  dans sa variété  $\alpha$ .

L'exploration de ce système  $\text{NaF-ZnO-NaPO}_3$ , nous a permis de déceler la présence d'une phase inconnue désignée X dont la localisation se situe à proximité des points 6, 7 et 8 que nous n'avons pas pu identifier formellement jusqu'à présent.

### II. 3. Le système $\text{LiF-CdO-NaPO}_3$

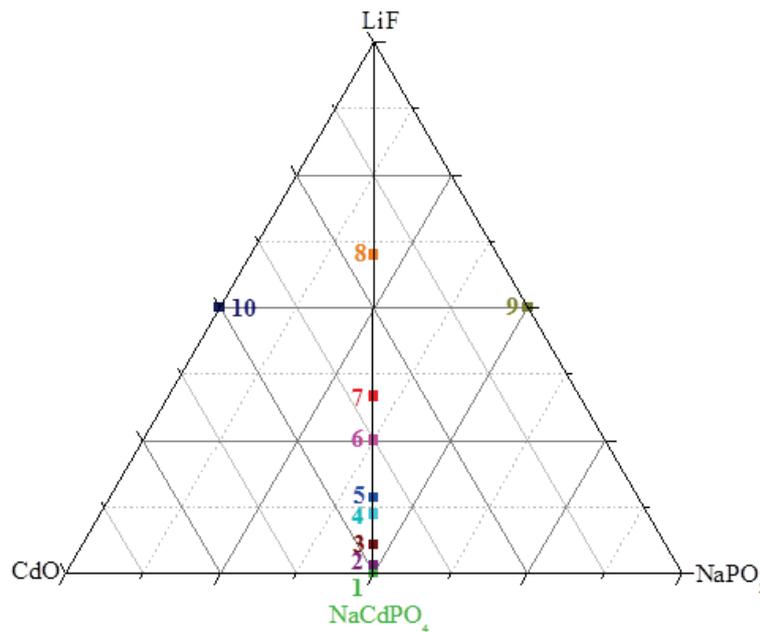


Figure II.3 : Etude des relations de phases dans le système  $\text{LiF-CdO-NaPO}_3$ .

Aucun composé défini n'a été trouvé, ni dans le système  $\text{LiF-CdO}$ , ni dans le système  $\text{LiF-NaPO}_3$ . A propos de ce dernier, il est très important de remarquer que la réaction entre le fluorure de lithium et le polyphosphate  $\text{NaPO}_3$  se solde par l'obtention du phosphate

LiNa<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (JCPDS n° 11-087-0654 et ICSD 39763 [9]) et du fluorure NaF selon le mécanisme réactionnel :



Comme nous l'avons déjà évoqué ci-dessus le composé NaCdPO<sub>4</sub>, polymorphe, est le seul composé défini du système CdO-NaPO<sub>3</sub> obtenu dans nos conditions opératoires. Rappelons simplement ici que, dans ces conditions expérimentales, c'est-à-dire pour une température finale de réaction de 700°C, nous obtenons ce composé sous la forme haute température β-NaCdPO<sub>4</sub>. Pour la composition 5 (3 NaCdPO<sub>4</sub> + 1 LiF) synthétisée dans l'état solide à partir de la forme β-NaCdPO<sub>4</sub>, nous obtenons, à première vue, à la température de 520°C, un mélange biphasé de NaCdPO<sub>4</sub> dans sa forme α et de LiF. Par contre le traitement attentif des données de la diffraction X pour cette composition montre une diminution sensible des paramètres de maille de cette variété α. Nous donnerons une interprétation de cette observation au chapitre III dédié tout spécifiquement aux orthophosphates de formule ABPO<sub>4</sub> (cf. paragraphe III.2.4). Pour la composition 7 et pour une température réactionnelle de 520°C, aucun indice de réactivité n'est décelé a priori, l'analyse de phases par diffraction X montrant la coexistence des réactifs de départ NaCdPO<sub>4</sub> et LiF. Seule la transition de phase β → α montre qu'il y'a eu réaction. Nous reviendrons également sur ce point au paragraphe III.2.4.

Tableau II.3 : Analyse radiocristallographique des phases du système LiF-CdO-NaPO<sub>3</sub>.

Echantillons	Compositions molaires % NaPO <sub>3</sub> /LiF/CdO	Analyse de phases à 520°C	Analyse de phases à 700°C
1	50 – 0 – 50	β-NaCdPO <sub>4</sub> + Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	β-NaCdPO <sub>4</sub>
2	49,23 – 1,54 – 49,23	β-NaCdPO <sub>4</sub> (M) + α-NaCdPO <sub>4</sub> (m)*	-
3	47,36 – 5,28 – 47,36	β-NaCdPO <sub>4</sub> (m) + α-NaCdPO <sub>4</sub> (M)*	-
4	44,44 – 11,11 – 44,44	α-NaCdPO <sub>4</sub> *	-
5	42,85 – 14,28 – 42,85	α-NaCdPO <sub>4</sub> *	β-NaCdPO <sub>4</sub>
6	37,5 – 25 – 37,5	α-NaCdPO <sub>4</sub> *	Phase X
7	33,33 – 33,33 – 33,33	α-NaCdPO <sub>4</sub> * + LiF	Phase X
8	20 – 60 – 20	α-NaCdPO <sub>4</sub> * + LiF	Phase X
9	50 – 50 – 0	LiNa <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + NaF	LiNa <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
10	0 – 50 – 50	CdO + LiF	CdO + LiF

*M* : Phase majoritaire, *m* : Phase minoritaire

\* Nous verrons après coup, au chapitre III, qu'il s'agit en fait d'une phase de structure α-NaCdPO<sub>4</sub> (olivine) mais qui a incorporé du lithium et dont le diffractogramme X dissimule la présence de la phase X en raison d'un très fort recouvrement des pics de diffraction.

Par contre lorsque cette composition est chauffée à 700°C un composé inédit apparait avec présence de monocristaux. Celui-ci a fait l'objet d'une tentative de caractérisation structurale par diffraction X présentée au chapitre V.

### Références du chapitre II

- [1] J. Durand, L. Cot, J.L. Galigne, *Acta Crystallogr.*, B 24, 30 (1974) 1565-1569.
- [2] G. Engel, *N. Jb. Miner. Abh.*, 2, 127 (1976) 197-211.
- [3] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel, E.M. Holt, *Acta Crystallogr., Section C: Crystal Structure Communications*, 54 (1998) 1373-1376.
- [4] I. Belharouak, P. Gravereau, C. Parent, J.P. Chaminade, E. Lebraud, G. le Flem, *J. Solid State Chem.*, 152 (2000) 466-473.
- [5] Yu F. Shepelev, M.A. Petrova, A.S. Novikova, A.E. Lapshin, *Glass Phys.Chem.*, 28(5) (2002) 317-321.
- [6] K.B. Vijaya, M. Vithal, M., *Physica B, Condensed Matter*, 407, 12 (2012) 2094-2099.
- [7] L. Elammari, J. Durand, L. Cot, B. Elouadi, *Z. Kristallogr.*, 180 (1987) 137-140.
- [8] H.Y. Ng, W.T.A. Harrison, *Microporous Mesoporous Mater.*, 23 (1998) 197-202.
- [9] R.K. Rastsvetaeva, A.P. Khomyakov, *Kristallografiya*, 39(1) (1994) 43-49.



## Chapitre III

Etudes structurales, cristallographiques et physico-chimiques d'orthophosphates  $ABPO_4$  (A = Li, Na, B = Cd)



Dans le cadre de nos recherches prospectives présentées au chapitre II et destinées à mettre en évidence de nouveaux fluorophosphates, nous avons rencontré les composés NaCdPO<sub>4</sub> et NaZnPO<sub>4</sub> en tant que composantes appartenant respectivement aux systèmes CdO-NaPO<sub>3</sub> et ZnO-NaPO<sub>3</sub> délimitant les systèmes ternaires prospectés. L'analyse des phases présentes dans ces systèmes nous a conduit à réexaminer la cristallographie des composés ABXO<sub>4</sub> (X = P, As, V) en raison de résultats surprenants à priori concernant essentiellement l'orthophosphate NaCdPO<sub>4</sub>. Cette étude avait comme objectif de dégager des caractéristiques structurales particulières, voire des filiations structurales devant nous permettre d'expliquer par la suite certains de nos résultats.

### III.1. Rappels sur la cristallographie des composés ABXO<sub>4</sub>

Les composés de formule générique A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> constituent une très large famille englobant des types structuraux divers et variés. Un certain nombre de combinaisons des cations A et B peuvent apparaître selon les degrés d'oxydation des cations A et B. L'équilibre des charges conduit alors à des formulations A<sup>I</sup><sub>2</sub>B<sup>VI</sup>O<sub>4</sub>, A<sup>II</sup><sub>2</sub>B<sup>IV</sup>O<sub>4</sub> et A<sup>III</sup><sub>2</sub>BO<sub>4</sub> dans lesquelles des substitutions partielles des cations A et B par d'autres cations de même degré d'oxydation peuvent également être envisagées. A.F. Wells [1] a établi une classification des structures cristallines de ces composés basée sur l'évolution des coordinences des cations A et B présentée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Coordinence des cations A et B et types structuraux A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>

C.N (B) \ C.N (A)	4	5	6	8	>8
4	Phenacite (Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )		Olivine (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) Type Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> Spinelle (Al <sub>2</sub> MgO <sub>4</sub> )	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	β-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
5	Stuffed tridymite (CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )				
6		YbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sr <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> IrO <sub>4</sub>		K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub>
8			CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		

Une autre classification un peu plus détaillée des types structuraux rencontrés dans les composés  $A_2BO_4$  et basée sur la taille des ions A et B –ce qui rejoint partiellement le concept de coordinence de ces cations- a été proposée par O. Müller et R. Roy [2]. Cette classification a conduit à l'établissement d'un diagramme de répartition des structures  $A_2BO_4$  que nous avons reproduit à la figure III.1.

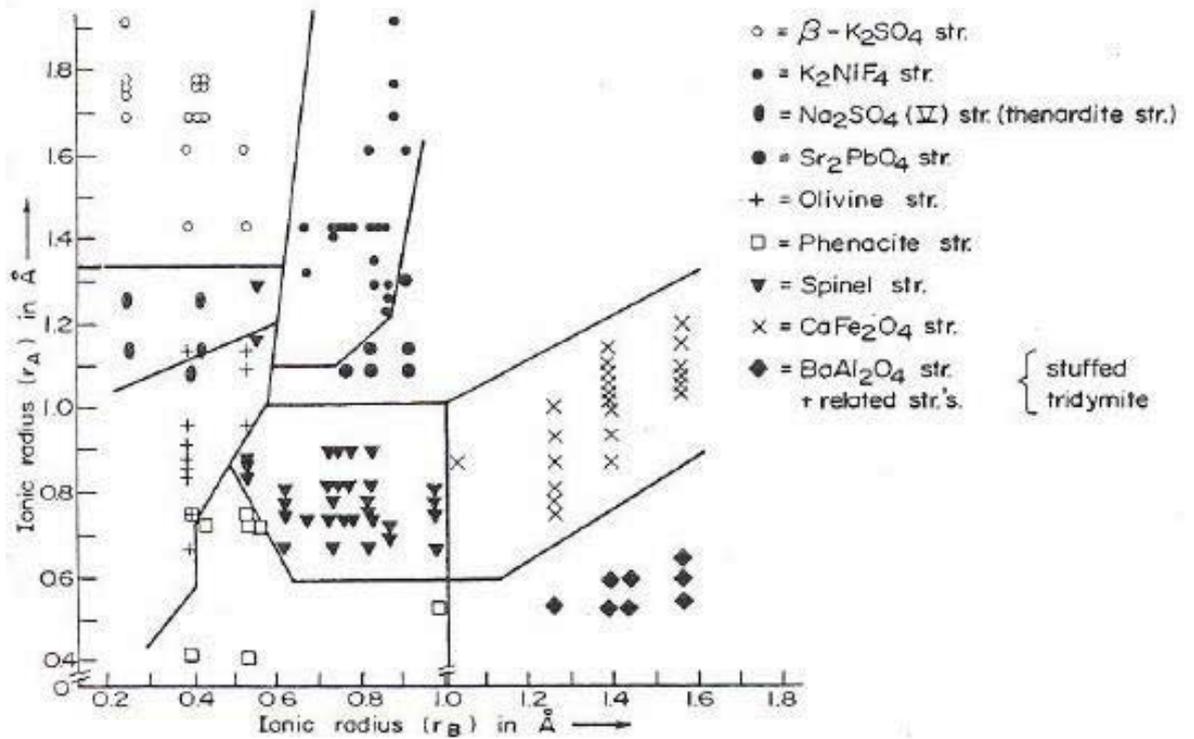


Figure III.1 : Diagramme de répartition des composés  $A_2BO_4$ .

Parmi toutes ces formulations nous nous sommes donc intéressé tout particulièrement aux composés  $AA'BO_4$  dans lesquels le cation B est un cation pentavalent ( $B^{IV} = P, As, V$ ) dans un environnement tétraédrique. Les différentes combinaisons chimiques envisageables se produisent alors pour des cations A et A' monovalents. L'inventaire des combinaisons des cations A et A' répertoriées dans la littérature à l'exclusion des substitutions partielles de ceux-ci, est dressé dans les tableaux III.2, III.3 et III.4 respectivement pour les phosphates, les arsénates et les vanadates. Nous avons ajouté nos propres résultats pour compléter le tableau III.2.

Tableau III.2 : Différents types structuraux dans les orthophosphates A<sup>1</sup>B<sup>1</sup>PO<sub>4</sub>

Li	Be	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	Cd	Ca	Sr	Pb	Ba
		LiMgPO <sub>4</sub> Pnma Olivine	LiMnPO <sub>4</sub> Pnma Olivine	LiFePO <sub>4</sub> Pnma Olivine	LiCoPO <sub>4</sub> Pnma Olivine	LiNiPO <sub>4</sub> Pnma Olivine Cmcn Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		LiZnPO <sub>4</sub> Pn2 <sub>1</sub> a Olivine  α-LiZnPO <sub>4</sub> Cc Cristobalite  LiZnPO <sub>4</sub> R3b Phenacite		Li <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> Pnma Pna2 <sub>1</sub> Olivine	LKCaPO <sub>4</sub> P3 <sub>1</sub> c LNa <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	LiSrPO <sub>4</sub> P6 <sub>3</sub> <i>Spirale</i>	LiPbPO <sub>4</sub> Pna2 <sub>1</sub> PbZnSiO <sub>4</sub>	
Na	NaBePO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n Berylionite	NaMgPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> Glaserite	α-NaMnPO <sub>4</sub> Pnma on Pna2 <sub>1</sub> Olivine  β-NaMnPO <sub>4</sub> Pnma Maricite	NaFePO <sub>4</sub> Pnma Maricite	NaCoPO <sub>4</sub> BI P2 <sub>1</sub> /n Zéolite ABW déformée  NaCoPO <sub>4</sub> Pnma Olivine  β-NaCoPO <sub>4</sub> P6 <sub>3</sub> Maricite <i>Stuffed tridymite</i> NaCoPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /c <i>Tunnel</i>		α-NaCuPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> Zéolite ABW  β-NaCuPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n Maricite	NaZnPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n Berylionite Zéolite ABW déformée	NaHgPO <sub>4</sub> Cmcn Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	α-NaCdPO <sub>4</sub> BI Pnma Olivine  β-NaCdPO <sub>4</sub> Pnma Maricite  γ-NaCdPO <sub>4</sub> HI P6 <sub>3</sub> /mmc α-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	α-NaCaPO <sub>4</sub> P-3m1 K <sub>2</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  NaCaPO <sub>4</sub> BI Pn2 <sub>1</sub> a Ca SrSiO <sub>4</sub>	α-NaPbPO <sub>4</sub> P-3m1 Glaserite  β-NaPbPO <sub>4</sub> P6 <sub>3</sub> /mmc α-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaBaPO <sub>4</sub> HI P-3m1 K <sub>2</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  NaBaPO <sub>4</sub> BI C2/m	
Ag	AgBePO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n Berylionite		AgMnPO <sub>4</sub> P-1 Cu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		AgCoPO <sub>4</sub> P-1 Cu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		β-AgCuPO <sub>4</sub> Pbca  α-AgCuPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /c <i>Structure lamellaire</i>	AgZnPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n Zéolite ABW  Stuffed tridymite						
K	KBePO <sub>4</sub> Pc2 <sub>1</sub> /n Zéolite ABW	KMgPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /c Zéolite ABW	KMnPO <sub>4</sub> P-1 Zéolite ABW	KFePO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n Zéolite ABW	KCoPO <sub>4</sub> P6 <sub>3</sub> Stuffed tridymite	KNiPO <sub>4</sub> Pna2 <sub>1</sub> Zéolite ABW	KCuPO <sub>4</sub> Pbca Zéolite ABW  KCuPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> Structure lamellaire	KZnPO <sub>4</sub> P6 <sub>3</sub> Stuffed tridymite  KZnPO <sub>4</sub> Pnma Zéolite ABW			KCaPO <sub>4</sub> P-3m1 K <sub>2</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KSrPO <sub>4</sub> Pnma KBaPO <sub>4</sub>		KBaPO <sub>4</sub> Pnma
Rb	RbMgPO <sub>4</sub> Pnma KBaPO <sub>4</sub>		RbMnPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> RbZnPO <sub>4</sub>			RbNiPO <sub>4</sub> Pc2 <sub>1</sub> /n Zéolite ABW	RbCuPO <sub>4</sub> Pc2 <sub>1</sub> /n Zéolite ABW  TlCuPO <sub>4</sub> C2/c Structure lamellaire	RbZnPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> Zéolite ABW					RbPbPO <sub>4</sub> Pnma KBaPO <sub>4</sub>	RbBaPO <sub>4</sub> Pnma KBaPO <sub>4</sub>
Tl	TlBePO <sub>4</sub> Pna2 <sub>1</sub> Zéolite ABW													
NH <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub> MgPO <sub>4</sub> <i>Struvite</i>			NH <sub>4</sub> CoPO <sub>4</sub> Stuffed tridymite Structure lamellaire		NH <sub>4</sub> CuPO <sub>4</sub> Structure lamellaire	NH <sub>4</sub> ZnPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> Zéolite ABW  NH <sub>4</sub> ZnPO <sub>4</sub> P6 <sub>3</sub> a = 10,688 c = 8,706 Stuffed tridymite						
Cs	CsBePO <sub>4</sub> Pnma C <sub>2</sub> /ISO <sub>4</sub>	CsMgPO <sub>4</sub> Pnma Zéolite ABW	CsMnPO <sub>4</sub> Pna2 <sub>1</sub> Zéolite ABW		CsCoPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n Zéolite ABW			CsZnPO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n Zéolite ABW  CsZnPO <sub>4</sub> Pnma <i>KBaPO<sub>4</sub></i> Zéolite ABW					CsPbPO <sub>4</sub> Pnma <i>KBaPO<sub>4</sub></i> Zéolite ABW	

Tableau III.3 : Différents types structuraux dans les orthoarsénates A<sup>I</sup>B<sup>II</sup>AsO<sub>4</sub>

	Be	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	Cd	Ca	Sr	Pb	Ba	
Li		LiMgAsO <sub>4</sub> Pnma Olivine	LiMnAsO <sub>4</sub> Pnmb Olivine	LiFeAsO <sub>4</sub> Pnma Olivine	LiCoAsO <sub>4</sub> Pnma Olivine LiCoAsO <sub>4</sub> Fd-3m Spinelle	LiNiAsO <sub>4</sub> Pnma Olivine LiNiAsO <sub>4</sub> Fd-3m Spinelle		LiZnAsO <sub>4</sub> R3H LiGaSiO <sub>4</sub>							
Na			NaMnAsO <sub>4</sub> Pnma Olivine			NaNiAsO <sub>4</sub> R3H	NaCuAsO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /c Tunnel NaCoPO <sub>4</sub>	NaZnAsO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n Beryllonite NaZnAsO <sub>4</sub> P6 <sub>3</sub> BaMgSiO <sub>4</sub>		α-NaCdAsO <sub>4</sub> Pnam Natrophilite β-NaCdAsO <sub>4</sub> Fddd Thenardite	NaCaAsO <sub>4</sub> Pnma Olivine				
Ag										β-AgCdAsO <sub>4</sub> Fddd Thenardite					
K						KNiAsO <sub>4</sub> R3H								KBaAsO <sub>4</sub> Pnma Zéolite ABW	
Rb															
Tl	TlBeAsO <sub>4</sub> Pna2 <sub>1</sub> Zéolite ABW							TlZnAsO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> Zéolite ABW							
NH <sub>4</sub>															
Cs	CsBeAsO <sub>4</sub> Pna2 <sub>1</sub> Zéolite ABW														
Cu													CuPbAsO <sub>4</sub> P-1		

Tableau III.4 : Différents types structuraux dans les orthovanadates A<sup>I</sup>B<sup>II</sup>VO<sub>4</sub>

	Be	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	Cd	Ca	Sr	Pb	Ba
Li		LiMgVO <sub>4</sub> Cmcm Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	LiMnVO <sub>4</sub> Cmcm Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> LiMnVO <sub>4</sub> Fd-3m Spinelle		LiCoVO <sub>4</sub> Fd-3m Spinelle	LiNiVO <sub>4</sub> Fd-3m Spinelle	LiCuVO <sub>4</sub> Imma Spinelle	LiZnVO <sub>4</sub> R3h						
Na			NaMnVO <sub>4</sub> Pnma Olivine							NaCdVO <sub>4</sub> Cmcm Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	NaCaVO <sub>4</sub> Cmcm Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>			
Ag			AgMnVO <sub>4</sub> Pnma Olivine				AgCuVO <sub>4</sub> Pnma Olivine		AgHgVO <sub>4</sub> C2 Tl <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	AgCdVO <sub>4</sub> Pnma Maricite				
K			KMnVO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n							KCdVO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> /n		KSrVO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> BaNdGaO <sub>4</sub> KSrVO <sub>4</sub> Pnma Zéolite ABW	KPbVO <sub>4</sub> Pnma Zéolite ABW	KBaVO <sub>4</sub> Pnma Zéolite ABW
Rb			RbMnVO <sub>4</sub> P6 <sub>3</sub> KNa <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub>											
Tl												TlSrVO <sub>4</sub> P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> BaNdGaO <sub>4</sub>		TlBaVO <sub>4</sub> Pnmb Zéolite ABW
NH <sub>4</sub>														
Cs														
Cu			CuMnVO <sub>4</sub> Cmcm Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>							CuCdVO <sub>4</sub> Cmcm Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>				

Ces tableaux suggèrent plusieurs commentaires :

- Le polymorphisme est fréquemment rencontré parmi ces composés où pas moins de quatre variétés polymorphiques ont été mises en évidence par exemple pour l'orthophosphate  $NaCoPO_4$ .

- Certaines cases sont vides. Dans ce cas il reste encore à élucider si ce constat est du tout simplement à l'absence d'investigation ou si cela traduit des limites de stabilité liées au rapport des rayons ioniques des cations A et A'. Pour tenter de répondre, au moins partiellement à cette deuxième limitation nous avons donc établi les diagrammes de répartition de ces composés représentés à la figure III.2.

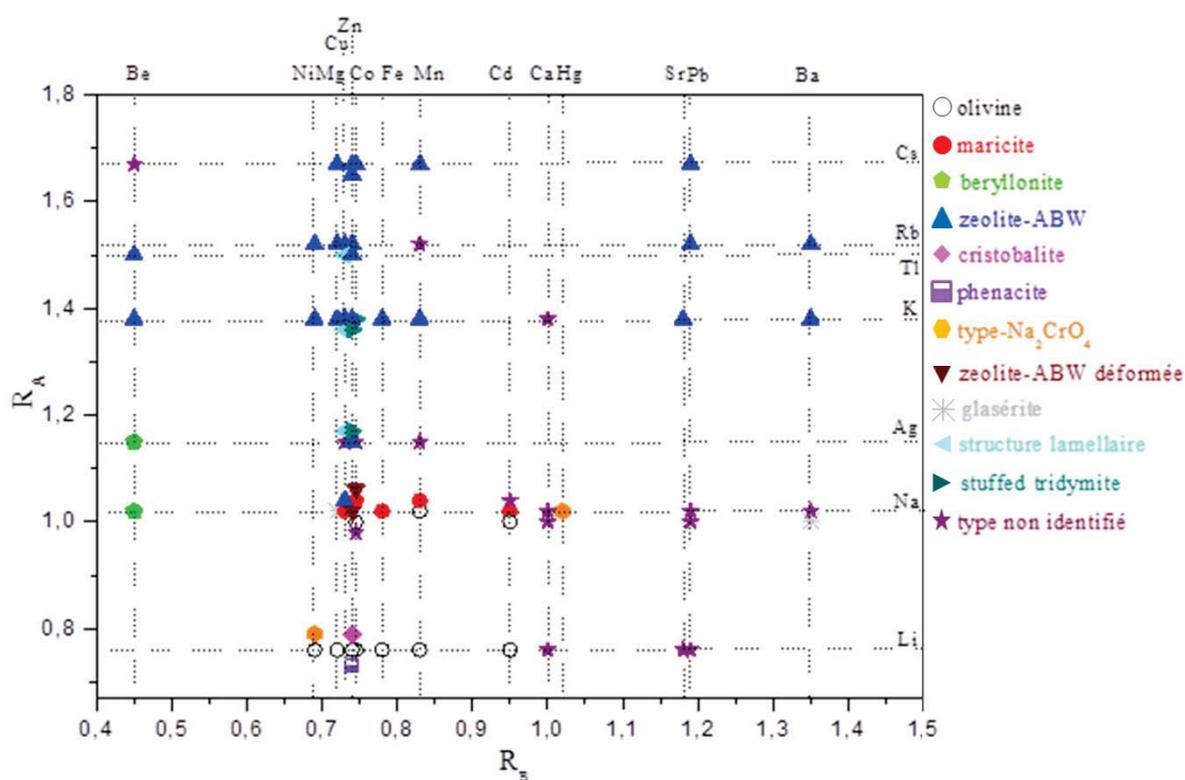


Figure III.2 : Diagramme de répartition des composés  $A^I B^{II} PO_4$ .

### III.2. Etudes structurales de l'orthophosphate $NaCdPO_4$

Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre II, nous rappellerons brièvement ici que ce composé présentait jusqu'à présent deux variétés polymorphiques notées  $\alpha$  et  $\beta$

correspondant aux formes basse et haute température respectivement. Toutefois, dans l'étude initiale de ce composé G. Engel [3] signalait que la variété  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> se transformait de manière réversible à 720°C en une phase non identifiée. Afin de vérifier cette assertion nous avons effectué une étude par thermodiffraction X dont les résultats seront présentés dans ce qui suit.

### III.2.1. La variété $\alpha$ -NaCdPO<sub>4</sub>

La forme  $\alpha$  a fait l'objet de plusieurs caractérisations structurales à partir de la diffraction X sur monocristal. Tout d'abord Yu. A. Ivanov *et al.* [4] ont affiné cette structure successivement dans le groupe centrosymétrique Pnma (n° 62) puis dans le groupe non centro-symétrique Pna2<sub>1</sub> (n° 28) et aboutirent à des résultats quasiment identiques (R = 0,078 et R = 0,077 respectivement). Dans ces conditions ils optèrent pour la description centrosymétrique de cette structure. Un peu plus tard M. Hata *et al.* [5] affinèrent cette structure dans le groupe non-centrosymétrique Pna2<sub>1</sub> jusqu'à R = 0,045. Cette structure s'apparente à la structure olivine Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

#### *Description de la structure $\alpha$ -NaCdPO<sub>4</sub>*

La variété  $\alpha$  de NaCdPO<sub>4</sub> présente une structure en couches (Fig. III.4(a)). Les couches qui s'empilent perpendiculairement à la direction cristallographique [0 1 0] sont formées à partir d'octaèdres CdO<sub>6</sub> par mise en commun de sommets exclusivement, chaque octaèdre étant relié à quatre autres octaèdres identiques (Fig. III.4(b)). Les tétraèdres PO<sub>4</sub> viennent se greffer de part et d'autre du plan moyen de la couche en partageant arêtes et sommets avec les octaèdres CdO<sub>6</sub> (Fig. III.5). La cohésion entre les couches est assurée par les atomes de sodium en coordinence 6.

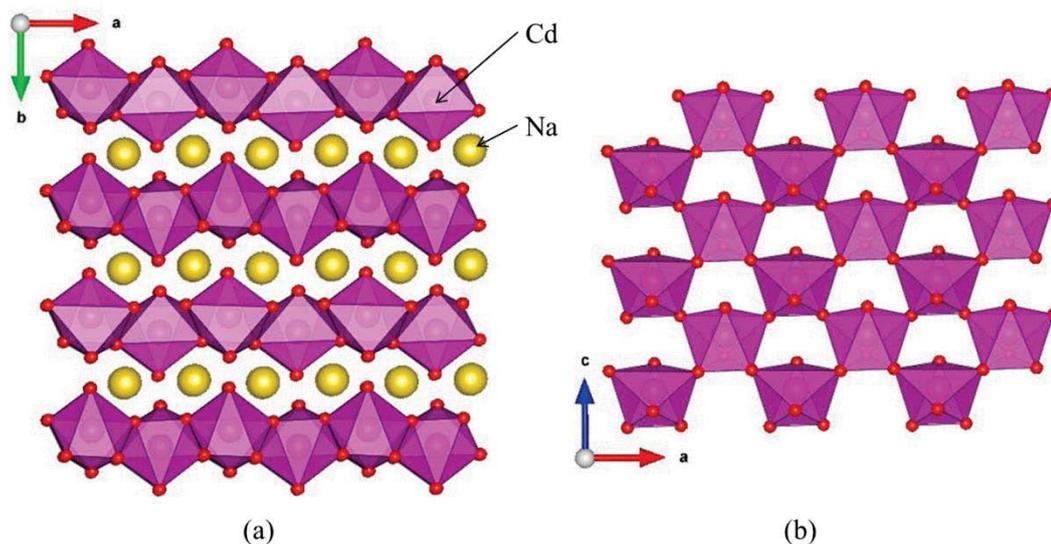


Figure III.4 : (a) Projection suivant [001] de la structure  $\alpha$ -NaCdPO<sub>4</sub>  
 (b) Détail de la couche d'octaèdres CdO<sub>6</sub>

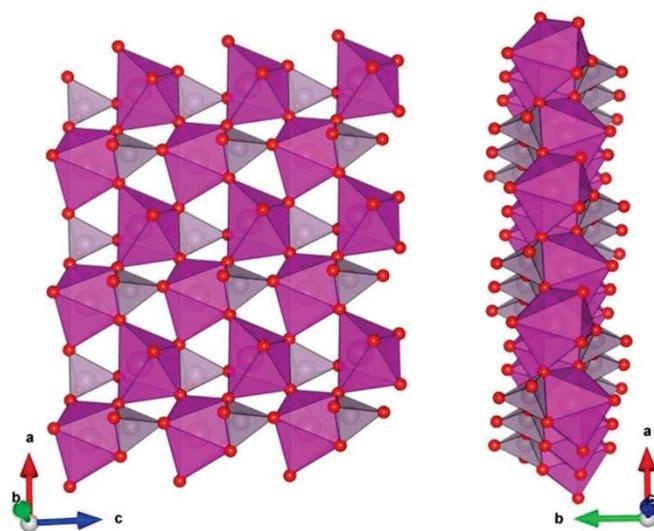


Figure III.5 : Représentation polyédrique des connexions entre les octaèdres CdO<sub>6</sub> et les tétraèdres PO<sub>4</sub> dans  $\alpha$ -NaCdPO<sub>4</sub>.

### III.2.2. La variété $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>

#### *Etude structurale de la variété $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>*

La variété  $\beta$  dite "haute température" (mais qui deviendra variété intermédiaire suite à nos études) avait été identifiée comme appartenant au type structural Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(II) à partir de la

détermination de sa maille élémentaire par la méthode de Weissenberg [6] (orthorhombique, Pnma ou Pna2<sub>1</sub>, a = 9,320, b = 5,186, c = 7,043 Å et pressentie isotype des structures β-NaMnPO<sub>4</sub>, NaFePO<sub>4</sub> et α-NaCoPO<sub>4</sub>. Toutefois la structure de cette forme β n'a jamais fait, à notre connaissance, l'objet d'un affinement structural. Nous avons par conséquent entrepris l'affinement de cette structure, par la méthode de Rietveld, à partir de la diffraction X sur poudre. L'indexation automatique du diffractogramme X réalisée à l'aide du programme DICVOL[7] a permis de retrouver la maille décrite ci-dessus. Le modèle structural de départ a été élaboré par isotypie avec la structure NaFePO<sub>4</sub> et la structure été affinée par la méthode de Rietveld à l'aide du programme FULLPROF [8]. Les détails de cet affinement sont résumés dans le tableau III.5 et la figure III.6 présente le tracé standard de cet affinement.

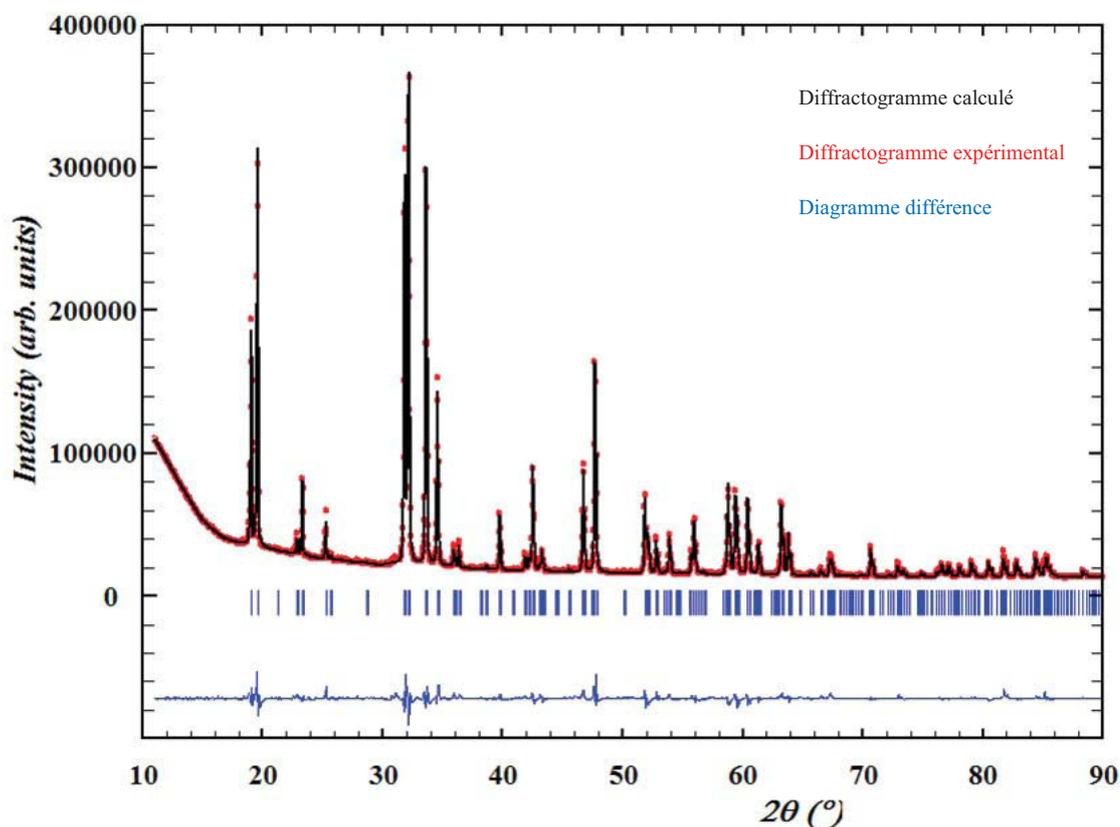


Figure III.6: Tracé Rietveld du diffractogramme X de β-NaCdPO<sub>4</sub>.

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement thermique isotrope sont donnés dans le tableau III.6.

Tableau III.5 : Caractéristiques cristallographiques et détails de l'affinement de la structure  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>.

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule	$\beta$ -NaCdPO <sub>4</sub>
Masse molaire	$M_r = 230,41 \text{ g}$
Système cristallin, groupe d'espace	Orthorhombique, <i>Pnma</i>
Paramètres de maille	$a = 9,3118 (2) \text{ \AA}$
	$b = 7,0459 (1) \text{ \AA}$
	$c = 5,1849 (1) \text{ \AA}$
Volume de la maille	$V = 340,18 (1) \text{ \AA}^3$
Masse volumique	$4,498 \text{ Mg m}^{-3}$
Nombre de motifs par maille	$Z = 4$
<b>Collecte des données</b>	
Diffractomètre	Panalytical X'pert pro
Source de radiation	Tube rayons X, anticathode de Cu
Monochromateur	Graphite
Mode de collecte des données	Réflexion, géométrie Bragg Brentano
Méthode de balayage	Pas à pas, $2\theta_{\text{pas}} = 0,033^\circ$
Montage de l'échantillon	Porte-échantillon plan
<b>Résultats de l'affinement</b>	
$R_p / R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}}$	10,63 / 9,57 / 1,56
$R_{\text{Bragg}} / R(F)$	4,544 / 4,55
$\chi^2$	37,4
Nombre de paramètres	30
Nombre de restrainte	0
Nombre de contrainte	0
Nombre de points	4009
Fonction de fond continu	Interpolation linéaire entre 22 points de fond continu avec des hauteurs affinales
Correction d'orientation préférentielle	Modèle de March-Dollase, numérique
Fonction de profil	Pseudo-Voigt

Tableau III.6 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{\text{éq}}$
Na	0,1546 (9)	0,25000	0,520 (3)	0,025 (3)*
Cd	0,00000	0,00000	0,00000	0,0281 (4)*
P	0,3209 (7)	0,25000	0,014 (2)	0,025 (3)*
O1	0,1579 (10)	0,25000	0,018 (3)	0,023 (3)*
O2	0,3838 (12)	0,25000	0,7410 (18)	0,017 (4)*
O3	0,3772 (6)	0,0671 (9)	0,1366 (11)	0,026 (3)*

Les principales distances interatomiques et les résultats de l'analyse de la structure par la méthode de la valence électrostatique [9] sont rassemblés dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Principales distances interatomiques (Å) et valences électrostatiques BVS (u.v.) dans  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>.

		BVS			BVS			BVS
Cd—O1	2,296 (8)	0,346	P—O1	1,518 (11)	1,307	Na—O1	2,60 (2)	0,115
Cd—O1 <sup>i</sup>	2,296 (8)	0,346	P—O2 <sup>v</sup>	1,532 (14)	1,259	Na—O1 <sup>vii</sup>	2,58 (2)	0,122
Cd—O2 <sup>ii</sup>	2,416 (7)	0,251	P—O3	1,530 (8)	1,266	Na—O2	2,422 (15)	0,187
Cd—O2 <sup>iii</sup>	2,416 (7)	0,251	P—O3 <sup>v<sup>i</sup></sup>	1,530 (8)	1,266	Na—O2 <sup>vii</sup>	2,810 (15)	0,066
Cd—O3 <sup>iii</sup>	2,254 (6)	0,388				Na—O3 <sup>ix</sup>	2,333 (8)	0,238
Cd—O3 <sup>iv</sup>	2,254 (6)	0,388				Na—O3 <sup>x</sup>	2,333 (8)	0,238
		1,97			5,098			0,966

Codes de la symétrie: (i)  $-x, y-1/2, -z$ ; (ii)  $x-1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1/2, -y, z-1/2$ ; (iv)  $x-1/2, y, -z+1/2$ ; (v)  $x, y, z-1$ ; (vi)  $x, -y+1/2, z$ ; (vii)  $x, y, z+1$ ; (viii)  $x-1/2, -y+1/2, -z+3/2$ ; (ix)  $-x+1/2, -y, z+1/2$ ; (x)  $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ; (xi)  $-x, y+1/2, -z$ ; (xii)  $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ; (xiii)  $x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$ ; (xiv)  $x, -y+1/2, z+1$ ; (xv)  $-x+1, -y, -z$ .

*Description de la structure de l'orthophosphate  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>*

Dans cette variété intermédiaire de  $NaCdPO_4$  le cadmium est octaédriquement coordonné par six atomes d'oxygène avec des distances comprises dans l'intervalle 2,254(6)-2,416(7) Å. Cet environnement est très proche de celui trouvé dans la forme basse température (2,229-2,422 Å dans la description non-centrosymétrique (ICSD 10153 et 14048) [4-5]. Les octaèdres  $CdO_6$ , par mise en commun d'arêtes, forment des chaînes en zigzag parallèles à la direction cristallographique [1 0 0]. Ces chaînes sont reliées entre elles par les tétraèdres  $PO_4$  alternativement en position "up et down" pour former le squelette tridimensionnel de la structure. Chaque tétraèdre est ainsi lié à trois chaînes par mise en commun de sommets exclusivement. Plus précisément, deux des sommets du tétraèdre sont reliés à deux chaînes, les atomes d'oxygène impliqués dans cette connexion, O(1) et O(2), étant des atomes d'oxygène appartenant à l'arête commune entre les octaèdres  $CdO_6$  dans la chaîne. Les deux autres sommets du tétraèdre sont greffés de manière bidentate sur deux octaèdres adjacents de la chaîne en impliquant des sommets apicaux O(3) des octaèdres de cadmium (Fig. III.7). La figure III.8 donne une représentation d'ensemble de la structure  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> dans laquelle les atomes de sodium sont en coordination 6.

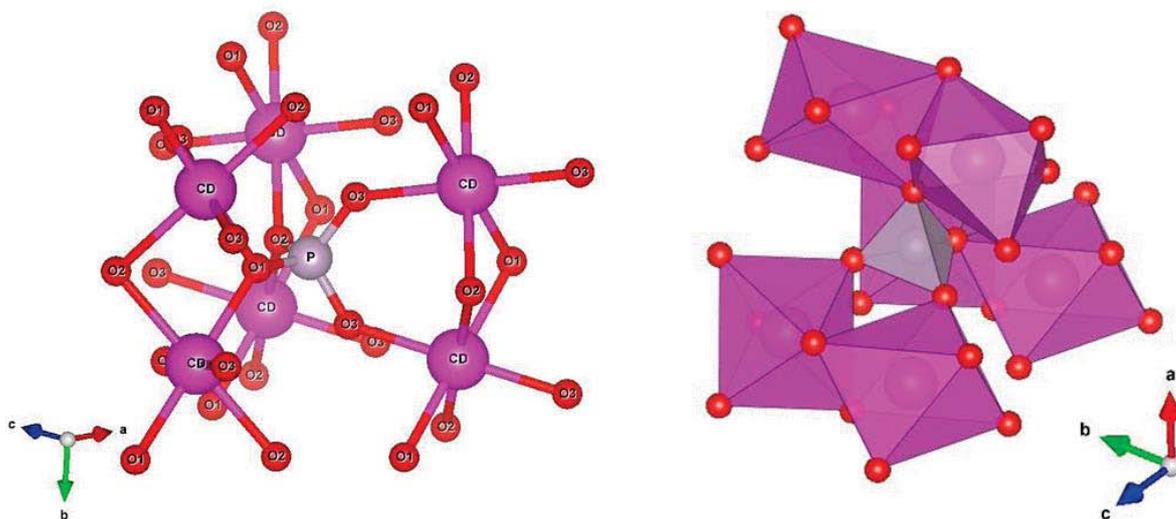


Figure III.7 : Détail des connexions entre un tétraèdre  $PO_4$  et les chaînes d'octaèdres  $CdO_6$  dans  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>

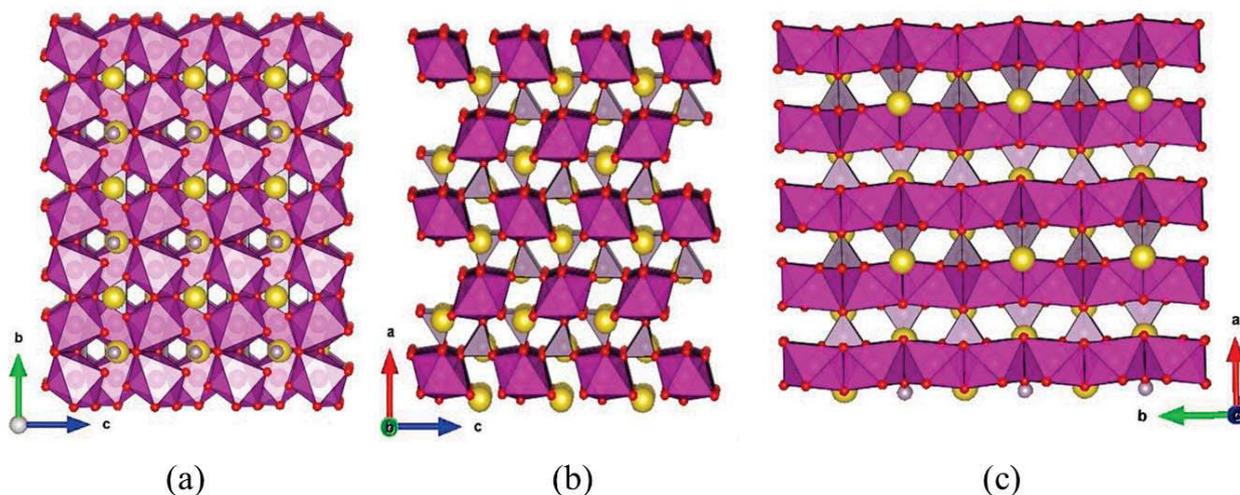


Figure III.8 : Vue d'ensemble de la structure  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> projetée suivant [100] (a), [010] (b) et [001] (c).

### III.2.3. La variété $\gamma$ -NaCdPO<sub>4</sub>

L'étude par diffraction X en fonction de la température présentée à la figure III.9 confirme que la variété  $\beta$  de NaCdPO<sub>4</sub> se transforme, de manière réversible, en une forme haute température que nous noterons désormais  $\gamma$ -NaCdPO<sub>4</sub>. L'affinement Rietveld du diffractogramme X obtenu à 800°C n'a toutefois pas pu aboutir en raison de la qualité insuffisante des données. Ceci est probablement lié à notre dispositif expérimental qui ne permet pas de compenser la dilatation thermique du ruban de platine servant de support à l'échantillon. Il en résulte un déplacement de l'échantillon qui n'a pas pu être pris en compte par la correction de la dépendance en  $\cos \Theta$  implémentée dans le programme FULPROF [8]. A cela s'ajoutent des phénomènes d'écroutissage et de recristallisation du ruban de Pt qui, malheureusement dans notre cas, présente des raies en recouvrement avec celles de notre échantillon, interdisant en cela une extraction correcte des intensités diffractées. Dans ces conditions le traitement "approximatif" des données de la diffraction X à 800°C montre que le diffractogramme X de ce composé peut s'indexer avec une maille hexagonale de paramètres  $a = 5,3700 \text{ \AA}$  et  $c = 7,3212 \text{ \AA}$ , le rapport  $c/a$  étant égal à 1,36. Un examen attentif des composés ABPO<sub>4</sub> répertoriés dans le tableau III.2 montre que les phosphates NaCaPO<sub>4</sub>,  $\alpha$ -NaPbPO<sub>4</sub> et NaBaPO<sub>4</sub> présentent une variété polymorphique trigonale (groupe d'espace P-3m1) qui s'indexe avec une maille hexagonale de paramètres  $a$  et  $c$  de l'ordre de 5 et 7Å respectivement. Les rapports  $c/a$  correspondants sont égaux à 1,346, 1,262 et 1,293. Nous

pouvons également remarquer que le composé  $NaPbPO_4$  possède une variété hexagonale (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) de paramètres  $a = 5,610 \text{ \AA}$  et  $c = 7,714 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à un rapport  $c/a = 1,375$ . Ces résultats sont le fruit d'une étude déjà ancienne effectuée par M. Quarton et W. Freundlich [10] qui proposent une transformation rotationnelle impliquant un mécanisme semblable à celui des transformations forme BT ( $P-3m1$  ou  $Pnma$ )  $\rightarrow$  forme HT ( $P6_3/mmc$ ) de nombreux sulfates alcalins [11]. Dans leur publication sur le polymorphisme et la transformation rotationnelle de  $NaPbPO_4$ , M. Quarton et W. Freundlich [10] constatent que la transformation BT glasérite  $\rightarrow$  HT  $K_2SO_4-\alpha$  semble liée à une valeur critique du rapport  $c/a$  et précisent que si la structure est suffisamment stable pour présenter à l'échauffement un rapport  $c/a > 1,30$ , elle adoptera le type  $K_2SO_4-\alpha$ . Cette argumentation plaide en faveur d'une forme HT de  $NaCdPO_4$  de type  $K_2SO_4-\alpha$  puisque le rapport  $c/a = 1,36$ . Il semble également que la variété glasérite soit présente pour des composés ayant des cations A et B de tailles différentes, l'ion le plus petit et le moins chargé occupant le site octaédrique tandis que l'ion le plus volumineux et le plus chargé occupe le site de coordinence 12. Les cations  $Na^+$  et  $Cd^{2+}$  ayant des rayons ioniques voisins ( $1,02$  et  $0,95 \text{ \AA}$  respectivement en coordinence 6) il apparaît donc peu probable qu'une forme glasérite puisse être stabilisée pour  $NaCdPO_4$ . Par conséquent et selon toute vraisemblance la forme HT  $\gamma$ - $NaCdPO_4$  devrait être de type  $K_2SO_4-\alpha$ . Dans la structure  $NaPbO_4-\beta$ , M. Quarton et W. Freundlich [10] signalent que l'occupation des sites 2a et 2d par les atomes de plomb et de sodium est difficilement prévisible. A cet égard nous pouvons préciser qu'en raison des positions particulières  $0,0,0$  et  $0,0,1/2$  du site 2a, cette position n'apporte pas de contribution aux facteurs de structure des plans hkl, quels que soient leurs indices de Miller. Il en résulte que l'occupation de ce site 2a par les cations  $Na^+$  et  $Cd^{2+}$  est très incertaine. L'existence, à haute température, de solutions solides totales dans les systèmes  $A_2XO_4-B_2XO_4$  [12] démontre l'existence d'un désordre cationique sans pouvoir préciser si celui-ci affecte simultanément ou séparément les positions 2a et 2d. Un désordre cationique total a été proposé au sein de  $KNaSO_4-\beta$  à partir de considérations thermodynamiques [13]. Sur la base de ces informations nous pouvons donc raisonnablement penser que la forme  $\gamma$ - $NaCdPO_4$  possède une structure de type  $Na_2SO_4-\alpha$  avec un désordre cationique Na/Cd sur les 2 sites 2a et 2d. L'examen approfondi des structures des composés à anions tétraédriques  $XO_4$  de type  $K_2SO_4 \alpha$  cristallisant avec le groupe spatial  $P6_3/mmc$  ( $n^\circ 194$ ) montre que s'il y a un accord sur les positions cationiques 2a, 2d et 2c, il n'en est pas de même pour les positions anioniques oxygénées. En effet, on constate qu'il y a toujours 2 atomes d'oxygène cristallographiquement indépendants dans la maille mais la répartition de

ceux-ci sur les sites cristallographiques du groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc implique diverses combinaisons du type 6h-12k, 4f-12k, 4f-24l ou 12j-12k [11, 14, 15] avec des taux d'occupation partiels et des positions qui s'excluent mutuellement. Cette diversité de description du réseau anionique traduit probablement un désordre dynamique caractéristique de variétés polymorphiques haute température. La description du réseau anionique étant tout aussi problématique en raison de cette grande liberté de mouvements des tétraèdres nous n'avons pu aller au-delà dans la caractérisation structurale de cette variété  $\gamma$ -NaCdPO<sub>4</sub> à partir d'un seul diffractogramme X de poudre.

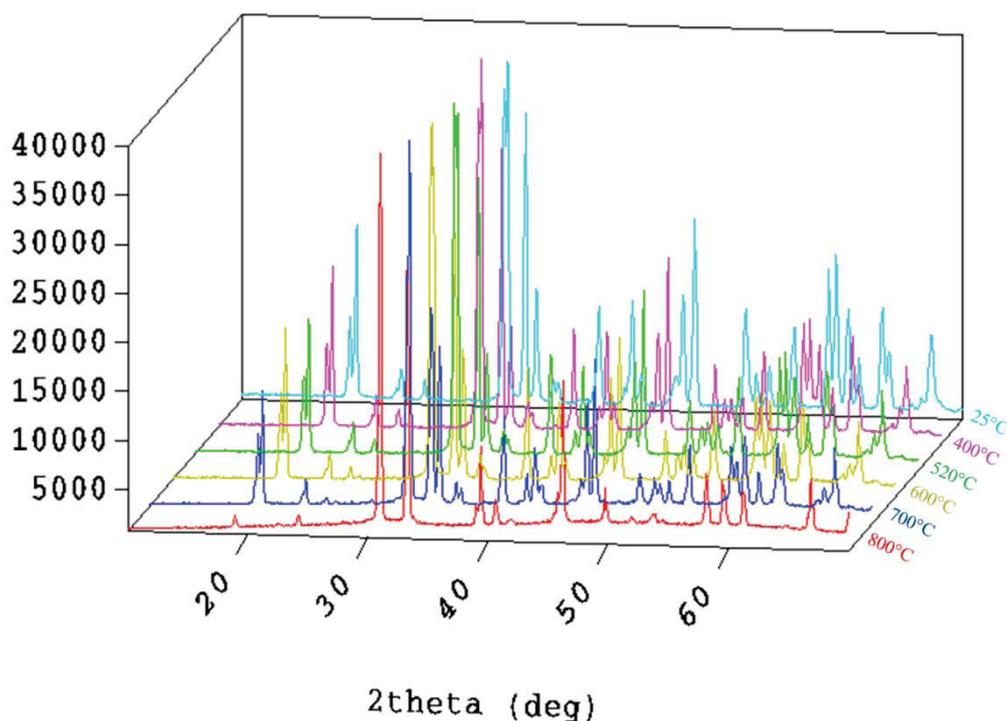


Figure III.9 : Evolution du diffractogramme X de NaCdPO<sub>4</sub> en fonction de la température.

En résumé, le composé NaCdPO<sub>4</sub> existe sous trois formes polymorphiques que nous pouvons résumer par le schéma suivant :



La forme  $\alpha$  a été obtenue uniquement par précipitation, par G. Engel [3] tandis qu'elle a été également obtenue par synthèse hydrothermale entre 400 et 500°C et sous une pression de l'ordre de 800 à 1400 atmosphères, à partir des réactifs CdO, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaCl et H<sub>2</sub>O, par Yu A. Ivanov *et al.* [4]. Pour notre part, nous avons constaté que la forme  $\alpha$  pouvait être obtenue à partir de la forme  $\beta$  par addition d'une faible quantité de LiF suivie d'un chauffage

à 500°C et d'un refroidissement lent. Nous allons donc essayer d'analyser le rôle que joue le lithium dans l'apparition de cette transition  $\beta \rightarrow \alpha$ .

### III.2.4. Rôle du lithium dans la stabilisation de $\alpha$ -NaCdPO<sub>4</sub>

Nous avons mentionné au chapitre II précédent (paragraphe II.3) que l'addition progressive de fluorure de lithium à la matrice  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> de structure maricite contribue à la transformer en  $\alpha$ -NaCdPO<sub>4</sub> de structure olivine. Selon les apparences la transformation est quasiment totale pour une addition de 20% en moles de LiF (point 4 de la figure II.3 et du tableau II.3). Nous avons également constaté que cette transformation progressive s'accompagnait d'une petite variation du volume de la maille. Pour fixer les idées nous avons rassemblé dans le tableau III.8 les caractéristiques cristallographiques des polymorphes de NaCdPO<sub>4</sub> auxquelles nous avons adjoint nos résultats concernant la composition 4 pour comparaison. Nous avons complété ce tableau par les caractéristiques cristallographiques de l'orthophosphate LiCdPO<sub>4</sub> de structure olivine en vue de la discussion qui va suivre. Mais en préambule à cette discussion un certain nombre d'observations et de remarques doivent être faites :

Tableau III.8 : Caractéristiques cristallographiques des orthophosphates de cadmium  $A^I CdPO_4$  ( $A = Li, Na$ )

Variété cristallographique	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	références
$\beta$ -NaCdPO <sub>4</sub> maricite	Pnma	9,3118	7,0459	5,1849	340,18	Ce travail
$\alpha$ -NaCdPO <sub>4</sub> olivine	Pnma ou Pna2 <sub>1</sub>	10,832	6,494	5,055	355,58	[4]
$\alpha$ -NaCdPO <sub>4</sub> olivine	Pna2 <sub>1</sub>	10,842	6,510	5,051	355,96	[5]
$\alpha$ -NaCdPO <sub>4</sub> (point 4) olivine	Pnma	10,838	6,458	5,015	351,00	Ce travail
LiCdPO <sub>4</sub>	Pnma	10,724	6,288	4,804	323,95	[16]

· L'examen du diagramme de répartition des orthophosphates  $A^I B^{II} PO_4$  de la figure III.2 montre que le type structural olivine est stabilisé par des cations de petite taille et que son domaine d'existence est adjacent à celui de la structure maricite qui apparaît avec l'augmentation du rayon ionique du cation A. Nous constatons à partir de ce diagramme que

lorsque A = Li, la structure olivine est présente avec tous les cations B de petite taille (du Ni au Cd), hormis le cas du Be<sup>2+</sup>. Ensuite les structures olivine et maricite coexistent pour tous les composés au sodium (A = Na) lorsque celui-ci est associé à un cation divalent de petite taille, à l'exclusion du beryllium qui génère son propre type structural, la beryllonite. La limite supérieure d'existence de la structure maricite se situe donc, en l'état actuel des connaissances, au cadmium, tout comme celle de l'olivine.

. Pour les composés NaMPO<sub>4</sub> présentant les structures olivine et maricite, la forme thermodynamiquement stable est la maricite, l'olivine étant une forme métastable nécessitant d'avoir recours à des méthodes de synthèse à basse température.

. Par ailleurs, bien que n'ayant pas été vérifié, il est fortement probable que les composés LiCdPO<sub>4</sub> et α-NaCdPO<sub>4</sub> puissent former une solution solide totale Na<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> de structure olivine, en raison de leur isotypie. Pour étayer cette hypothèse nous rappellerons que dans la structure olivine deux sites inéquivalents de coordinence 6 désignés M(1) et M(2) accommodent les cations A et B. Ces deux sites correspondent respectivement aux positions de Wyckoff 4a et 4c du groupe d'espace Pnma. Dans LiCdPO<sub>4</sub> c'est le lithium qui occupe la position 4a et le cadmium se situe dans le site 4c. De même dans NaCdPO<sub>4</sub> c'est le cation alcalin qui occupe la position 4a, le Cd étant en 4c. L'inverse a été observé avec NaFePO<sub>4</sub> et LiFePO<sub>4</sub>. Dans LiFePO<sub>4</sub>, le Li est en position 4a (site M(1)) et le Fe en site 4c (site M(2)) de manière analogue à LiCdPO<sub>4</sub>. Par contre dans NaFePO<sub>4</sub> c'est le Fe qui est en site 4a et le sodium en 4c. Compte tenu du fait que dans les composés au Cd, ce sont les cations alcalins qui occupent le site M(1) et le Cd qui se situe dans le site M(2) on peut penser que la substitution Na/Li ne modifie pas la répartition initiale et laisse le site du Cd inaltéré. Toutefois des effets de taille peuvent entrer en jeu, le rayon ionique du Li (0,76 Å) étant plus proche de celui du Cd (0,95 Å) que de celui du Na (1,02 Å). Dans ce cas il faudrait envisager une répartition Na/Cd sur le site M(1) et Li/Cd sur le site M(2) avec la contrainte sur les taux d'occupation  $\tau_{\text{Na+Li}} = \tau_{\text{Cd}}$ . Ce désordre lié au mixage simultané des sites M(1) et M(2) dans la structure olivine a déjà été signalé dans la littérature [17] mais reste apparemment très faible.

. Une autre étude concernant la structure olivine [18] a révélé qu'une substitution dans le réseau anionique (par exemple PO<sub>4</sub>/SiO<sub>4</sub>) pouvait s'accompagner d'un mixage du lithium sur les sites M(1) et M(2) avec changement du degré d'oxydation du cation B pour compenser

la variation de charge  $3^- \rightarrow 4^-$  quand un groupement  $PO_4$  est substitué par un groupement  $SiO_4$ .

· Des substitutions du type lacunaire où x Li sont remplacés par le couple  $x/2 \text{ Cd} + x/2 \square$ , le symbole  $\square$  représentant une lacune, et  $x \text{ Na} \leftrightarrow x/2 \text{ Cd} + x/2 \square$ , ont été observées dans les vanadates  $LiCdVO_4$  et  $NaCdVO_4$  [19] montrant une certaine aptitude du cadmium à se mixer avec le lithium ou le sodium dans des sites de coordinence 6.

Ces remarques nous amènent à penser que la substitution progressive du sodium par du lithium au sein de la matrice  $\beta\text{-NaCdPO}_4$  (maricite) engendre l'apparition de la structure olivine par effets de taille via la formation d'une solution solide  $Na_{1-x}Li_xCdPO_4$  de structure olivine. La diminution des paramètres et du volume de la maille olivine mentionnée dans le tableau III.8 est compatible avec cette hypothèse. Un taux minimal de lithium est nécessaire pour que ces effets de taille puissent se manifester et explique que la maricite et l'olivine coexistent pour un certain domaine de compositions. Mais dans notre cas, le problème est lié à la source de Li qui ne vient pas de  $LiCdPO_4$  mais de LiF. On peut donc envisager que le lithium vienne en substitution du cadmium et que la compensation de charge se produise dans le réseau anionique avec une substitution simultanée de l'oxygène par le fluor conduisant à une formulation  $NaCd_{1-x}Li_xPO_{4-x}F_x$ . Compte tenu de l'exemple de double substitution cationique et anionique évoqué ci-dessus il n'est pas exclu que l'on puisse aboutir à une formulation du type  $Na_{1-y}Li_yCd_{1-x}Li_xPO_{4-x}F_x$ .

En l'état actuel de nos travaux nous ne sommes pas en mesure de préciser quel est le mécanisme exact qui permet d'accommoder le lithium dans la matrice  $NaCdPO_4$  et de provoquer la transition de phase maricite  $\rightarrow$  olivine et des investigations supplémentaires sont en cours.

### **III.3. Etude optique de l'orthophosphate $\beta\text{-NaCdPO}_4$**

#### **III.3.1. Synthèse et caractérisation des phases dopées $\beta\text{-NaCdPO}_4$ : $Eu^{3+}$**

L'optimisation des propriétés optiques d'un matériau commence par une bonne connaissance de celui-ci, passant notamment par la caractérisation physico-chimique de la matrice hôte et des phases parasites susceptibles de se former même en quantité négligeable.

Parmi les techniques « traditionnelles » de synthèse des phosphates en poudres, la méthode de céramisation reste une des plus utilisées, cette technique par voie sèche présentant un certain nombre d'avantages et d'inconvénients. De manière générale, les phosphates de terres rares peuvent être obtenus par cette voie en utilisant comme précurseurs les oxydes de terres rares Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'un ou l'autre des hydrogénophosphates d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ou NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Les orthophosphates d'ions monovalents et divalents, de formule générique ABPO<sub>4</sub>, que nous avons étudiés dans ce travail, sont aussi obtenus par cette méthode, les éléments monovalents et divalents étant souvent apportés sous forme de carbonates A<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et BCO<sub>3</sub>. Le mélange initial des réactifs est soigneusement broyé de manière à constituer une poudre homogène puis subit une étape de préchauffage nécessaire à la décomposition thermique de l'hydrogénophosphate, générant l'oxyde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Après un broyage intermédiaire, le mélange réactionnel est calciné à plus haute température, afin d'obtenir le matériau désiré. Cette méthode par voie sèche nécessite beaucoup de précautions ainsi qu'un contrôle précis des réactifs utilisés afin d'obtenir le composé final avec la stœchiométrie souhaitée. En général, cette technique nécessite une température élevée favorisant les réactions entre solides ; cependant dans le cas précis des orthophosphates étudiés dans le cadre de ce travail, les températures n'excèdent pas 800°C.

En règle générale, les réactions à l'état solide présentent l'avantage d'être rapides et relativement économiques, notamment en ce qui concerne le coût des matières premières. Elles présentent cependant des inconvénients : elles impliquent des températures de calcination qui peuvent être élevées (c'est le cas de certains orthophosphates comme YPO<sub>4</sub> qui est obtenu à 1200°C). De plus la granulométrie des poudres synthétisées est souvent inhomogène et le produit final peut être multiphasé, ce qui peut être dû à la volatilisation d'une partie des réactifs de départ à haute température. Cet inconvénient est minimisé dans le cas de nos matériaux puisque les températures finales vont s'avérer être relativement faibles. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons toutefois pas étudié la morphologie des poudres luminescentes.

Nous présentons dans ce paragraphe le mode opératoire suivi pour la préparation des matériaux dopés β-NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>. Nous reportons également les caractérisations physico-chimiques de ces échantillons, par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. Les techniques expérimentales sont présentées en annexe de ce mémoire.

### III.3.1.1. Synthèse par voie solide

Rappelons en préambule que la matrice d'accueil  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> a été obtenue sous forme pulvérulente par réaction à l'état solide. Le protocole opératoire pour l'obtention de l'orthophosphate  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> est reporté dans le chapitre a déjà été mentionné dans le chapitre II. Il peut être résumé de manière simple par la réaction chimique suivante :



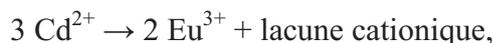
Les caractéristiques des produits de départ (carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, carbonate de cadmium CdCO<sub>3</sub>, dihydrogénophosphate d'ammonium NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) sont reportées en annexe. A noter que le carbonate de sodium a été préalablement déshydraté. En effet, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cristallise avec un certain nombre de molécules d'eau, pouvant aller jusqu'à 10. Un mélange d'hydrates a été parfois constaté lors de l'analyse préalable de ce réactif par diffraction des rayons X, rendant incertaine sa formulation exacte. Le carbonate de sodium déshydraté a été conservé en dessiccateur sous P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou en étuve avant utilisation.

Les mélanges réactionnels ont été par conséquent pesés dans les proportions stoechiométriques molaires telles que Na/Cd/P = 1/1/1. Les réactifs anhydres ont été finement broyés et homogénéisés, placés en nacelle d'alumine et introduits dans un four électrique pour les traitements thermiques.

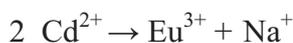
Ceux-ci ont été optimisés afin d'obtenir des phosphates purs. Dans notre cas, deux étapes de calcination ont été nécessaires : nous avons chauffé dans un premier temps le mélange initial à la vitesse de 10 °C par heure jusqu'à 300 °C afin de décomposer les précurseur phosphatés et carbonatés. Le mélange est maintenu à cette température pendant une nuit. Après un broyage intermédiaire, nous avons porté le mélange à la température de synthèse finale optimale, 800°C, maintenue à nouveau pendant 36 heures. Notons que la température est relativement basse, même pour cette technique par voie solide. Ce protocole ne permet pas d'obtenir les formes  $\alpha$  et  $\gamma$  de NaCdPO<sub>4</sub>.

Les matrices dopées par l'ion europium trivalent,  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>, ont été obtenues à l'état solide de manière absolument analogue à celle utilisée pour synthétiser la matrice non dopée. Les températures finales de traitement thermique sont notamment les mêmes. Le

dopage par les ions Eu<sup>3+</sup> a été orienté sur le site de cadmium en utilisant l'oxyde Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme source. Afin d'éviter la formation de lacunes cationiques selon le procédé suivant :



nous avons choisi de compenser la charge électrique par une double substitution selon le protocole suivant :



Les réactions chimiques mises en œuvre pour l'élaboration de ces solutions solides de substitution sont les suivantes :



La matrice β-NaCdPO<sub>4</sub> a été dopée avec différents taux d'euporium trivalent. Les valeurs exprimées en fraction molaire x et en pourcentages atomiques sont les suivantes : x = 0,01 (1 %) ; 0,03 (3 %) ; 0,05 (5 %) ; 0,075 (7,5 %) ; 0,1 (10 %) ; 0,125 (12,5 %).

### III.3.1.2. Caractérisation des phases dopées β-NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>

Rappelons que le phosphate β-NaCdPO<sub>4</sub> cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma (cf. paragraphe III.2.2).

#### a) Diffraction des rayons X

Les différents matériaux pulvérulents de formulation β-NaCdPO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> que nous avons synthétisés ont été analysés dans un premier temps par diffraction des rayons X afin de vérifier leur pureté. Cette étape nous a permis de valider les différentes conditions expérimentales mises en œuvre (température et composition du mélange initial) nécessaires à l'obtention d'échantillons purs destinés aux études optiques.

Dans notre cas, une analyse extrêmement fine des diffractogrammes X peut aussi permettre de déceler la présence de phases parasites ou d'impuretés.

Une phase minoritaire peut parfaitement se dissimuler dans le diffractogramme X expérimental et la solution pour être sûr de sa nature et de sa signature en diffraction X est d'avoir recours à un affinement de type Rietveld en utilisant la procédure "Profile Matching" incluse dans le programme Fullprof [8] pour déconvoluer les pics en recouvrement.

Les études cristallographiques et cristallographiques développées en amont de ce travail de synthèse et présentées au paragraphe III.2.2 ont notamment permis d'accéder aux diffractogrammes X théoriques de ces orthophosphates.

La connaissance des caractéristiques cristallographiques préliminaires (paramètres de maille) permettait alors d'effectuer l'analyse fine des diagrammes de poudre de nos échantillons par la procédure "Profile Matching" évoquée ci-dessus.

La figure III.10 montre l'évolution dans le domaine angulaire  $2\theta = 10-70^\circ$  des diffractogrammes X en fonction du taux de dopage en ions  $\text{Eu}^{3+}$  pour les composés  $\text{Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,125$ ). Nous avons comparé ces diffractogrammes avec celui de la matrice non dopée  $\beta\text{-NaCdPO}_4$  également représenté sur cette figure.

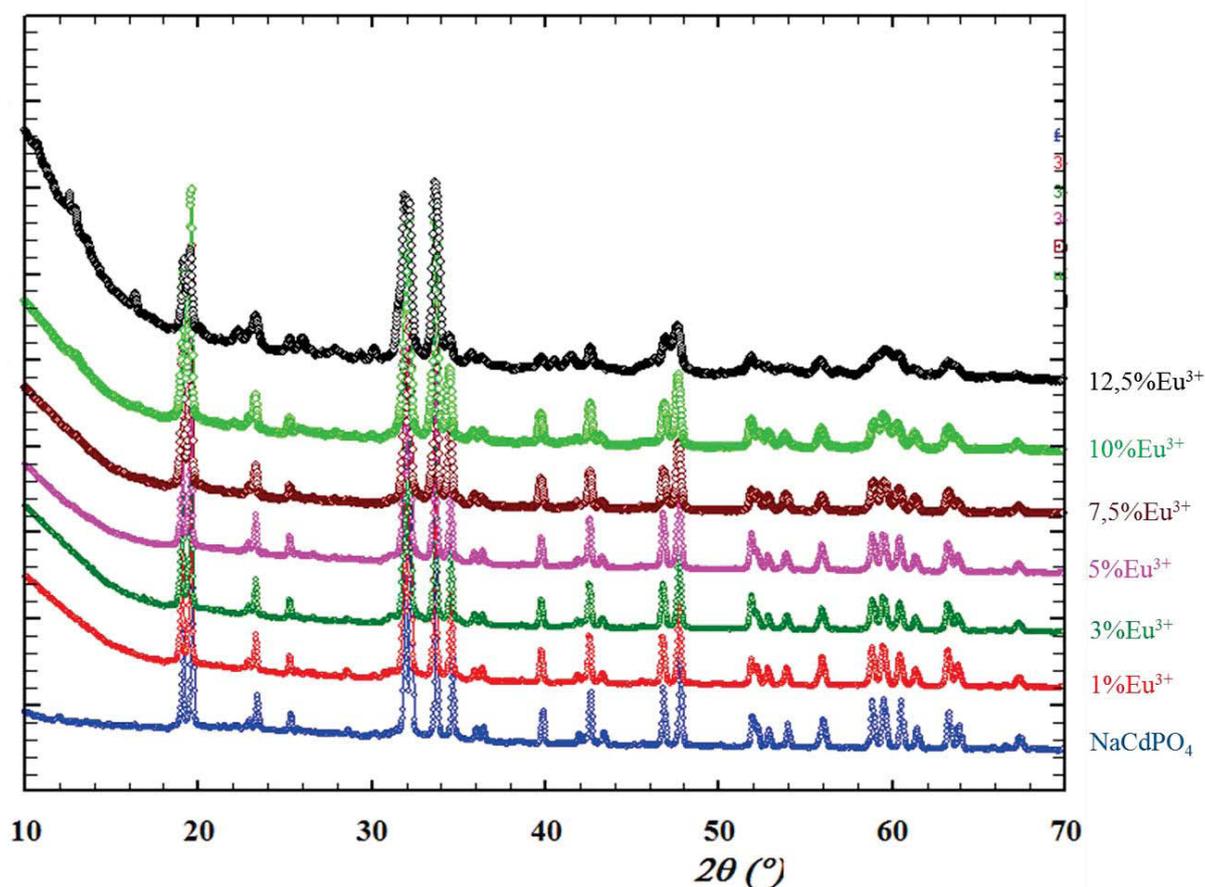


Figure III.10 : Diffractogrammes X des phases  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,125$ ) élaborées par voie solide.

Nous constatons que les diffractogrammes des phases dopées  $\beta\text{-NaCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  sont conformes à celui de l'orthophosphate  $\beta\text{-NaCdPO}_4$  non dopé, quelle que soit la teneur en ions europium trivalent. Nous pouvons donc valider le protocole de synthèse reporté ci-dessus.

A l'aide du programme Fullprof, nous avons calculé les paramètres de maille des différentes phases dopées, en fonction de la teneur en ions actifs. L'évolution des paramètres et du volume de la maille est représentée sur la figure III.11. Le tableau III.9 donne les valeurs de ces paramètres et volumes.

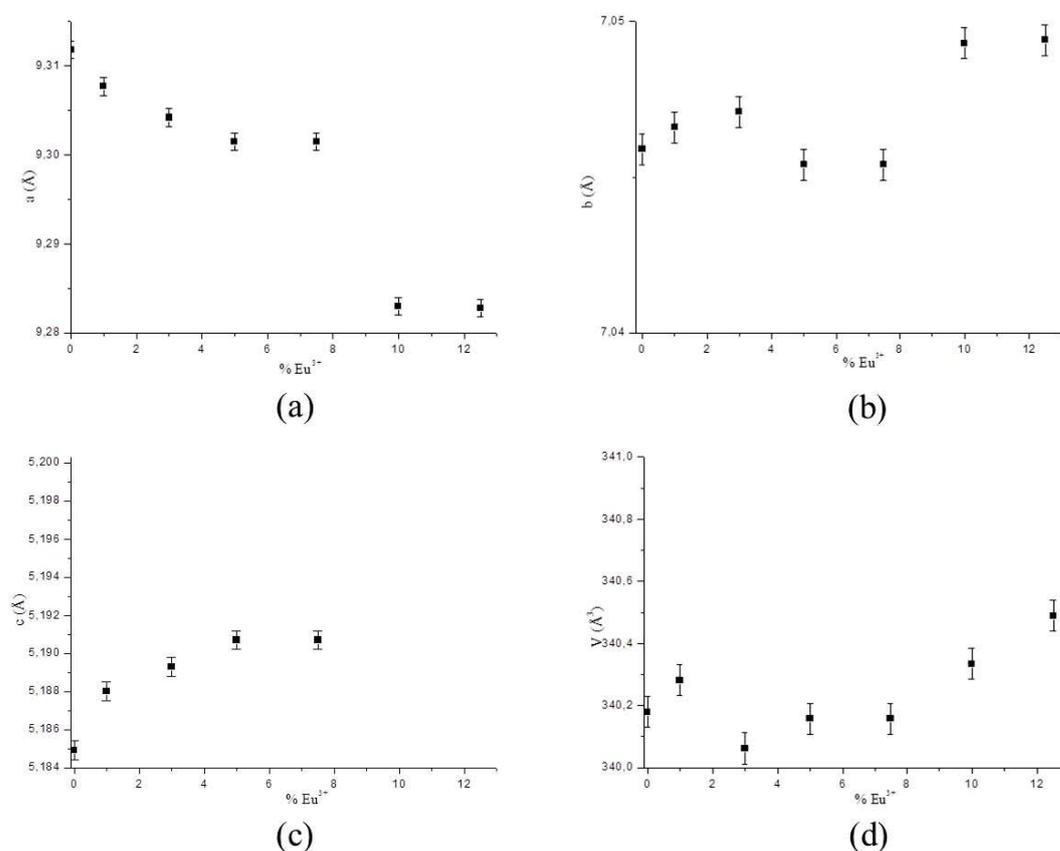


Figure III.11 : Evolution des paramètres et du volume de maille pour les phases  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,01 - 0,125$ ) élaborées par voie solide.

Tableau III.9 : Variations des paramètres de maille et du volume pour les phases  $\beta$ -Na<sub>1+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (0,01 ≤ x ≤ 0,125) élaborées par voie solide.

% Eu <sup>3+</sup>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
0	9,3118	7,0459	5,1849	340,18
1	9,3077	7,0466	5,188	340,281
3	9,3042	7,0471	5,1893	340,062
5	9,3015	7,0454	5,1907	340,158
7,5	9,3015	7,0454	5,1907	340,158
10	9,283	7,0493	5,2007	340,334
12,5	9,2828	7,0494	5,2008	340,489

Globalement, l'évolution est décroissante pour le paramètre a et légèrement croissante pour les paramètres b et c. Nous constatons une très légère augmentation du volume de maille V même s'il est difficile de conclure de manière précise. Une augmentation du volume est attendue consécutivement à la double substitution Eu<sup>3+</sup>/Na<sup>+</sup> effectuée sur le site de l'ion Cd<sup>2+</sup> lors du dopage. En effet, les rayons ioniques des ions, en coordinence 6, impliqués dans les matériaux dopés, sont les suivants : Cd<sup>2+</sup> : 0,95 Å ; Eu<sup>3+</sup> : 0,95 Å ; Na<sup>+</sup> : 1,02 Å. Par conséquent, le couple Eu<sup>3+</sup>/Na<sup>+</sup> a une taille statistiquement plus élevée que l'ion Cd<sup>2+</sup> substitué. Nous reviendrons sur ces résultats dans la partie optique.

### *b) Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)*

La spectroscopie infrarouge est une technique expérimentale rapide et efficace pour identifier les différents groupements de base formant le matériau phosphaté. Elle fournit en quelque sorte l'empreinte digitale du composé étudié. En effet, le nombre et la distribution des fréquences des bandes d'absorption dépendent non seulement de la symétrie ponctuelle de l'ion phosphaté (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, donc des caractéristiques cristallographiques des composés, mais aussi de la nature même de l'anion, celui-ci pouvant être issu de la condensation de tétraèdres PO<sub>4</sub>. Chaque type de liaisons et d'anions absorbe donc dans une région bien définie et caractéristique du spectre, ce qui permet d'identifier la nature des groupements phosphatés. Cette technique peut s'avérer très intéressante car elle permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectables par diffraction des rayons X, ou des composés amorphes. Ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques.

Les deux principaux types de vibration que l'on rencontre, dans une molécule ou un motif et qui peuvent donner lieu à une absorption sont les vibrations de valence (stretching)

et les vibrations de déformation (bending). Seules les vibrations créant une modification du moment dipolaire seront actives en infrarouge.

Les modes de vibration de valence (élongation de la liaison ou stretching) des liaisons P-O dans les orthophosphates (symboles  $\nu_3$  ou  $\nu_{as}$  et  $\nu_1$  ou  $\nu_s$ ) apparaissent généralement dans le domaine 900-1100 cm<sup>-1</sup> et sont généralement classés selon l'ordre suivant ("s" signifiant symétrique et "as" asymétrique) :

$$\nu_{3,as}(\text{O-P-O}) > \nu_{1,s}(\text{O-P-O})$$

Les modes de déformation angulaire de la liaison (bending), couramment notés  $\nu_{4,as}(\text{O-P-O})$  et  $\nu_{2,s}(\text{O-P-O})$ , (le symbolisme  $\delta$  étant parfois utilisé) ainsi que des modes de vibration externes ou de réseau sont généralement observés dans le domaine 400-600 cm<sup>-1</sup>, donc à fréquences plus basses que pour les vibrations de valence.

De nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation par spectroscopie infrarouge des orthophosphates de formulation ABPO<sub>4</sub> [20, 21].

Chaque type structural est caractérisé par un spectre IR qui lui est propre. On constate, toutefois, une grande analogie dans l'allure générale des spectres infrarouge, d'autant plus évidente que le réseau phosphaté est peu différent d'un type structural à l'autre.

Afin de compléter les résultats des affinements structuraux effectués à partir de la diffraction X sur poudre, nous avons enregistré les spectres infrarouges des phases  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> dopés en ions Eu<sup>3+</sup> dans un domaine de fréquences compris entre 400 et 1400 cm<sup>-1</sup> qui correspond à l'observation des bandes caractéristiques des orthophosphates. Ces spectres sont reportés sur la figure III.12 où nous avons joint le résultat obtenu pour la matrice d'accueil pour comparaison.

Les spectres enregistrés pour les échantillons dopés en ions Eu<sup>3+</sup> sont en tous points similaires à celui de la matrice non dopée. Nous avons établi à partir de la diffraction des rayons X (figure III.10) que les ions Eu<sup>3+</sup> intégraient relativement bien la matrice d'accueil, notamment par l'absence de phases impures. Pour ce matériau, les résultats en IR confirment bien les résultats obtenus en diffraction des rayons X et apportent une nouvelle

preuve de la bonne incorporation des ions actifs sur les sites du cadmium et de l'existence d'une solution solide relativement étendue pour ce type de structure.

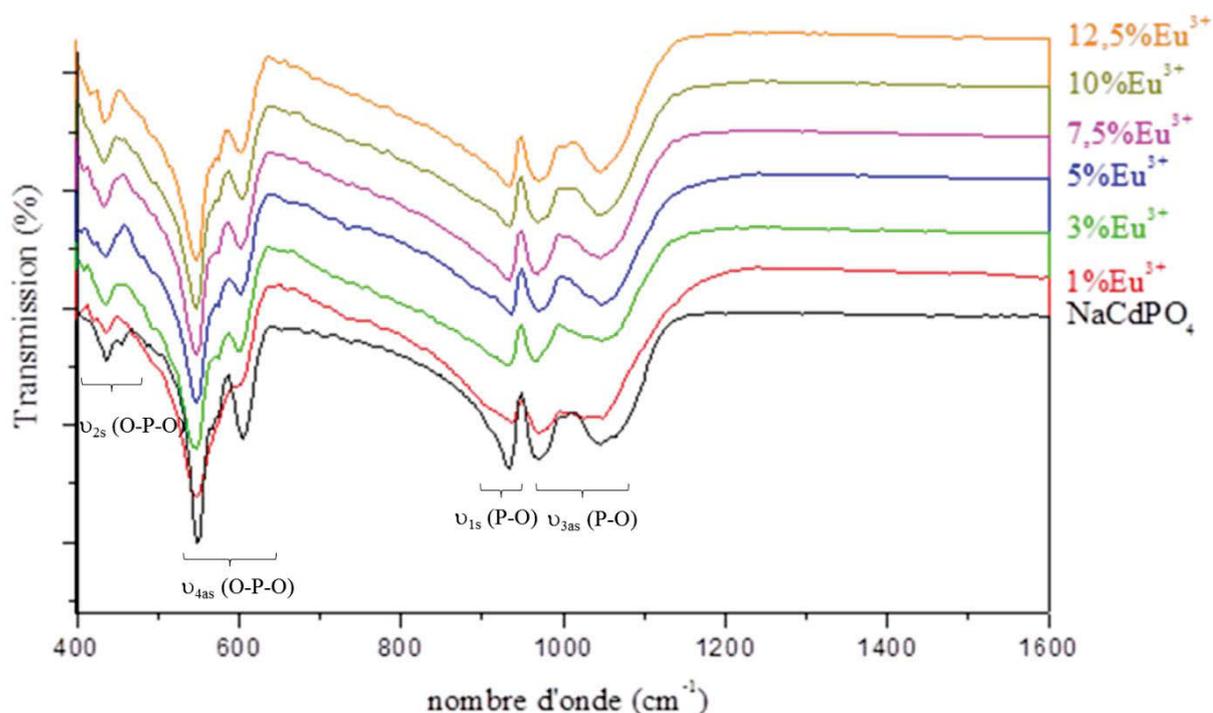


Figure III.12 : Spectres infrarouge des échantillons  $\beta$ - $NaCdPO_4$  et des composés dopés  $\beta$ - $Na_{1+x}Cd_{1-2x}Eu_xPO_4$  élaborés par voie solide.

De manière générale, la bande de vibration située au voisinage de  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation antisymétriques  $\nu_{3,as}(P-O)$  des groupements  $PO_4^{3-}$ . La bande étroite observée vers  $950\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation symétriques  $\nu_{1,s}(P-O)$ . Les bandes de vibration situées dans le domaine  $550-600\text{ cm}^{-1}$  et vers  $450\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation antisymétriques  $\nu_{4,s}(O-P-O)$  et symétriques  $\nu_{2,s}(O-P-O)$ .

Les résultats relatifs à l'attribution des bandes observées sur le spectre IR du composé  $\beta$ - $NaCdPO_4$  sont présentés dans le tableau III.10.

Par ailleurs, dans notre cas, la température de synthèses relativement basse de la matrice d'accueil et des phases dopées aurait pu conduire à la présence de groupements

phosphates condensés, de type pyrophosphate P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> ou polyphosphates (PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>n-</sup>. Les bandes de valence  $\nu_{as}(P-O-P)$  et  $\nu_s(P-O-P)$  caractéristiques de groupements PO<sub>4</sub> condensés apparaissent dans une région où les bandes des orthophosphates ne sont pas détectées, notamment dans le domaine 700-1000 cm<sup>-1</sup>.

Tableau III.10 : Attribution des bandes de vibration observées sur le spectre infrarouge de l'orthophosphate  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> (fréquences en cm<sup>-1</sup>).

Attribution	$\beta$ -NaCdPO <sub>4</sub>
$\nu_3$ (as) (P-O)	1064
	1041
	971
$\nu_1$ (s) (P-O)	933
$\nu_4$ (as) (O-P-O)	605
	566
	547
$\nu_2$ (s) (O-P-O)	455
	435

Par ailleurs, dans notre cas, la température de synthèses relativement basse de la matrice d'accueil et des phases dopées aurait pu conduire à la présence de groupements phosphates condensés, de type pyrophosphate P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> ou polyphosphates (PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>n-</sup>. Les bandes de valence  $\nu_{as}(P-O-P)$  et  $\nu_s(P-O-P)$  caractéristiques de groupements PO<sub>4</sub> condensés apparaissent dans une région où les bandes des orthophosphates ne sont pas détectées, notamment dans le domaine 700-1000 cm<sup>-1</sup>. D'autre part, les vibrations  $\nu_{as}(O-P-O)$  et  $\nu_s(O-P-O)$  relatives aux groupements PO<sub>4</sub> "unitaires" de ces phosphates condensés apparaissent pour des fréquences de vibration plus élevées que pour les orthophosphates (1250 cm<sup>-1</sup> environ pour les polyphosphates par exemple contre 1000-1100 cm<sup>-1</sup> pour les orthophosphates). Il est donc aisé à ce niveau de différencier ces deux types de groupements, isolés ou condensés. Ces considérations permettent de confirmer l'absence d'impuretés de type polyphosphates ou pyrophosphates dans nos matériaux et de valider les températures de calcination.

### III.3.2. Propriétés optiques de $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>

L'élaboration et le développement de nouveaux luminophores, à base d'ions lanthanidiques, constituent un thème de recherche important, puisqu'ils peuvent conduire à de nombreuses applications dans les domaines de l'éclairage, de la visualisation, du marquage, des scintillateurs pour les écrans radiologiques, etc.....

De nombreuses études sont consacrées aux systèmes émettant fortement dans le visible sous des excitations dans l'ultraviolet (UV), l'ultraviolet du vide (VUV), l'infrarouge (IR) ou plus énergétiques comme les rayonnements X,  $\gamma$ . Cet engouement a été provoqué par l'apparition de nouveaux dispositifs technologiques comme les écrans de grande dimension pour l'affichage et la diffusion de l'information, les sources d'éclairage à économie d'énergie, les supports de numérisation et d'imageries médicales susceptibles de remplacer à terme les films radiologiques par exemple ou les marqueurs fluorescents. On notera aussi des applications comme les lampes fluorescentes compactes, les écrans à excitation plasma, les diodes électroluminescentes, la micro-tomographie numérique ou l'apparition de marqueurs à conversion infrarouge : les documents administratifs ou les billets de banque en sont le parfait exemple.

De manière générale, la conception de ces dispositifs passe par l'identification des centres émetteurs de la lumière, les interactions avec l'environnement structural, les mécanismes de transfert d'énergie et l'optimisation de la fluorescence de l'ion actif pour arriver à des rendements d'émission de lumière acceptable. Le choix de la matrice hôte est souvent lié à ses performances telles que la stabilité chimique et thermique, un bon rendement d'émission fluorescente de lumière, une durée de vie convenable à l'application désirée.

Un des objectifs de ce travail de thèse est d'évaluer les propriétés optiques d'orthophosphates et de fluorophosphates à base de cadmium.

Dans les paragraphes III.3, III.4 et IV.7, nous présentons l'étude des propriétés optiques de l'ion Eu<sup>3+</sup> dans les matrices  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>, LiCdPO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F, synthétisées par voie solide classique. L'étude spectroscopique conduite sur ces matériaux possédant des structures différentes permettra de mettre en avant le lien entre l'aspect cristallographique et les propriétés optiques du composé étudié.

La fluorescence de l'ion europium trivalent dans ce type de phosphates a été plus particulièrement étudiée afin de comparer les performances de ces matériaux en fonction de leur formule chimique, de leurs propriétés structurales et de la concentration en ions dopants au sein de la matrice d'accueil. L'ion  $Eu^{3+}$  a également été utilisé comme sonde structurale et a permis de relier les résultats de l'étude optique aux données cristallographiques.

### III.3.2.1. Luminescence des ions de terres rares

Les lanthanides, ou ions de terres rares, sont uniques parmi les éléments car ils présentent des propriétés identiques, évoluant lentement, du début à la fin de la sous-couche 4f. Une caractéristique intéressante de la plupart des ions lanthanides luminescents (à l'exclusion des ions  $Ce^{3+}$  et  $Eu^{2+}$  par exemple) consiste en une émission de raies fines, qui va conduire à une grande pureté de la couleur de la lumière émise. La couleur d'émission dépend de l'ion lanthanidique, mais est largement dépendante de son environnement.

L'ion qui a retenu notre attention pour cette étude est l'ion europium trivalent  $Eu^{3+}$  dont l'émission principale est souvent observée dans le domaine du rouge vers 615-620 nm. Nous décrirons de manière plus précise les caractéristiques optiques de cet ion dans le paragraphe III.3.2.2.

Lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans la classification périodique, l'effet d'écran dû à la présence des électrons f dans la sous-couche augmente légèrement moins vite que la charge du noyau. Ceci entraîne une augmentation faible de la charge effective du noyau et donc une diminution lente du rayon atomique. Contrairement au cas des ions de transition, cette contraction est régulière jusqu'à la fin de la série des éléments 4f et est appelée contraction lanthanidique. Les ions  $Ln^{3+}$  possèdent une configuration électronique à couche externe complète. Ils sont donc peu polarisables. Ils ne peuvent donc pas se prêter à la formation de liaisons covalentes, et donnent donc lieu à des interactions presque exclusivement électrostatiques. En dépit de leur tendance à donner des ions au degré d'oxydation (+3), du fait de la présence de cette couche externe complète, les terres rares possèdent des propriétés comparables à celle des alcalins et des alcalinoterreux, mais très différentes de celles des éléments d.

Cette couche 4f présente également une particularité intéressante : son extension spatiale est moins importante que les deux couches 5s et 5p qui lui sont pourtant inférieures en énergie.

Ce confinement de l'orbital 4f est d'autant plus important que l'on avance dans la série des lanthanides. On parle de contraction lanthanidique. Les électrons de la couche 4f sont donc protégés des influences électrostatiques extérieures et du champ cristallin. Ce blindage électrostatique explique aussi la réactivité chimique peu différenciée des lanthanides et les difficultés de séparation et de purification qui en ont longtemps résulté.

Les orbitales f étant des orbitales profondes, elles subissent très peu l'influence de l'environnement. Le couplage spin-orbite est plus important que le champ cristallin. Par conséquent les états différant par leur valeur de J ( $L-S \leq J \leq L+S$ ) sont suffisamment éloignés en énergie pour être séparés sur le spectre électronique. Le nombre de transitions peut donc être important. Ainsi, dans les complexes des terres rares, les bandes d'absorption dues aux transitions f-f ne subissent pas l'élargissement dû aux vibrations des ligands, et sont donc très étroites et bien résolues. Nous apportons ci-dessous quelques informations supplémentaires sur la compréhension des spectres de luminescence des ions de terres rares et sur les règles de sélection.

### a) *L'ion libre*

Afin d'interpréter les divers phénomènes influençant les transitions électroniques des éléments lanthanidiques, on utilise un hamiltonien (noté H) satisfaisant à l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi$$

Pour un atome libre à n électrons, l'hamiltonien H s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + H_{so}$$

Le premier terme correspond à la somme des énergies cinétiques de chacun des électrons, le second terme est relatif à l'énergie potentielle des électrons autour du noyau et le

dernier terme traduit la répulsion coulombienne correspondant à l'interaction entre paires d'électrons.

Pour des atomes complexes à  $n$  électrons, on utilise l'approximation du champ central pour simplifier l'hamiltonien  $H$  du système. Dans cette approximation, chaque électron évolue indépendamment autour du noyau et subit l'influence d'un champ central de symétrie sphérique correspondant au potentiel du noyau et au potentiel créé par tous les autres électrons. On appelle cet hamiltonien  $H_{CF}$ .

A partir de cette approximation, on peut définir un nouvel hamiltonien  $H_{RE}$  correspondant à la répulsion électrostatique (ou inter électronique). Cet opérateur sépare les différents termes  $^{2S+1}L$ .  $S$  et  $L$  sont respectivement les nombres quantiques de spin total et orbitaire total.

Enfin, on doit aussi tenir compte des interactions de couplage « spin-orbite ». Pour cela on fait intervenir un dernier terme  $H_{SO}$  correspondant au couplage entre les moments magnétiques dus au spin et au mouvement orbital électronique. L'effet de ce dernier hamiltonien a pour conséquence de décomposer les termes en niveaux définis par  $^{2S+1}L_J$  où  $J$  est le nombre quantique total tel que  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Chaque niveau est  $(2J + 1)$  fois dégénéré. Les  $(2J + 1)$  sous-niveaux sont séparés par l'effet du champ cristallin.

En conclusion, on peut considérer l'hamiltonien total  $H$  relatif à l'ion libre comme la somme de trois hamiltoniens :

$$H = H_{CF} + H_{RE} + H_{SO}$$

### ***b) L'ion dans son environnement chimique***

Lorsque l'ion lanthanidique est incorporé dans un cristal ou en présence d'un ligand organique, sa configuration électronique va être perturbée ; sa symétrie ne sera plus sphérique et correspondra à la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par l'atome. Dans ces conditions la dégénérescence des niveaux va être levée du fait de l'interaction de l'atome avec son environnement chimique, soit par l'effet du champ électrique (champ cristallin) si l'on considère le cation entouré par des charges négatives possédant une certaine symétrie, soit par l'effet des liaisons chimiques (champ des ligands) imposant des relations directionnelles préférentielles par rapport aux atomes voisins.

En considérant l'action du milieu cristallin comme une perturbation supplémentaire par rapport aux interactions précédemment décrites, on peut ajouter à l'hamiltonien du système un nouveau terme  $H_c$  (hamiltonien champ cristallin), ayant pour effet de séparer les  $2J + 1$  sous-niveaux (souvent appelés niveaux Stark) associés à chaque niveau  $^{2S+1}L_J$ . Sur la figure III.13 on peut voir les différents niveaux électroniques de l'ion trivalent  $Ln^{3+}$  ainsi que l'effet des différentes composantes de l'hamiltonien du système sur la position et la dégénérescence de ces niveaux.

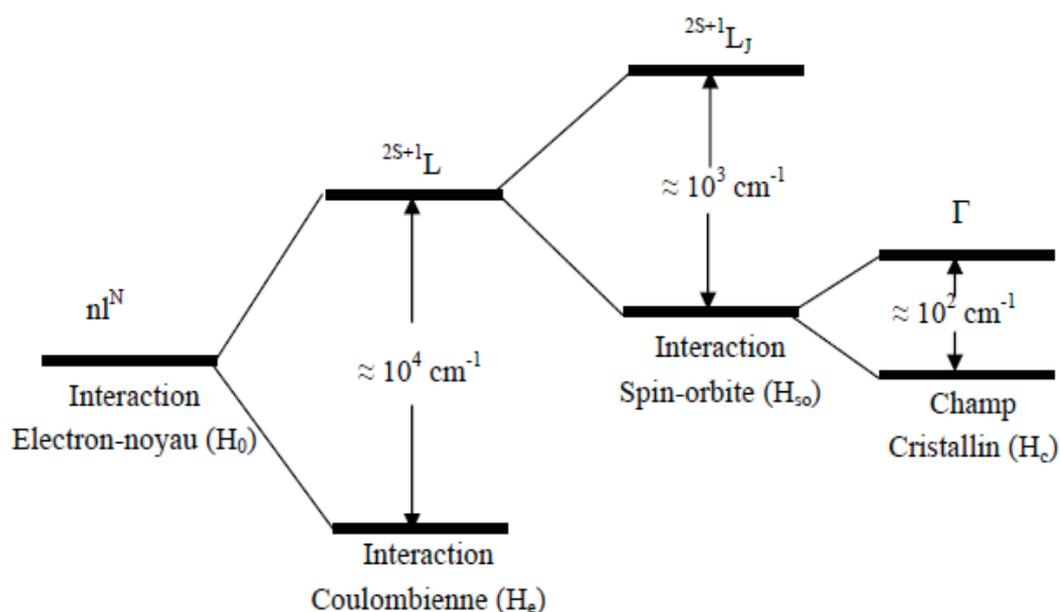


Figure III.13: Ordre de grandeur des énergies mise en jeu dans la théorie des perturbations appliquée à la configuration  $4f^n$  de l'ion  $Ln^{3+}$ .

Les transitions radiatives entre niveaux électroniques sont dues à l'action d'un champ électromagnétique. L'opérateur associé à ce champ se décompose principalement en deux termes : un opérateur dipolaire électrique (DE) et un opérateur dipolaire magnétique (DM).

La plupart des transitions électroniques observées sont de nature DE. Elles sont cependant interdites entre états de même parité par la règle de Laporte. Toutes les transitions intraconfigurationnelles sont interdites par cette règle, seules des transitions entre configurations de parités différentes (par exemple  $4f^6 \rightarrow 4f^5d^1$  pour  $Eu^{3+}$ ) sont permises. S'ajoute à cette règle une seconde interdiction pour  $\Delta S \neq 0$  : toutes les transitions de

longueurs d'ondes visibles dans  $Eu^{3+}$  sont par conséquent interdites. Toutefois, ces transitions intraconfigurationnelles de nature DE peuvent être observées, bien que beaucoup moins intenses que les transitions permises en raison de la relaxation des règles précédentes. Leur apparition est interprétée comme le résultat du mélange des fonctions d'ondes électroniques des configurations  $4f^n$  et  $4f^{n-1}5d$  de parités opposées, provenant des termes impairs contenus dans l'hamiltonien de champ cristallin, de sorte que les états de l'ion  $TR^{3+}$  n'ont pas de parité définie. Pour une simple estimation du nombre de raies attendues dans un spectre, on peut considérer la seule configuration  $4f^n$  puisque le mélange ne modifie pas les propriétés de symétrie des niveaux. D'autre part, les transitions intraconfigurationnelles sont permises à l'ordre dipolaire magnétique, puisque l'opérateur correspondant est pair.

Les transitions permises à l'ordre dipolaire électrique (DE) vérifient aussi les règles de sélection suivantes :

$$|\Delta J| \leq 6 \text{ et si } J \text{ ou } J' = 0 \text{ alors } |\Delta J| = 2, 4, 6$$

La transition  $0 \leftrightarrow 0$  interdite est cependant permise dans les groupes de symétrie  $C_s$ ,  $C_n$  et  $C_{nv}$  car un mélange des états provoqué par la force du champ cristallin lève cette interdiction.

Les autres règles sont:

- $\Delta S = 0$
- $\Delta l = \pm 1$  (règle de Laporte)
- $\Delta L \leq 6$

Les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection pour un ion présent dans une matrice sont les mêmes que pour l'ion libre. Elles sont définies par:

- $\Delta l = 0$  (pas de changement de parité)
- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$  avec  $0 \leftrightarrow 0$  interdite

Ces règles de sélection ne sont pas strictes du fait des mélanges des états introduits par les hamiltoniens d'interaction spin-orbite (mélange en L et en S) et de champ cristallin (mélange en J).

A ces règles de sélection il faut ajouter l'effet de la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par l'ion dans le cristal. Cet effet a pour résultat de décomposer chaque transition d'émission en un certain nombre de raies. Des calculs théoriques, basés sur l'utilisation des tables de caractères, permettent ainsi de dénombrer précisément les raies d'émission correspondant aux transitions DE et DM.

### III.3.2.2. Choix de l'ion $Eu^{3+}$

Un ion porté dans un état excité, sous l'effet d'un apport d'énergie extérieur, réintègre son état fondamental avec le plus souvent émission de lumière. Dans le cas des ions de terres rares trivalents de structure électronique (cœur)<sup>46</sup>  $4f^n$  ( $5s^2$ ,  $5p^6$ ), la sous couche interne non remplie  $4f^n$  est séparée de l'environnement de l'ion par les deux sous-couches saturées  $5s^2$  et  $5p^6$ . Les interactions entre les fonctions d'onde de ces électrons et celles du cortège électronique des ions voisins dans un édifice cristallin sont alors faibles. Or, ce sont ces électrons  $4f$  qui jouent un rôle primordial dans les propriétés spectroscopiques de ces éléments dits de " transition interne ". Ainsi, les spectres de luminescence se composent de raies très fines caractéristiques des transitions entre états électroniques purs.

Parmi les ions lanthanides, l'ion trivalent  $Eu^{3+}$  occupe une place privilégiée, d'une part par son aptitude à émettre une intense fluorescence rouge dont les applications sont largement connues dans les domaines de l'éclairage, de la visualisation, de la scintillation et de l'imagerie, et d'autre part pour son extrême sensibilité au champ des ligands coordonnants permettant non seulement d'analyser une distribution ou une multiplicité des sites mais aussi de mettre en évidence une distorsion locale à l'origine d'un écart à la symétrie idéale du site cristallographique occupé par le centre émetteur.

L'interprétation complète des spectres optiques des ions lanthanides trivalents dans le cristal de  $LaCl_3$  menée par Carnall *et al.* [22] a permis d'indexer l'ensemble de leurs niveaux d'énergie et d'établir ainsi le diagramme énergétique associé à ces ions.

Le diagramme énergétique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est représenté sur la figure III.14. Le terme fondamental est constitué de sept niveaux  ${}^7\text{F}_J$ , J variant de 0 à 6, le niveau  ${}^7\text{F}_0$  étant le niveau le plus bas.

L'écart énergétique entre le premier état excité ( ${}^5\text{D}_0$ ) et le plus haut niveau de l'état fondamental ( ${}^7\text{F}_6$ ) étant élevé comparativement aux énergies de vibration des matrices inorganiques, l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  possède une fluorescence intense issue du niveau  ${}^5\text{D}_0$ . Notamment, la transition d'émission  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  située à environ 620 nm donne lieu à une intense fluorescence rouge.

En principe, les transitions à partir ou vers les niveaux 4f sont possibles pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  et dépendent de la structure cristalline, en particulier de la symétrie du site occupé par  $\text{Eu}^{3+}$ . Par conséquent, avec un choix approprié de la matrice hôte, la couleur de l'émission peut être modulée sur un domaine restreint allant du vert au rouge.

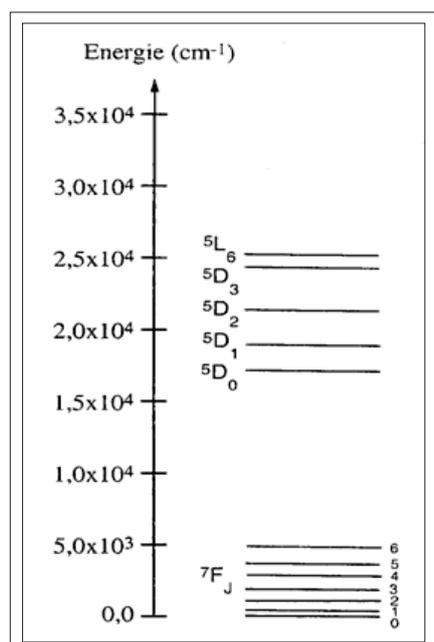


Figure III.14: Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans un cristal de  $\text{LaCl}_3$ .

Le tableau III-11 présente la nature des principales transitions de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  et les couleurs associées. Les intensités relatives de ces transitions dépendent de la nature du site cristallographique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Dans un site centro-symétrique, les principales transitions

observées sont de nature dipolaire magnétique. En revanche, si le site est non centro-symétrique, les transitions de nature dipolaire électrique sont généralement plus intenses. De plus, l'intensité de certaines raies d'émission est particulièrement sensible au champ de ligands. Ces transitions appelées hypersensibles donnent des informations importantes sur la coordinance du site de l'ion actif, ce qui est le cas de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

La spectroscopie de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  suscite donc un intérêt tout particulier du fait de sa sensibilité extrême à l'environnement cristallin qui permet de l'utiliser comme sonde ponctuelle dans de nombreux matériaux et en particulier dans ceux qui contiennent des cations de terre rare dont les rayons ioniques sont voisins de celui de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Tableau III- 11: Caractéristiques des principales transitions observées pour  $\text{Eu}^{3+}$

Transitions	Nature	$\Delta J$	Couleur	Symétrie du site
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	Dipolaire	1	Verte	Centro-symétrique
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	Dipolaire	1	Orange	Centro-symétrique
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	Dipolaire	2	Rouge	Non Centro- symétrique
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	Dipolaire	4	Rouge	Non Centro-symétrique

L'utilisation d'une sonde ponctuelle en luminescence permet de déterminer la symétrie d'un site cristallographique donné et constitue en un sens une méthode d'analyse structurale plus fine que la diffraction de rayons X. En effet, elle permet non seulement de confirmer la symétrie locale mais elle peut aussi mettre en évidence une faible distorsion du site, indécélable par les méthodes radiocristallographiques qui sont des méthodes globales caractéristiques de l'ordre moyen.

L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  en particulier, dont la fluorescence présente des spectres de raies fines, est un élément de choix ; il permet généralement de dénombrer les raies sans ambiguïté et, à partir de là, de déterminer la nature du ou des sites occupés par l'ion dopant.

L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est d'autant plus intéressant en spectroscopie optique du fait de son niveau fondamental ( $^7F_0$ ). En effet, la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  (permise pour les groupes de symétrie  $C_s$ ,  $C_n$  et  $C_{nv}$ ) ne peut être décomposée par l'effet du champ cristallin, elle est donc unique quelle que soit la symétrie du site de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Ainsi, l'analyse détaillée de cette transition, en

utilisant la spectroscopie de fluorescence induite par laser, permet de connaître le nombre de sites occupés par le centre émetteur dans le système étudié.

### III.3.2.3. Propriétés optiques des phosphates de terres rares

Dans le domaine de l'optique, la grande variété de formulation des phosphates permet d'obtenir des composés dont les propriétés optiques peuvent être optimisées. Les matériaux phosphatés sont ainsi connus comme luminophores pour les lampes fluorescentes, les scintillateurs ou comme matériaux à effet laser.

Après la découverte de la lumière blanche résultant de la combinaison des deux émissions simultanées de l'antimoine vers 480 nm et du manganèse vers 600 nm dans l'apatite  $Ca_5(PO_4)_3F$  dopée à la fois par  $Sb^{3+}$  et  $Mn^{2+}$  [23], les phosphates de terres rares ont trouvé leur application dans les lampes trichromatiques, pour l'optimisation de la composante bleue dans  $(Sr, Ba, Ca)_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu^{2+}$  et la composante verte dans  $LaPO_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$  [24, 25]. Ces matériaux ont été aussi étudiés pour répondre à une nécessité "écologique" en essayant de supprimer le mercure dans les tubes fluorescents [26] et dans le but de trouver des éléments générateurs de la couleur verte pour une application dans les panneaux à plasma couleur, comme c'est le cas des polyphosphates  $Ln(PO_3)_3$  ( $Ln^{3+} = Y^{3+}, La^{3+}$  et  $Gd^{3+}$ ) dopés  $Tb^{3+}$  [27].

Concernant les applications pour l'éclairage, notamment les LED, les études concernant la luminescence d'ions lanthanidiques insérés dans des orthophosphates se sont multipliées, l'idée étant souvent de générer une lumière blanche, après une excitation par une diode UV ou bleue, émise par un matériau unique incorporant une association judicieuse d'ions actifs. Beaucoup de chercheurs s'intéressent aussi à l'émission des couleurs primaires bleu-vert-rouge. Nous pouvons citer à titre d'exemple les formulations  $Ba_3La(PO_4)_2 : Eu^{3+}$  pour le rouge [28],  $Ca_9Y(PO_4)_7 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$  pour le vert [29] et  $KCaPO_4 : Eu^{2+}$  pour le bleu [30]. Il est plus difficile d'obtenir un blanc pur (coordonnées trichromatiques  $x = y = 0,33$ ) dans une seule matrice multidopée. On peut toutefois citer à titre d'exemple une formulation de type  $Sr_3Y(PO_4)_2 : Tm^{3+}, Dy^{3+}$  [31].

### III.3.2.4. Etude optique des phases dopées $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>

#### a) Etude bibliographique des composés NaMPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>

En préambule de ce paragraphe, nous reportons ci-après quelques résultats succincts, représentatifs de la littérature concernant les propriétés optiques de l'ion Eu<sup>3+</sup> incorporé dans les orthophosphates doubles de sodium et d'éléments divalents (essentiellement des alcalino-terreux ou Zn), en vue d'applications dans les dispositifs optiques. De manière générale, ces matrices ont été relativement peu étudiées, tout au moins avec cet ion actif. De plus certaines données structurales ne sont pas connues, notamment pour NaSrPO<sub>4</sub>, ce qui ne permet pas d'établir un lien précis entre propriétés spectroscopiques et cristallographiques.

NaMgPO<sub>4</sub> [32-34], NaCaPO<sub>4</sub> [35, 36], NaSrPO<sub>4</sub> [37] et NaBaPO<sub>4</sub> [38, 39] dopés en ions Eu<sup>3+</sup> présentent généralement une émission rouge-orange liée principalement à une émission dipolaire électrique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  plus intense que l'émission dipolaire magnétique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . Les auteurs concluent ainsi sur la symétrie locale relativement faible de l'ion Eu<sup>3+</sup>. Hormis cela, les auteurs n'établissent pratiquement aucun lien avec les données structurales bien que certaines existent. Seuls Zhang et al [39] démontrent que l'ion Eu<sup>3+</sup> est incorporé dans les deux sites cristallographiques disponibles de la matrice NaBaPO<sub>4</sub>. L'ion Eu<sup>3+</sup> est principalement incorporé sur le site de l'ion alcalino-terreux. Plusieurs auteurs [33, 36, 37, 38] évitent la présence de lacunes cationiques en effectuant une double substitution sur le site de l'ion divalent par le biais de l'utilisation d'ions alcalins, principalement Li<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>. Long et al [33] et Chen et al [36] démontrent que l'apport d'ion Na<sup>+</sup> permet d'augmenter l'intensité de fluorescence émise par l'ion luminogène. Li *et al.* [38] déterminent que la compensation de charge par Li<sup>+</sup> permet d'augmenter plus l'intensité que la compensation de charge par Na<sup>+</sup>. L'orthophosphate NaZnPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> [40] présente également une émission rouge-orange mais dans ce cas l'émission  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  est plus intense que la fluorescence  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; ces auteurs ne précisent pas la localisation des ions actifs dans leur matrice.

Les spectres d'émission et d'excitation de la fluorescence de l'ion europium trivalent dans les composés  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> ont été enregistrés à température ambiante en utilisant le dispositif expérimental décrit en annexe de ce mémoire. Rappelons donc que les échantillons étudiés ci-après ont pour formule  $\beta$ -Na<sub>1+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>. Les protocoles de synthèse par voie solide et la caractérisation physico-chimique de ces matériaux sont décrits précédemment dans ce paragraphe.

### b) Emission de la fluorescence

Sur la figure III.15, nous avons représenté le spectre d'émission de la fluorescence de l'ion Eu<sup>3+</sup> dans la phase dopée  $\beta$ -Na<sub>1+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (x = 0,05) enregistré à 300 K dans le domaine 570-720 nm, sous excitation dans le niveau <sup>5</sup>L<sub>6</sub> à 398 nm.

Pour cette teneur en ions actifs Eu<sup>3+</sup>, nous observons les transitions d'émission à partir du niveau émetteur <sup>5</sup>D<sub>0</sub> vers l'état fondamental <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0 - 4). D'après les règles de sélection, les transitions d'émission <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0,2,4</sub> sont dipolaires électriques ( $\Delta J = 2,4$ , <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>, permises uniquement pour de basses symétries locales telles C<sub>s</sub>, C<sub>n</sub> and C<sub>nv</sub>), tandis que la transition d'émission <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> est de nature dipolaire magnétique ( $\Delta J = 1$ ). De manière générale, les transitions dipolaires électriques sont favorisées par le mélange des orbitales 4f avec les orbitales de parité opposée. La transition dipolaire électrique (DE) <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, dont le maximum est situé vers 620 nm, est plus intense que la transition dipolaire magnétique (DM) <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>, dont le maximum est situé vers 592 nm, ce qui suppose que l'ion Eu<sup>3+</sup> est localisé dans un site non centro-symétrique.

Sous cette excitation en limite UV-bleu, aucune émission provenant des niveaux excités <sup>5</sup>D<sub>2</sub> et <sup>5</sup>D<sub>1</sub> n'est observée, même à faible concentration en ions actifs. Dans ce cas, la faible probabilité du processus de relaxation croisée <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>5</sup>D<sub>0</sub>; <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> aurait pu permettre de détecter une émission issue du niveau <sup>5</sup>D<sub>1</sub>. Ceci n'est observé ni dans le matériau NaCdPO<sub>4</sub> activé en ions Eu<sup>3+</sup>, ni dans les matériaux LiCdPO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F dont nous reparlerons plus loin. L'absence d'émissions issues des états excités supérieurs est probablement due à un mécanisme de désexcitation non radiative par multiphonons. Ce processus est à l'origine du peuplement du niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub> situé vers 17250 cm<sup>-1</sup> à partir des niveaux immédiatement supérieurs, <sup>5</sup>D<sub>2</sub> situé vers 21500 cm<sup>-1</sup> et <sup>5</sup>D<sub>1</sub> situé vers 19000 cm<sup>-1</sup>. Il est d'autant plus probable que le nombre de phonons intervenant dans ce mécanisme est faible, ce qui signifie qu'ils doivent avoir une fréquence (ou énergie) importante pour combler les écarts énergétiques <sup>5</sup>D<sub>2</sub> - <sup>5</sup>D<sub>1</sub> et <sup>5</sup>D<sub>1</sub> - <sup>5</sup>D<sub>0</sub>. Signalons que, d'après les résultats d'analyse Raman non reportés ici, la fréquence de coupure de phonons est de l'ordre de 1100 cm<sup>-1</sup>. L'intervention d'un ou deux phonons suffit pour que la relaxation non radiative alimente efficacement le niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub>.

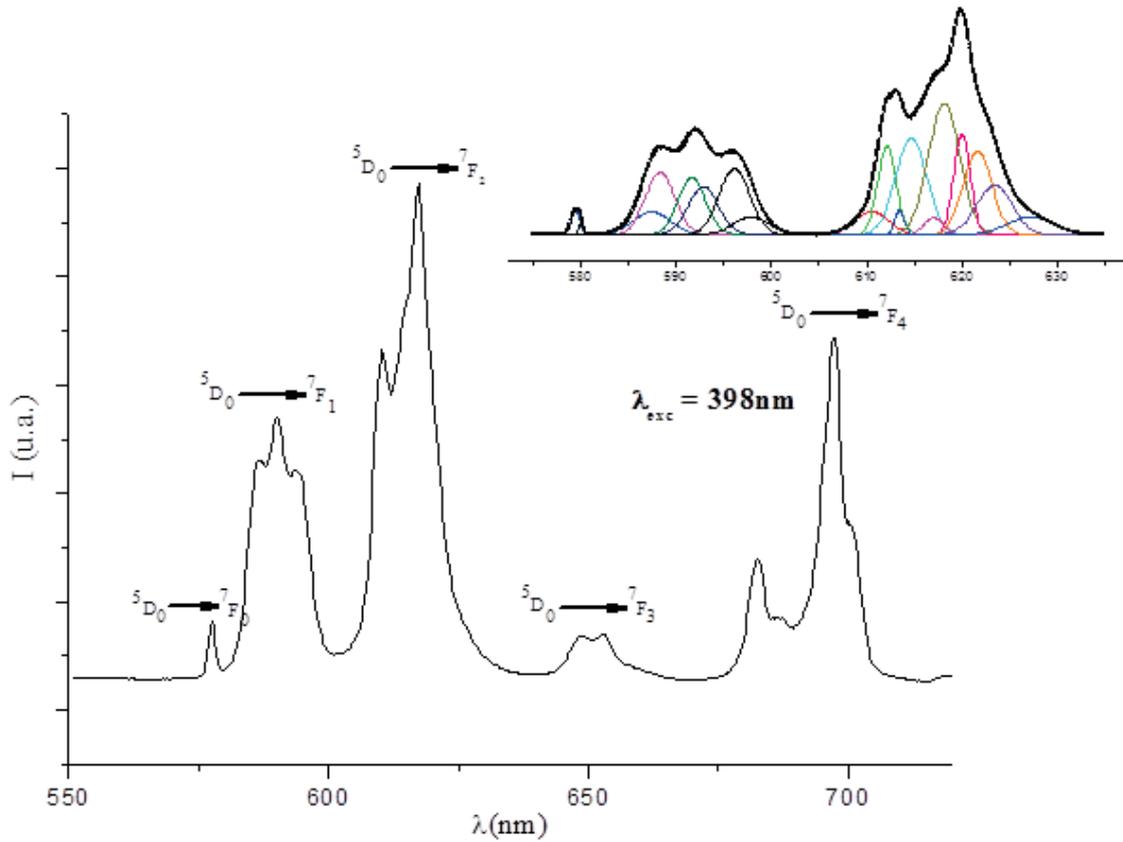


Figure III.15 : Spectre d'émission de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0 - 4$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans le phosphate  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,05$ ) enregistrés à 300 K.

Les transitions d'émission observées sur la figure III.15 étant relativement larges, nous avons reportés sur cette figure des extensions relatives aux émissions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . De façon à dénombrer de manière plus précise les composantes de chaque transition d'émission, nous avons entrepris une déconvolution des différentes raies d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-2}$  en utilisant une loi gaussienne dans le programme Origin. Nous constatons immédiatement que le nombre de composantes est de 2 pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , 6 pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  et 10 pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Il semble donc à ce stade de l'étude que nous soyons en présence d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  incorporés dans deux sites cristallographiques de basse symétrie. Nous discuterons plus loin de ce résultat. Dans ce cadre, nous devrions observer 18 composantes pour la transition d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , chaque site dans lequel se trouve incorporé l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  générant 9 composantes ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  avec  $2J+1$  composantes). Il est cependant mal aisé de localiser l'ensemble de ces composantes pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$

même sur des spectres haute résolution ; il sera nécessaire de travailler à plus basse température pour affiner les raies.

Nous reportons sur le tableau III.12 la localisation précise des composantes observées pour les transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-2$ ) dans le composé  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,05$ ).

Tableau III.12 : Position des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0 - 2$ ) pour le composé  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,05$ ) élaboré par voie solide ( $T = 300$  K).

Transition d'émission	NaCdPO <sub>4</sub> : 5 % Eu	
	$\lambda(\text{nm})$	$E (\text{cm}^{-1})$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	579,40	17259,23
	580,00	17241,37
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	587,45	17022,72
	588,40	16995,24
	591,65	16901,88
	592,83	16868,24
	596,11	16775,42
	597,84	16726,88
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610,55	16378,64
	612,00	16339,86
	613,40	16302,57
	614,60	16270,74
	617,00	16207,45
	618,08	16179,13
	620,00	16129,03
	621,60	16087,51
	623,43	16040,29
	626,86	15952,52

Sur la figure III.16, nous avons présenté les spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les phases dopées  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,01 - 0,125$ ) élaborées par voie solide, enregistrés à 300 K dans le domaine 570-720 nm, sous excitation dans le niveau  $^5L_6$  à 398 nm.

Nous constatons que les profils spectraux n'évoluent pas avec le taux de dopage ; l'incorporation des ions  $\text{Eu}^{3+}$  sur le site des ions  $\text{Cd}^{2+}$  semble donc avoir réussi, ce qui corrobore bien les résultats de diffraction des rayons X (Fig. III.10).

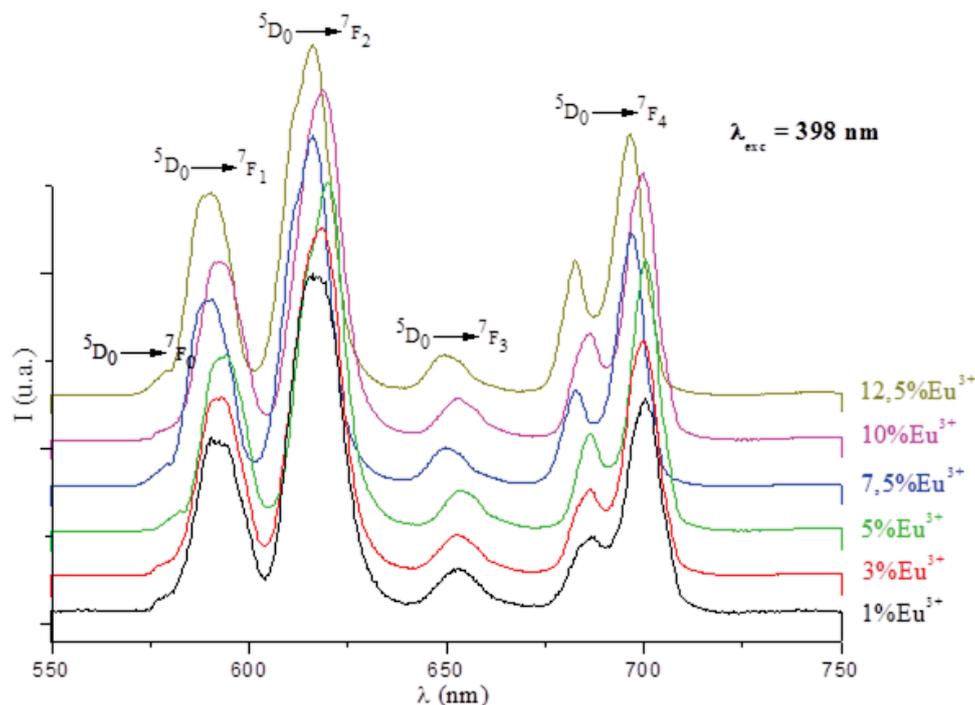


Figure III.16: Spectres d'émission de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0 - 4$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les phosphates  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,125$ ) enregistrés à 300 K.

Nous avons de même enregistré les spectres d'émission des fluorescences  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0 - 2$  et 4) sous excitation dans le niveau  ${}^5L_6$ . Les spectres d'émission relatifs aux transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  sont reportés sur les figures III.17, III.18 et III.19. La qualité des spectres ne nous a pas permis de dénombrer avec précision le nombre de composantes pour les transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-2}$ , cependant leur allure est très proche de celle des extensions reportées sur la figure III.15 et n'évolue pas avec la teneur en ions actifs. Nous pouvons donc considérer que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  ont bien été incorporés dans la matrice d'accueil  $\beta\text{-NaCdPO}_4$ .

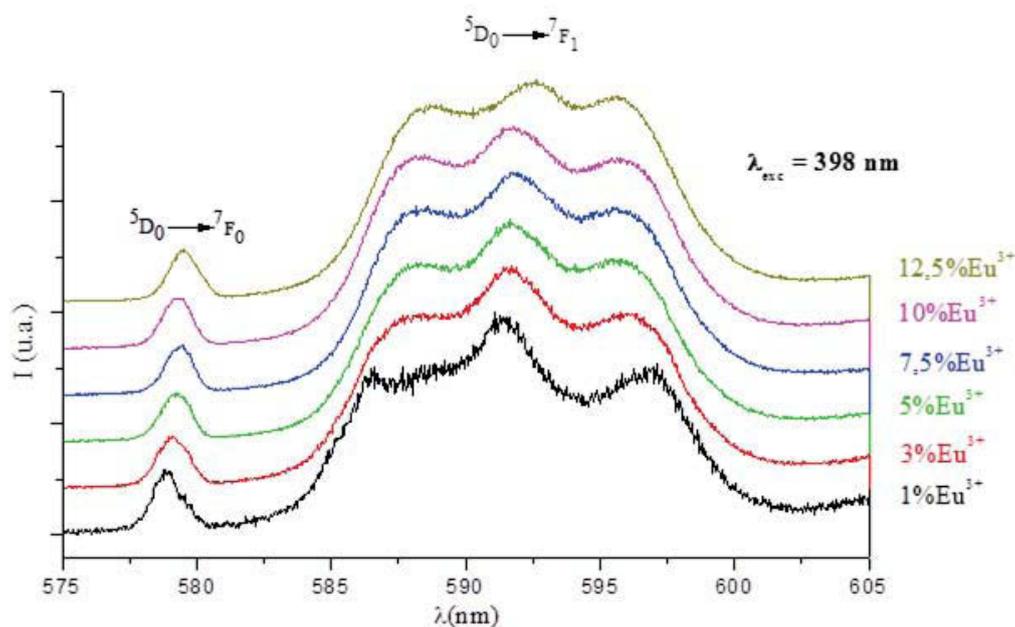


Figure III.17 : Spectres d'émission des fluorescences  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  de l'ion  $Eu^{3+}$  dans les phosphates  $\beta-Na_{1+x}Cd_{1-2x}Eu_xPO_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,125$ ) enregistrés à 300 K.

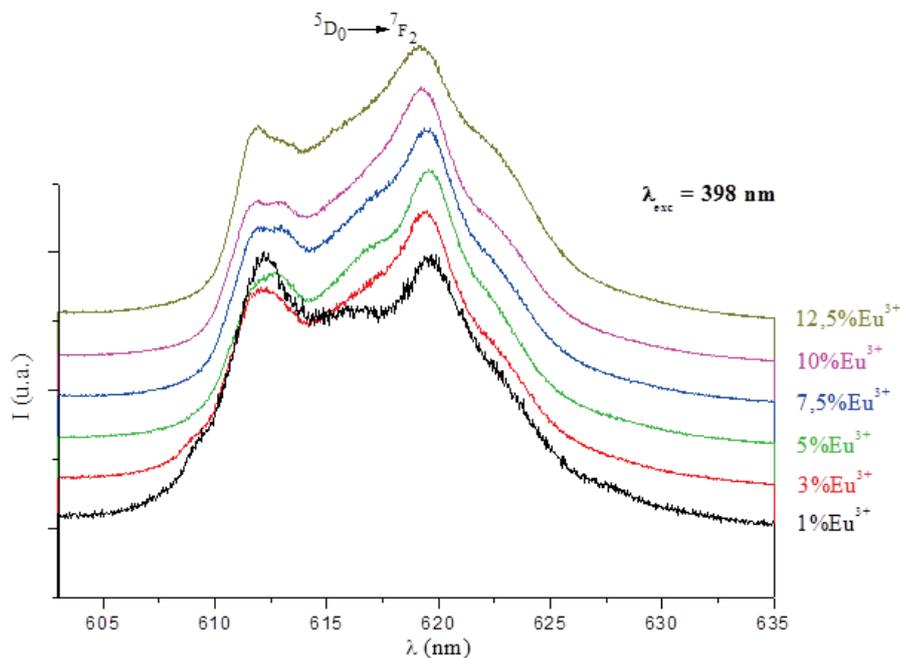


Figure III.18 : Spectres d'émission de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  de l'ion  $Eu^{3+}$  dans les phosphates  $\beta-Na_{1+x}Cd_{1-2x}Eu_xPO_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,125$ ) enregistrés à 300 K.

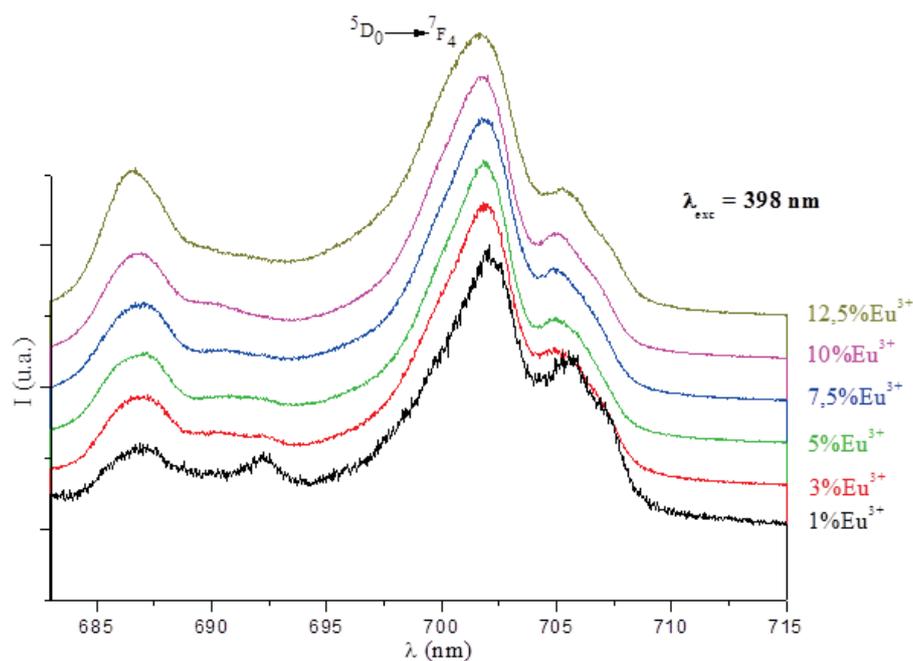


Figure III.19 : Spectres d'émission de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les phosphates  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,125$ ) enregistrés à 300 K.

Cependant, afin d'obtenir des informations sur les relations propriétés structurales – propriétés optiques dans le phase  $\beta\text{-NaCdPO}_4$  dopées en ions  $\text{Eu}^{3+}$ , nous avons reporté dans le tableau III.13 les positions des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , enregistrées à 300 K sous excitation à 398 nm dans le niveau  ${}^5L_6$ , pour les différentes phases dopées  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,01 - 0,125$ ). Nous avons limité le comptage des composantes à :

- Un pic pour la transition d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,
- trois pics pour la transition d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , observés visuellement sur les extensions de la figure III.17,
- deux composantes uniquement pour la transition d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , nous n'avons pas ici pu déterminer de façon précise certaines composantes apparaissant sous forme d'épaulement, voir figure III.18.

Bien que ces valeurs soient assez peu précises, nous pouvons cependant en déduire certaines informations sur le champ cristallin comme nous verrons dans le paragraphe Discussion (paragraphe III.3.2.4 (e)).

Tableau III.13 : Position des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0 - 2$ ) à ( $T = 300$  K) pour les composés  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,01 - 0,125$ ) élaborés par voie solide.

Transitions	1%		3%		4%		7.5%		10%		12.5%	
	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	578,94	17273	579,12	17268	579,24	17264	579,42	17259	579,36	17260	579,55	17255
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	586,65	17046	587,92	17009	588,29	16998	588,47	16993	588,42	16995	588,90	16981
	591,33	16911	591,69	16901	591,69	16901	591,88	16895	591,75	16899	592,60	16875
	596,79	16756	596,12	16775	595,74	16786	595,60	16790	595,81	16784	595,67	16788
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	612,23	16334	612,29	16332	612,69	16321	612,95	16315	613,01	16313	612,95	16315
	619,57	16140	619,45	16143	619,57	16140	619,50	16142	619,32	16147	619,26	16148

D'après la figure III.20, la variation de l'intensité d'émission de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$  à 300 K suit une évolution croissante sur toute la gamme de concentrations, ce qui est lié à l'augmentation du nombre de centres actifs. Nous notons donc qu'il n'existe aucune extinction par concentration dans ces orthophosphates. Bien que la distance entre ions  $\text{Eu}^{3+}$  diminue au fur et à mesure que le dopage augmente, nous n'observons donc pas d'interactions entre centres luminescents à l'origine d'une diminution de l'intensité de fluorescence. Il est bien connu l'extinction de fluorescence par concentration est liée à l'augmentation de la probabilité de transfert non-radiatif vers des centres tels que des ions non luminescents ou des défauts cristallographiques. Nous pouvons donc conclure que ces phénomènes sont inexistantes, tout au moins dans la gamme de concentrations en ions actifs étudiée. Il est cependant important de confirmer ces résultats en enregistrant des déclinés de fluorescence, permettant de comprendre les interactions entre ions actifs et de les corrélés à des modèles théoriques.

En utilisant le programme "Radiant Imaging", nous avons calculé les coordonnées trichromatiques pour les six échantillons dopés  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,01 - 0,125$ ).

Les valeurs des coordonnées ( $x, y$ ) mesurées pour ces six échantillons sont regroupées dans le tableau III.14 et représentées sur la figure III.21.

Nous constatons que la coordonnée trichromatique  $x$  augmente lorsque le taux de dopage va de 1 à 7,5 % en ions  $\text{Eu}^{3+}$  puis stagne pour des valeurs de l'ordre de 0,638 dans la gamme de concentrations 7,5 - 12,5 %. A contrario, la coordonnée trichromatique  $y$  augmente très peu pour les faibles concentrations en ions  $\text{Eu}^{3+}$  puis reste stable aux alentours de 0,356.

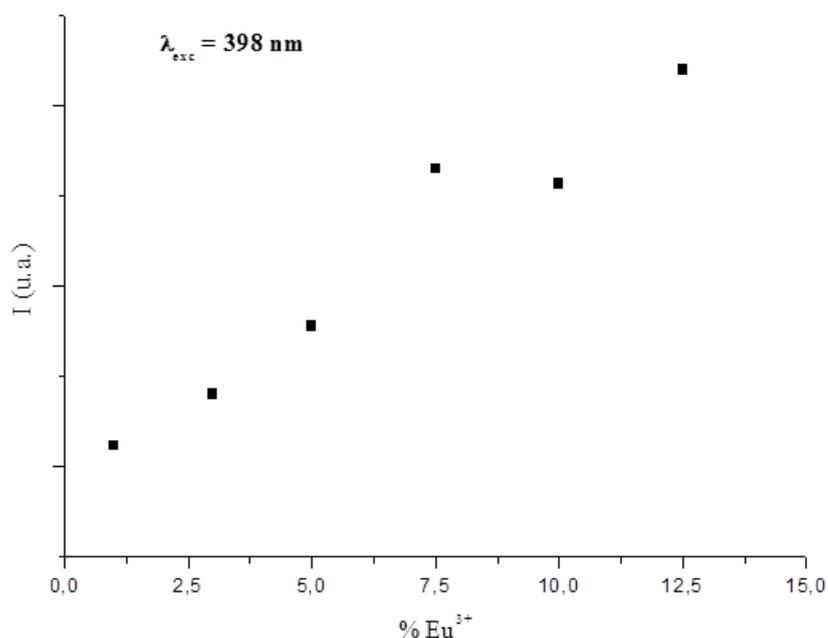


Figure III.20 : Variation de l'intensité d'émission de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  en fonction de la concentration en ions actifs, à 300 K dans les phosphates  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,01 - 0,125$ ).

D'après le diagramme de chromaticité, le jeu de valeurs obtenues pour les quantités élevées en ions luminogènes correspondent au domaine "orange - rougeâtre", ce qui est corroboré d'après les figures III.15 et III.16 par une intensité relativement importante de la transition d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  comparativement à la transition d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

Tableau III.14. Coordonnées trichromatiques des phosphates  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,125$ ) en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$

Taux de dopage dans $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$	x	y
1 %	0,549	0,346
3 %	0,621	0,350
5 %	0,625	0,353
7,5 %	0,638	0,356
10 %	0,637	0,355
12,5 %	0,637	0,357

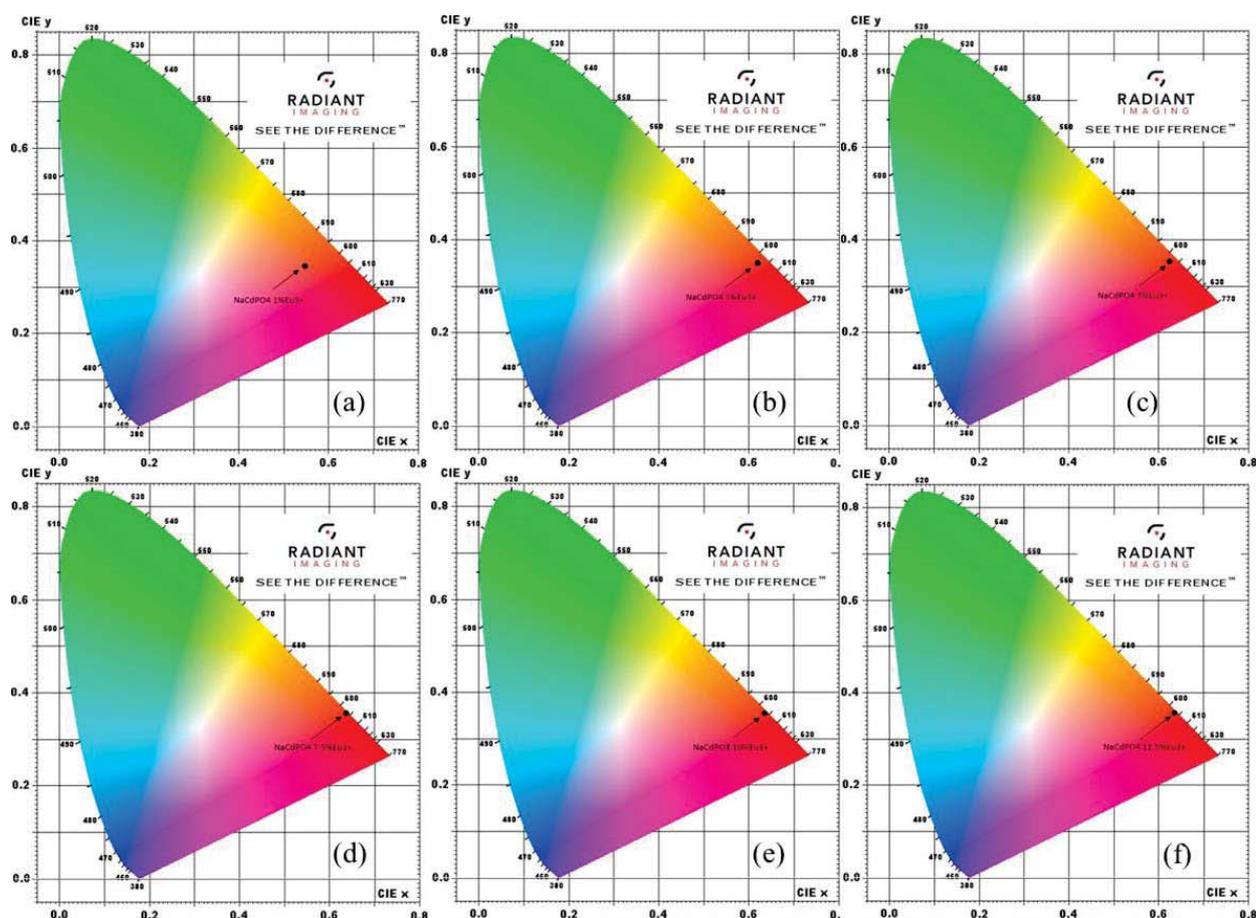


Figure III.21. Coordonnées trichromatiques des matrices  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  en fonction de la concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$ ; (a) :  $x = 0,01$  ; (b) :  $x = 0,03$  ; (c) :  $x = 0,05$  ; (d) :  $x = 0,075$  ; (e) :  $x = 0,10$  ; (f) :  $x = 0,125$ .

Cette étude montre cependant que le taux de dopage en ions  $\text{Eu}^{3+}$  a un effet important sur la lumière émise. En effet, pour la concentration la plus faible en ions  $\text{Eu}^{3+}$ , les valeurs du couple  $(x, y)$  sont pratiquement en limite du domaine "orange-rose".

Bien que la valeur de  $x$  soit correcte au regard du rouge idéal (coordonnées  $(x, y)$  de l'ordre de  $(0,65, 0,30)$ ), la limite en coordonnée  $y$  semble a priori atteinte. Il semble par conséquent difficile d'ajuster les coordonnées trichromatiques vers le rouge idéal par simple ajustement des quantités en ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Des valeurs similaires pour les coordonnées trichromatiques ont été mesurées dans les autres phosphates de formulation identique contenant des ions alcalino-terreux.

Les rendements absolus ont été déterminés sous excitation dans le niveau  $^5L_6$  de l'ion  $Eu^{3+}$ . Les valeurs sont reportées dans le tableau III.14.

Tableau III.14. Rendements absolus des phosphates  $\beta-Na_{1+x}Cd_{1-2x}Eu_xPO_4$  ( $x = 0,01 - 0,125$ ) en fonction de la concentration en ions  $Eu^{3+}$

Taux de dopage dans $\beta-Na_{1+x}Cd_{1-2x}Eu_xPO_4$	Rendement absolu
1 %	0,68 %
3 %	4,8 %
5 %	4,6 %
7,5 %	14,4 %
10 %	10,3 %
12,5 %	21,2 %

L'évolution des rendements absolus est relativement similaire à l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en ions actifs (figure III.20). Le meilleur résultat (21,2 %) est obtenu pour l'échantillon le plus concentré en ions actifs.

### c) *Excitation de la fluorescence*

Sur la figure III.22, nous avons reporté le spectre d'excitation de la fluorescence  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  émise par le composé  $\beta-Na_{1+x}Cd_{1-2x}Eu_xPO_4$  ( $x = 0,10$ ) ( $\lambda_{em} = 619,58$  nm), enregistré à température ambiante dans la région spectrale 250-550 nm.

Sur ce spectre d'excitation nous observons plusieurs bandes d'intensité plus ou moins importante vers 305, 325, 367, 386, 400, 410 (épaulement), 420, 469, 529 et 537 nm. La bande intense située vers 400 nm correspond à la transition d'excitation  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ . Ces bandes sont caractéristiques des transitions intra-configuration 4f-4f interdites pour raison de parité. D'après le diagramme d'énergie de l'ion  $Eu^{3+}$ , ces transitions peuvent être attribuées aux transitions d'excitation depuis l'état fondamental  $^7F_0$  de l'ion  $Eu^{3+}$  vers les niveaux d'énergie de l'état excité suivants :  $^7F_0 \rightarrow ^5F_4$  (305 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5H_{3,7}$  (325 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$  (367 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5G_{2-6}$ ,  $^5L_7$  (386 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  (400 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$  (410 nm),  $^7F_1 \rightarrow ^5D_3$  (420 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$  (469 nm),  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  (529 nm),  $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$  (538 nm) [41, 42].

Les raies situées vers 420 et 538 nm peuvent être attribuées aux transitions d'excitation  $^7F_1 \rightarrow ^5D_3$  et  $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$  ce qui est dû au fait que le niveau  $^7F_1$  de l'ion  $Eu^{3+}$ , situé vers  $380\text{ cm}^{-1}$  est faiblement peuplé à température ambiante.

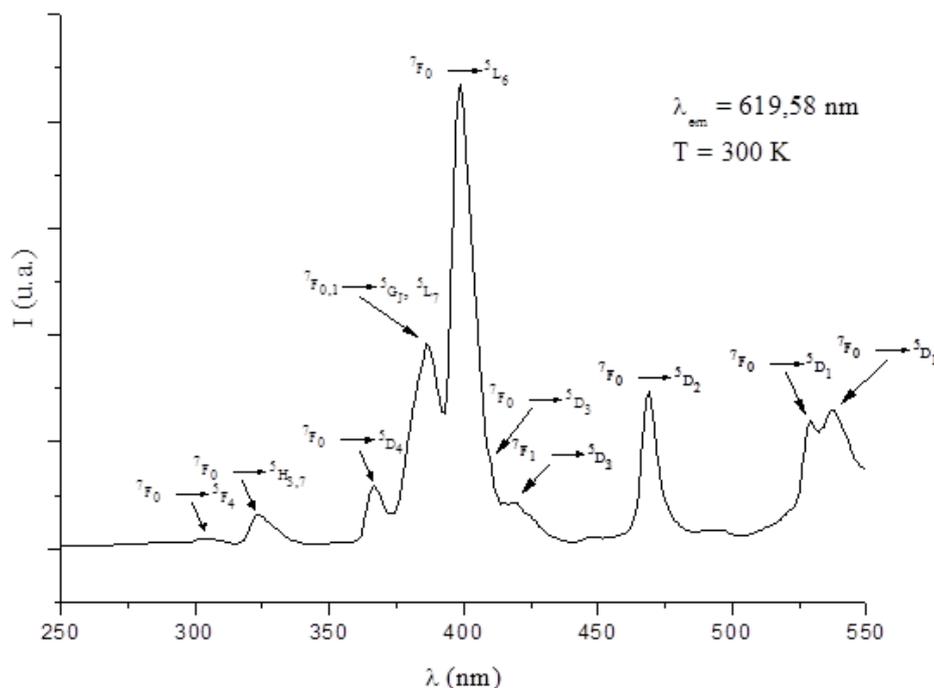


Figure III.22 : Spectre d'excitation de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,10$ ) ( $\lambda_{\text{em}} = 619,58 \text{ nm}$ ) élaborée par voie solide ( $T = 300 \text{ K}$ ).

Le dispositif que nous avons utilisé ne nous a pas permis d'enregistrer la région spectrale inférieure à 250 nm. En effet, les groupements phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  dans de nombreuses matrices de type orthophosphates et possédant diverses structures cristallographiques sont caractérisés par une bande apparaissant dans le domaine 150-170 nm [43]. De plus, les bandes de transfert de charge Eu-O sont centrées dans le domaine 200-260 nm; elles sont liées à la transition des électrons 2p de l'ion  $\text{O}^{2-}$  vers l'orbitale 4f vide de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  [44]. La position de bandes de transfert de charge de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  a été étudiée dans différents matériaux phosphatés, possédant des ions isolés ou condensés, par Tuan et al. [45]. Dans le cas d'orthophosphates comme  $\text{YPO}_4$  ou  $\text{GdPO}_4$ , ces auteurs ont noté que les bandes de transfert de charge apparaissent dans la gamme 220-240 nm. Un dispositif VUV nous permettra d'enregistrer ces composantes en excitation dans de bonnes conditions.

Dans le tableau III.15, nous avons reporté les positions des différentes transitions d'excitation observées dans le composé  $\beta\text{-Na}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,10$ ) ainsi que les énergies correspondantes.

Tableau III.15 : Position des transitions d'excitation observées à (T = 300 K) dans la matrice  $\beta$ -Na<sub>1+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (x = 0,10) ( $\lambda_{em} = 619,58$  nm) élaborée par voie solide.

Transition	Longueur d'onde (nm)	Energie (cm <sup>-1</sup> )
${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_4$	305,1	32776
${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_{3,7}$	324,5	30817
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	367,0	27248
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_{2-6}, {}^5L_7$	386,5	25873
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	398,3	25107
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	409,9 (épaulement)	24396
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$	419,3	23849
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	469,1	21317
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	529,5	18886
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	537,8	18594

**d) *Elaboration et étude optique du matériau  $\alpha$ -NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> en présence de LiF***

Comme nous l'avons reporté dans le paragraphe II.3, un recuit de la variété  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> en présence d'une quantité de LiF, à une température de l'ordre de 520°C, conduit à sa transformation structurale en forme  $\alpha$ . Cette forme  $\alpha$  étant a priori une forme basse température métastable, nous avons tenté plusieurs synthèses directes de cette matrice d'accueil par chimie douce, en partant de solutions aqueuses de nitrate de sodium NaNO<sub>3</sub>, de nitrate de cadmium Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O et d'hydrogénophosphate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, en respectant le rapport atomique Na/Cd/P = 1/1/1. Le pH de la solution phosphatée a été préalablement augmenté par addition d'ammoniaque. Un précipité gélatineux apparaît dès lors que l'on additionne cette solution phosphatée ammoniacale au mélange des solutions de sodium et de cadmium. Ce précipité a été traité de deux manières :

- Une partie a été filtrée, séchée à 80°C puis calcinée à des températures allant de 400 à 600°C. Dans tous les cas le diffractogramme X observé à l'issue de la calcination est caractéristique d'une phase amorphe.
- Une autre partie a été transférée dans un autoclave et portée à une température de 150 à 180°C, afin de déterminer si l'influence de la pression sur ce type de synthèse permettait l'obtention de cette forme métastable  $\alpha$ -NaCdPO<sub>4</sub>.

Ces différentes tentatives n'ont pas été couronnées de succès et nous n'avons pas cherché à optimiser les conditions de synthèse dans le cadre de ce travail, l'objectif n'étant pas de synthétiser la phase olivine pure.

Afin de suivre l'évolution structurale de la forme  $\beta$  vers la forme  $\alpha$ , pour l'orthophosphate NaCdPO<sub>4</sub>, nous avons procédé à un recuit à 520°C d'un mélange équimolaire d'une phase dopée  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> : 5 % Eu<sup>3+</sup> obtenue préalablement et de LiF. Ce recuit a été effectué en tube scellé ; en effet, une synthèse à l'air libre conduit à l'apparition d'oxyde de cadmium CdO et au départ de LiF. Le diffractogramme X de cette synthèse est représenté par la figure III.2.3. Nous constatons la présence simultanée de la forme  $\alpha$  de NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> et d'une phase parasite probablement dopée et identifiée par la suite (cf chapitre V).

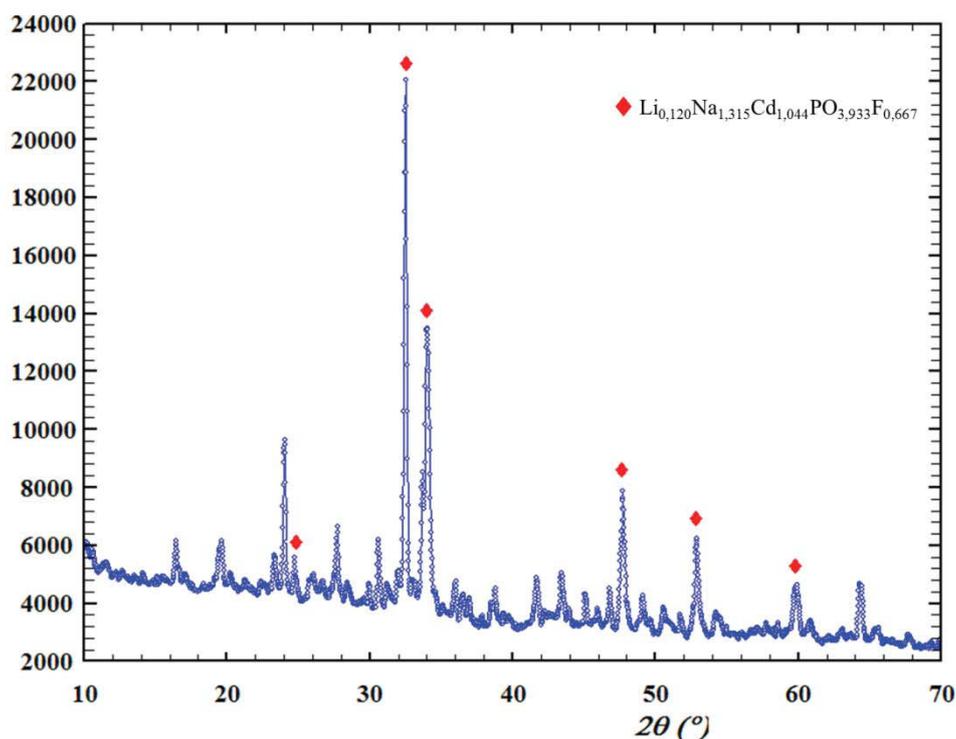


Figure III.23 : Diffractogramme X de la phase  $\alpha$ -Na<sub>1,05</sub>Cd<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,05</sub>PO<sub>4</sub> obtenue en présence de LiF.

Le spectre d'émission de la fluorescence de l'ion Eu<sup>3+</sup> dans ce mélange biphasé  $\alpha$ -Na<sub>1,05</sub>Cd<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,05</sub>PO<sub>4</sub> / phase parasite enregistré à 300 K dans le domaine 570-720 nm sous excitation dans le niveau <sup>5</sup>L<sub>6</sub> à 393 nm est reporté sur la figure III.24. L'allure générale de ce spectre est différente de celle observée pour la forme  $\beta$  (voir figure III.15). Comme dans le cas de la forme  $\beta$ , la transition dipolaire électrique <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> est la plus intense, indiquant que l'ion Eu<sup>3+</sup> se situe dans un (ou plusieurs) sites cristallographiques de basse symétrie.

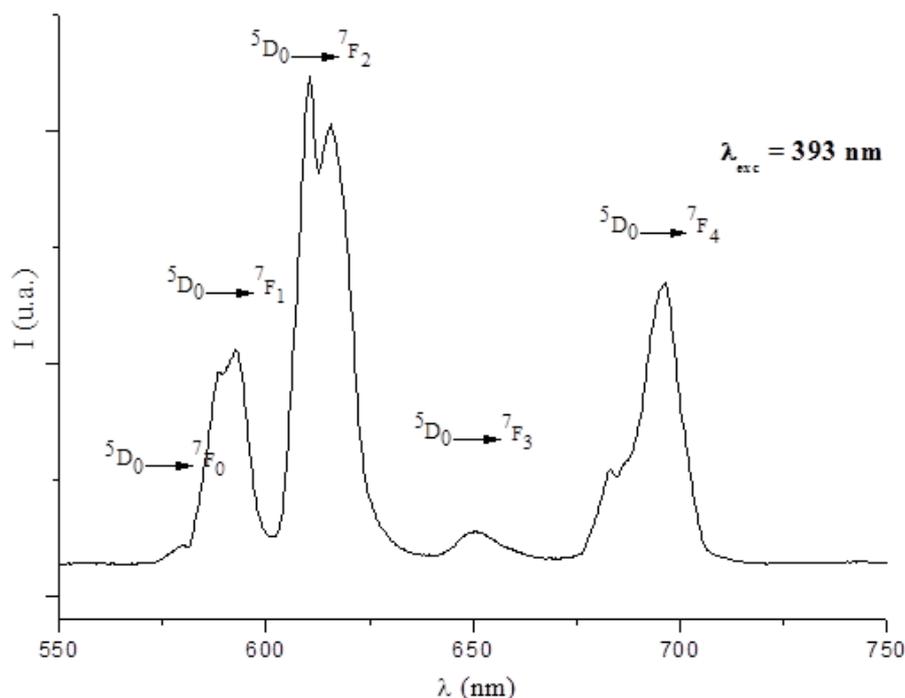


Figure III.24: Spectre d'émission de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0 - 4$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice  $\alpha\text{-Na}_{1,05}\text{Cd}_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{PO}_4$  enregistré à 300 K.

Les extensions des émissions de fluorescence sous excitation dans le niveau  ${}^5L_6$  à 393 nm pour les domaines  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  sont représentées par les figures III.25, III.26 et III.27. Nous constatons une modification importante de l'allure de ces extensions par comparaison avec celles enregistrées pour la phase de structure  $\beta$  (figures III.17, III.18, III.19). A la lumière de ces spectres, nous pouvons établir quelques commentaires :

- La transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  présente une forme inhomogène faisant penser à la présence de deux ou plusieurs sites de basse symétrie pour la terre rare. La composante principale est à 579,97 nm, un léger épaulement apparaissant vers 579,5 nm.
- Le massif  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  semble présenter la même extension spectrale que celui de la forme  $\beta$  (voir figure III.17). Cependant, trois composantes principales situées à 588,29, 593,45 et 594,91 nm émergent de ce massif. Un épaulement est visible vers 589,5 nm.
- Le rapport d'intensité des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  est plus important pour la forme  $\alpha$  que pour la forme  $\beta$ , indiquant qu'une transformation structurale a bien eu lieu.

- Nous observons pour la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  une composante principale à 611,33 nm, un épaulement à 609,89 nm, une raie de faible intensité à 612,90 nm et un massif assez étendu et peu résolu à des longueurs d'ondes plus élevées, avec deux bandes principales situées vers 616,7 et 621,1 nm.

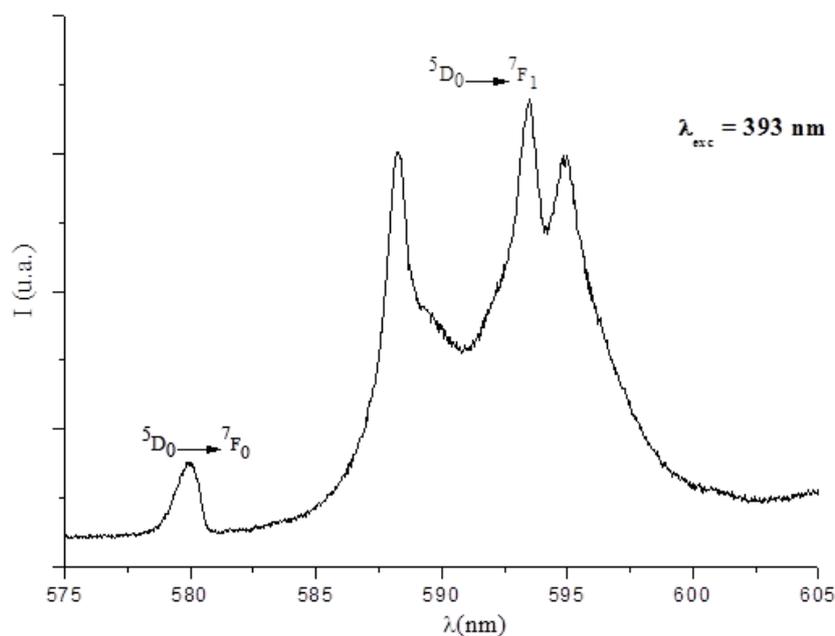


Figure III.25 : Spectre d'émission des fluorescences  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , enregistré à 300 K, dans la matrice  $\alpha\text{-Na}_{1,05}\text{Cd}_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{PO}_4$ .

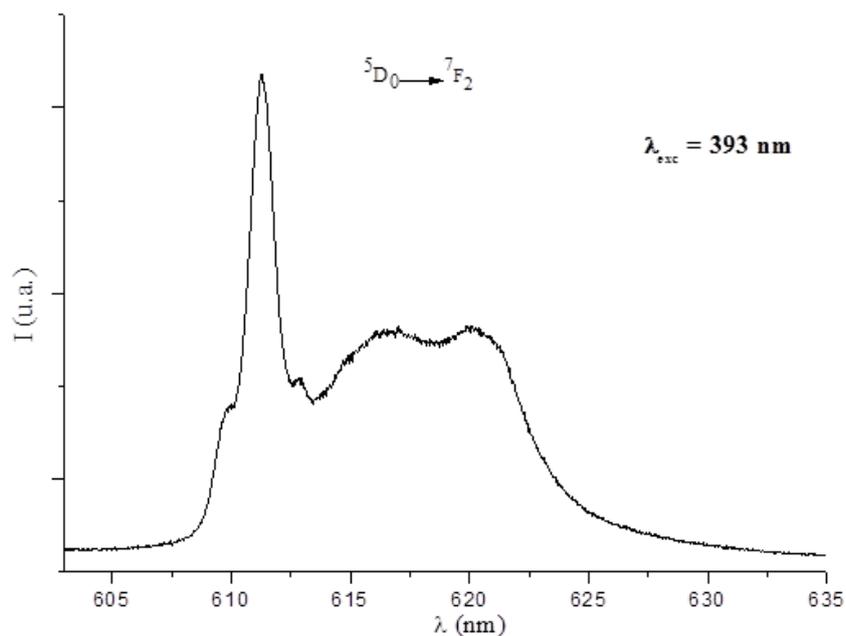


Figure III.26 : Spectre d'émission de la fluorescence  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , enregistré à 300 K, dans la matrice  $\alpha\text{-Na}_{1,05}\text{Cd}_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{PO}_4$ .

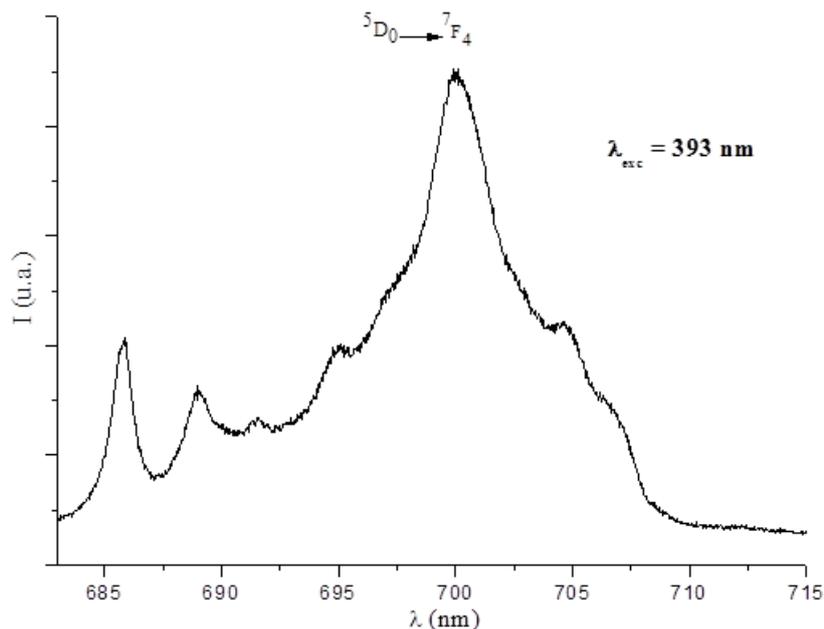


Figure III.27 : Spectre d'émission de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , enregistré à 300 K, dans la matrice  $\alpha\text{-Na}_{1,05}\text{Cd}_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{PO}_4$ .

Comme nous le verrons au paragraphe III.4 consacré à l'étude optique de  $\text{LiCdPO}_4$  :  $\text{Eu}^{3+}$ , les trois composantes principales enregistrées pour la transition d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  semblent correspondre à la signature spectrale d'une forme olivine de type  $\text{LiMgPO}_4$ , l'ion  $\text{Li}^+$  étant en site centrosymétrique (symétrie ponctuelle  $C_i$ ) et l'ion  $\text{Mg}^{2+}$  dans un miroir (symétrie ponctuelle  $C_s$ ). Rappelons ici que dans la forme  $\alpha$  de  $\text{NaCdPO}_4$  le sodium est en site 4a (symétrie ponctuelle  $C_i$ ) et le cadmium sur un miroir (site 4c de symétrie ponctuelle  $C_s$ ). Au vu des spectres reportés ci-dessus, nous pourrions effectivement conclure que les ions actifs sont répartis sur les deux sites cristallographiques caractéristiques de la structure olivine. D'après l'allure inhomogène de la transition d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , il semble que le site centrosymétrique soit déformé par l'introduction des ions  $\text{Eu}^{3+}$ . En effet, un site ponctuel  $C_i$  n'autorise pas l'existence de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  d'après les règles de sélection.

A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas conclure de manière précise et définitive sur la localisation des ions luminogènes dans la matrice  $\alpha\text{-NaCdPO}_4$  stabilisée par  $\text{LiF}$ . Par ailleurs cette matrice est accompagnée de la phase parasite apparaissant avec l'introduction de lithium. Nous pouvons seulement constater que l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , utilisé comme sonde ponctuelle, confirme la transformation structurale  $\beta \rightarrow \alpha$  de l'orthophosphate  $\text{NaCdPO}_4$ .

*e) Discussion sur les propriétés optiques de  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>*

L'orthophosphate  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub> de type maricite a été décrit ci-dessus en symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma. Les ions Na<sup>+</sup> et Cd<sup>2+</sup> sont localisés respectivement sur un miroir (symétrie ponctuelle C<sub>s</sub>) et sur un centre d'inversion (symétrie ponctuelle C<sub>i</sub>). Toutefois il n'est pas exclu que cette variété  $\beta$  puisse être mieux décrite dans le groupe non-centrosymétrique Pna2<sub>1</sub>. Mais un affinement de la structure dans le groupe d'espace non-centrosymétrique à partir d'un seul diffractogramme de poudre semblait totalement illusoire. Nous pouvons rappeler au passage que conformément à ce que nous avons relaté au paragraphe III.2.1 la structure de la variété  $\alpha$ -NaCdPO<sub>4</sub> de type olivine se décrit de manière de manière dans les groupes centrosymétrique Pnma et non-centrosymétrique Pna2<sub>1</sub> [4] et que seules de très faibles variations des longueurs des liaisons sont observées quand on passe d'une description à l'autre.

Le décompte des composantes Stark d'après les règles de sélection pour les transitions d'émission  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$  selon les deux descriptions structurales est le suivant :

- Pour le groupe d'espace Pnma : 0-3-0 composantes (pour J = 0-1-2 respectivement) si Eu<sup>3+</sup> est en site C<sub>i</sub> en substitution de Cd<sup>2+</sup> et 1-3-5 composantes (pour J = 0-1-2 respectivement) si Eu<sup>3+</sup> est en site C<sub>s</sub> en substitution de Na<sup>+</sup>.

- Pour le groupe d'espace Pna2<sub>1</sub> : 1-3-5 composantes quel que soit le site d'accueil pour l'ion actif puisque l'unique site disponible dans ce groupe spatiale est la position générale 4a, sans symétrie par conséquent.

Nos matériaux dopés ont été synthétisés par voie solide en substituant deux ions Cd<sup>2+</sup> par le couple Eu<sup>3+</sup>/Na<sup>+</sup> apte à éviter la création de lacunes cationiques. Si l'on considère la structure décrite dans le groupe d'espace Pnma, on devrait donc s'attendre à 0 composante pour la transition d'émission  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , 3 composantes pour la transition d'émission  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  et 0 composante pour la transition d'émission  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Ceci ne correspond pas à nos résultats expérimentaux. Même si l'on suppose que la description doit être conduite dans le groupe Pna2<sub>1</sub>, le décompte des composantes Stark, respectivement 1-3-5 pour  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$  ne coïncide pas avec l'expérience.

Si l'on considère que les ions Eu<sup>3+</sup> sont partiellement localisés dans les sites des ions sodium, deux cas de figures peuvent se produire :

- Dans la description structurale centrosymétrique Pnma, le décompte de l'ensemble des composantes devrait conduire à 1 composante pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (0 pour le site C<sub>i</sub> et 1 pour le site C<sub>s</sub>), 6 composantes pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (3 pour le site C<sub>i</sub> et 3 pour le site C<sub>s</sub>) et 5 composantes pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (0 pour le site C<sub>i</sub> et 5 pour le site C<sub>s</sub>).

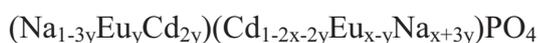
- Dans la description structurale non-centrosymétrique Pna2<sub>1</sub>, le décompte de l'ensemble des composantes devrait conduire à 2 composantes pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (1 pour chaque site C<sub>1</sub>), 6 composantes pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (3 pour chaque site C<sub>1</sub>) et 10 composantes pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (5 pour chaque site C<sub>1</sub>).

D'après la figure III.15, le nombre de composantes pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  est de deux, ce qui semblerait corroborer la description structurale selon le groupe d'espace Pna2<sub>1</sub>, a contrario de notre étude structurale reportée ci-dessus. L'ion Eu<sup>3+</sup> serait à l'origine d'un abaissement de symétrie lié au dopage. Il faut noter que le rapport d'intensité  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  de l'ordre de 2 corrobore la localisation des ions actifs dans des sites de faible symétrie.

Comme nous le verrons au paragraphe III.4 ci-après, notamment par le biais de l'étude bibliographique de LiMgPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>, l'introduction d'ions Eu<sup>3+</sup> dans un site purement centrosymétrique, comme c'est le cas du Li dans cet orthophosphate, peut conduire à un abaissement de symétrie, en l'occurrence à l'apparition d'une symétrie C<sub>2v</sub>. Même s'il est risqué d'établir une corrélation avec nos résultats concernant la matrice β-NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>, nous pouvons signaler que le décompte des composantes Stark pour les transitions d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-2}$  est respectivement de 1 pour J = 0 ; 3 pour J = 1 et 4 pour J = 2. En tenant compte de ce résultat, et en admettant que la description structurale dans le groupe d'espace Pnma soit correcte, que la symétrie ponctuelle des ions Cd<sup>2+</sup> soit abaissée en présence des ions Eu<sup>3+</sup> et que les deux sites cationiques accueillent simultanément les ions actifs, nous obtenons le décompte suivant des composantes Stark : 2 pour  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  ; 6 pour  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ; 9 pour  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Cette constatation est très proche de notre décompte des raies d'émission figurant en encart sur la figure III.15. Seul le décompte pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  diffère : 10 si l'on considère la description en Pna2<sub>1</sub> et 9 si l'on considère la description en Pnma et toujours en admettant que le site des ions Cd<sup>2+</sup> soit de symétrie C<sub>2v</sub>. Nous ne pouvons pas conclure de manière certaine sur ces hypothèses. Seule une étude sur monocristal d'une phase dopée β-NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> serait à même d'apporter un éclairage sur la localisation exacte des ions.

Il semble toutefois évident que les ions actifs ont partiellement intégré le site des ions sodium malgré l'orientation du dopage sur le site des ions Cd<sup>2+</sup>. Ceci est certainement lié aux rayons ioniques très similaires des différents cations impliqués dans ces synthèses (0,95 Å pour Cd<sup>2+</sup> et Eu<sup>3+</sup> et 1,02 Å pour Na<sup>+</sup>, en coordinence 6).

La formulation proposée pour les phases dopées,  $\beta$ -Na<sub>1+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>, est donc sujette à caution puisqu'elle ne tient pas compte de l'introduction des ions actifs sur le site de l'ion alcalin. Si l'on considère qu'une partie des ions Eu<sup>3+</sup> substitue les ions Na<sup>+</sup> dans le site cristallographique 4c, l'équilibre des charges électriques nécessite la création de deux lacunes cationiques. Dans ce cas, afin d'éviter l'apparition de ces lacunes, nous pouvons supposer qu'une partie des ions Cd<sup>2+</sup> vient également substituer les ions Na<sup>+</sup>. En tenant compte de ces hypothèses, nous obtenons la formulation suivante pour les composés dopés :



Nous considérons par conséquent qu'une fraction y d'ions Eu<sup>3+</sup> est passée sur le site du Na<sup>+</sup>. Cette hypothèse de formulation chimique conduit à une charge électrique de (1+4y)<sup>+</sup> sur le site Na et (2-4y)<sup>+</sup> sur le site Cd. Le totale de charges électriques positives est bien équilibré par la charge électrique négative des groupements phosphates.

Eu égard à la largeur assez importante des émissions de fluorescence (figure III.15), nous n'avons pas tenté de corréler les transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  avec chaque site cristallographique disponible pour l'ion Eu<sup>3+</sup>. Il est cependant possible de relier les deux composantes de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  aux sites cristallographiques correspondant par des considérations de champ cristallin et d'effet néphélauxétique simplifiées [46]. La position de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  pour des centres Eu<sup>3+</sup> non-équivalents est reliée à la distance moyenne de la liaison Eu-O. Lorsque la distance Eu-O augmente, la longueur d'onde de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  diminue, donc vers l'énergie augmente. Un déplacement vers les grandes longueurs d'onde est observé lorsque la covalence de la liaison augmente.

Considérant l'échelle de Pauling, les électronégativités atomiques sont les suivantes : Cd : 1,69 ; Na : 0,93 ; Eu : 1,2 ; O : 3,44. Ainsi, le caractère ionique d'une liaison Na-O est plus important que pour une liaison Cd-O. Il est donc clair à ce stage de l'étude que l'introduction simultanée d'ions Eu<sup>3+</sup> dans les sites des ions Cd<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup> va influencer le caractère ionocovalent des liaisons Na-O et Cd-O. Ainsi, l'introduction de Eu sur le site de Cd va renforcer le caractère ionique de la liaison Cd-O tandis que l'incorporation de l'euprium

sur le site de Na va au contraire renforcer le caractère covalent. On doit donc a priori s'attendre à un effet inverse sur l'évolution des longueurs d'onde des transitions dipolaires électriques, et notamment la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , en fonction de la teneur en ions actifs dans la matrice  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>.

Nous avons reporté (voir tableau III.11), deux valeurs de longueurs d'onde pour la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , 579,4 et 580,0 nm, ce qui est relié à la présence des ions Eu<sup>3+</sup> dans des sites de symétrie ponctuelle C<sub>n</sub>, C<sub>nv</sub> ou C<sub>s</sub>. D'après les considérations précédemment évoquées en terme d'effet néphélauxétique et de champ cristallin, la longueur d'onde la plus faible, en l'occurrence 579,4 nm, donc l'énergie la plus élevée, correspond à l'un des deux sites cationiques pour lequel la covalence est faible et la distance Eu-O plus importante. Nous supposons par conséquent qu'il s'agit du site de l'ion Na<sup>+</sup> (symétrie C<sub>s</sub> en description Pnma ou C<sub>1</sub> en description Pna2<sub>1</sub>). D'après l'étude structurale effectuée sur  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>, la distance moyenne Cd-O est de 2,322 Å et la distance moyenne Na-O de 2,513 Å. Il apparaît clairement (voir tableau III.12) que la longueur d'onde de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  augmente lorsque la teneur en ions Eu<sup>3+</sup> augmente dans la matrice  $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>. D'après les considérations de champ cristallin, et en prenant la formulation des phases dopées donnée ci-dessus, l'introduction simultanée d'ions Eu<sup>3+</sup> et Cd<sup>2+</sup>, qui ont une taille similaire, en substitution des ions Na<sup>+</sup> devrait conduire à une diminution de la distance cation-oxygène observée pour ce site et par conséquent à une augmentation de la longueur d'onde de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  correspondante, ce qui est effectivement le cas, Eu égard à la double substitution Eu/Na sur le site des ions Cd<sup>2+</sup>, les considérations de champ cristallin et de taille des ions Eu/Na/Cd (le rayon du couple Eu/Na étant statistiquement plus grand que celui du Cd) devraient conduire à un effet inverse pour la transition située à plus grande longueur d'onde (580,0 nm pour l'échantillon à 5% en ions Eu<sup>3+</sup>). Nous devrions observer une diminution de la longueur d'onde au fur et à mesure que la concentration en ions Eu<sup>3+</sup> augmente. Nos résultats expérimentaux n'ont pas permis de déceler ce changement, d'autant plus que la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  située à grande longueur d'onde est d'intensité plus faible que celle située à petite longueur d'onde.

Un autre argument permettant de relier le positionnement des ions luminescents aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  correspondantes concerne l'évaluation du rapport d'intensité des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . Une augmentation de ce rapport DE / DM, considéré comme un facteur d'asymétrie, implique une augmentation de la distorsion du polyèdre de

coordination du cation, et par conséquent un abaissement de la symétrie ponctuelle [47]. Il est difficile dans notre cas d'évaluer précisément ce rapport d'intensité, dans la mesure où nous n'avons pas attribué les six composantes  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  aux deux sites cationiques concernés. Nous pouvons toutefois évaluer le degré de distorsion des polyèdres Na-O et Cd-O à partir des données structurales établies pour la forme  $\beta$  de NaCdPO<sub>4</sub> et en considérant la description en Pnma. La distance moyenne Na-O est de 2,513 Å ; l'écart maximal de distance Na-O par rapport à la valeur moyenne est de 0,297 Å. La distance moyenne Cd-O est de 2,322 Å ; l'écart maximal de distance Cd-O par rapport à la valeur moyenne est de 0,094 Å.

Bien que ce calcul soit biaisé par le fait que le site centro-symétrique de Cd ne coïncide probablement pas avec la réalité et soit légèrement distordu, nous constatons aisément que le site « Na » est plus distordu que le site « Cd ». C'est la raison pour considérer que la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  située à 579,4 nm doit être attribuée à des ions Eu<sup>3+</sup> localisés sur le site des ions Na<sup>+</sup>.

D'après le tableau III.12, nous constatons également une augmentation des longueurs d'onde des trois composantes pour la transition d'émission  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , qui pourrait confirmer les constatations précédentes.

Nous considérons donc à la lumière de ces quelques observations que les ions Eu<sup>3+</sup> sont majoritairement incorporés sur le site des ions Na<sup>+</sup> au détriment du site des ions Cd<sup>2+</sup>, contrairement à l'orientation ciblée lors de la synthèse des phases dopées.

Même si l'adéquation entre les propriétés optiques de l'ion Eu<sup>3+</sup> et les critères de champ cristallin est relativement correcte, tous ces résultats doivent être considérés avec précaution car ils correspondent à des enregistrements obtenus à température ambiante. En effet, la localisation précise des composantes des transitions d'émission de l'ion Eu<sup>3+</sup> dans les deux sites cristallographiques d'accueil est délicate, la plupart du temps à cause d'un certain chevauchement des pics liés à leur largeur à mi-hauteur. Il est nécessaire de confirmer ces résultats par des expériences optiques à basse température, afin de conclure de manière plus précise sur l'effet du champ cristallin dans ces matériaux.

## III.4. L'orthophosphate LiCdPO<sub>4</sub>

### III.4.1 Synthèse et caractérisation de la matrice LiCdPO<sub>4</sub> et des phases dopées LiCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>

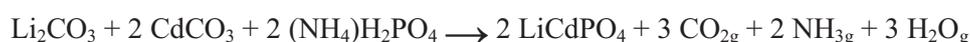
#### III.4.1.1. Synthèse par voie solide

L'orthophosphate LiCdPO<sub>4</sub> de structure olivine a été envisagé afin d'établir l'influence de la matrice d'accueil sur les propriétés optiques de l'ion Eu<sup>3+</sup> et de comparer avec les résultats spectroscopiques obtenus sur la forme β-NaCdPO<sub>4</sub> de structure maricite.

Dans leur description initiale de la structure de l'orthophosphate LiCdPO<sub>4</sub>, Elammari *et al.* ont établi que celui-ci cristallisait dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pna2<sub>1</sub> et les paramètres de maille : a = 10,713(4) Å, b = 4,801(1) Å, c = 6,284(3) Å ; Z = 4 [48]. La structure peut être considérée comme étant constituée d'un enchainement de tétraèdres PO<sub>4</sub> et d'octaèdres CdO<sub>6</sub> et LiO<sub>6</sub> distordus. Cette structure apparait comme une structure olivine fortement distordue. Cette distorsion est en partie liée à la grande différence de taille entre les ions Li<sup>+</sup> et Cd<sup>2+</sup> (r<sub>Li<sup>+</sup></sub> = 0,74 et r<sub>Cd<sup>2+</sup></sub> = 0,95 Å en coordinence 6) qui occupent respectivement les sites octaédriques M(1) et M(2) de l'olivine. Ces sites correspondants à la position générale de Wykoff 4a du groupe d'espace Pna2<sub>1</sub> sont des sites sans symétrie (symétrie ponctuelle C<sub>1</sub>).

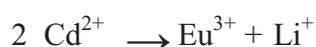
Par la suite, ces mêmes auteurs [16] ont redécrit la structure dans le groupe d'espace centro-symétrique Pnma. Cette structure révisée est moins distordue mais sa description reste comparable à celle reportée ci-dessus. L'ion Cd<sup>2+</sup> occupe toujours un seul site cristallographique, mais cette fois-ci de symétrie ponctuelle C<sub>s</sub> (Cd est placé sur un miroir, 4 distances Cd-O sont deux à deux identiques), tandis que l'ion Li<sup>+</sup> est situé sur un centre d'inversion (symétrie ponctuelle C<sub>i</sub>).

De même que pour le composé β-NaCdPO<sub>4</sub>, la matrice d'accueil LiCdPO<sub>4</sub> a été obtenue sous forme pulvérulente par voie céramique. Le protocole opératoire peut être décrit par la réaction chimique suivante :



Les mélanges réactionnels ont été pesés dans les proportions stœchiométriques molaires telles que Li/Cd/P = 1/1/1. Une première étape destinée à décomposer les réactifs à 300°C pendant 12 h. Le mélange est ensuite rebroyé et calciné à 700°C pendant 36 h.

Les matrices dopées par l'ion europium trivalent, LiCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>, ont été obtenues à l'état solide, de manière absolument analogue à celle décrite ci-dessus. Les températures finales de traitement thermique sont les mêmes. Comme pour l'orthophosphate homologue au sodium, les ions Eu<sup>3+</sup> ont été orientés vers le site de l'ion Cd<sup>2+</sup>, en utilisant le même protocole de double substitution que pour β-NaCdPO<sub>4</sub> :



Les réactions chimiques mises en œuvre pour l'élaboration des échantillons dopés sont par conséquent les suivantes :



Les valeurs des fractions molaires x pour les compositions Li<sub>1+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> sont les suivantes : x = 0,01 (1 %) ; 0,03 (3 %) ; 0,05 (5 %) ; 0,1 (10 %) ; 0,15 (15 %) (Les pourcentages atomiques sont donnés entre parenthèses).

### III.4.1.2. Caractérisation des phases dopées LiCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>

#### a) Diffraction des rayons X

Les différents matériaux pulvérulents dopés à l'ion Eu<sup>3+</sup>, LiCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>, ainsi que la matrice LiCdPO<sub>4</sub> pure ont été analysés par diffraction des rayons X.

La figure III.28 montre l'évolution, sur le domaine angulaire 2θ = 10-70°, des diffractogrammes X en fonction du taux de dopage en ions Eu<sup>3+</sup> pour les compositions Li<sub>1+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (0,01 ≤ x ≤ 0,15). Nous avons également comparé ces diffractogrammes avec celui de la matrice non dopée LiCdPO<sub>4</sub> dont le diffractogramme est également donné sur cette figure. En ce qui concerne l'orthophosphate LiCdPO<sub>4</sub> non dopé, notre résultat expérimental coïncide parfaitement avec les diffractogrammes calculés à partir données de la littérature (ICSD 65050 pour la description en Pna2<sub>1</sub> et ICSD 71862 pour la description en

Pnma), ce qui permet de valider la température de synthèse de 700°C pour la synthèse de la matrice hôte.

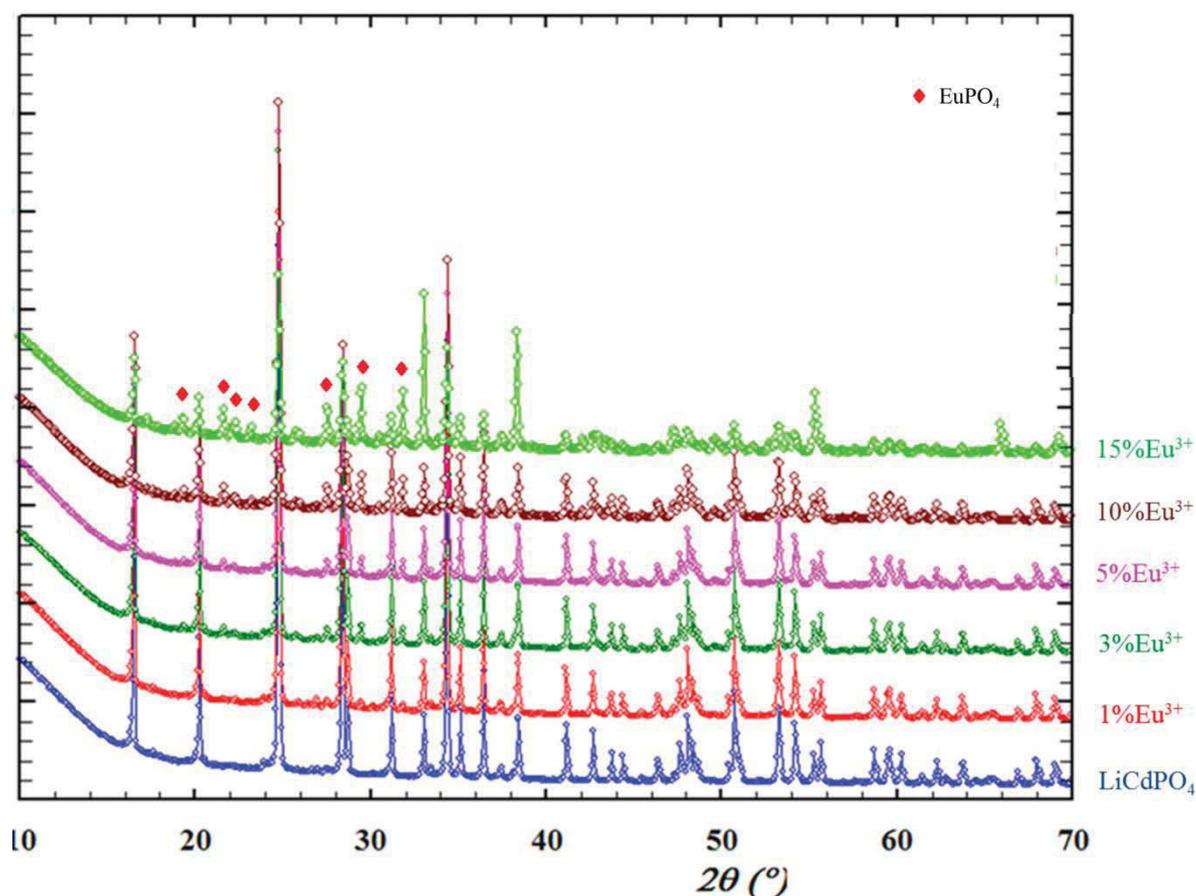


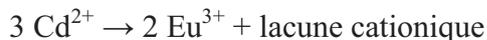
Figure III.28 : Diffractogrammes X de l'orthophosphate LiCdPO<sub>4</sub> et des phases dopées Li<sub>1+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (x = 0,01 – 0,15) élaborées par voie solide (\* = EuPO<sub>4</sub>).

Nous pouvons remarquer que les diffractogrammes des phases dopées sont semblables à celui de l'orthophosphate LiCdPO<sub>4</sub>, quelle que soit la teneur en ions europium trivalent. Nous constatons de manière très nette que des raies n'appartenant pas à la matrice LiCdPO<sub>4</sub> apparaissent dès les plus faibles concentrations en ions Eu<sup>3+</sup>. Ces raies marquées  $\diamond$  ont été attribuées au phosphate d'euporium EuPO<sub>4</sub> (ICSD 79752), de structure monazite, groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n [49]. L'intensité des raies caractéristiques de l'orthophosphate EuPO<sub>4</sub> augmente en fonction de la teneur en Eu<sup>3+</sup>. Nous verrons dans la partie optique les conséquences de ces observations.

Des recuits effectués sur les échantillons les plus concentrés (10 et 15 % Eu<sup>3+</sup>) à la même température de 700°C, n'apportent aucune évolution des diffractogrammes X.

Comme nous l'avons constaté auparavant, l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  a pu être incorporé à des teneurs relativement élevées dans la phase  $\beta\text{-NaCdPO}_4$ . Dans le cas de l'orthophosphate  $\text{LiCdPO}_4$ , dont la structure est de type olivine distordue, il est probable que ses caractéristiques structurales aient une influence sur la difficulté de synthèse des phases dopées, bien que l'introduction des ions actifs soit orientée vers le site des ions  $\text{Cd}^{2+}$  comme pour  $\text{NaCdPO}_4$ . La température de synthèse ( $700^\circ\text{C}$ ) n'est sans doute pas optimale dans le cas des matériaux dopés, conduisant soit à une incorporation incomplète des ions luminogènes dans la matrice hôte, soit à un début de décomposition du réseau phosphaté de  $\text{LiCdPO}_4$  dopé. Par ailleurs, notre méthode de synthèse par double substitution de  $\text{Li}^+/\text{Eu}^{3+}$  en lieu et place des ions  $\text{Cd}^{2+}$  conduit par conséquent à l'introduction d'ions lithium sur le site cristallographique des ions cadmium. La différence de taille entre les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  ( $r_{\text{Li}^+} = 0,74 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,95 \text{ \AA}$  en coordination 6) n'est pas très élevée mais elle peut être à l'origine de la non-incorporation des ions  $\text{Li}^+$  sur les sites des ions  $\text{Cd}^{2+}$  conduisant in fine à l'expulsion des ions  $\text{Eu}^{3+}$ .

Face à cette problématique, nous avons synthétisé un composé  $\text{LiCdPO}_4$  dopé en effectuant la substitution du cadmium par l'euporium sans compensation de charge, c'est-à-dire en créant des lacunes cationiques. La synthèse du matériau  $\text{LiCd}_{0,97}\text{Eu}_{0,02}\text{PO}_4$  ( $x = 0,01$ ) a été envisagée à partir de la formulation générale  $\text{LiCd}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{PO}_4$  selon le protocole suivant :



Le matériau a été élaboré à la température de  $700^\circ\text{C}$  selon la procédure décrite précédemment pour les phases dopées synthétisées par double substitution. Le diffractogramme X de celui-ci est donné à la figure III.29. Si l'obtention de la matrice  $\text{LiCdPO}_4$  est indéniable, la présence d'une très faible quantité de  $\text{EuPO}_4$  ne peut être totalement exclue.

Malgré certains doutes liés à la présence de cette impureté  $\text{EuPO}_4$ , nous avons toutefois choisi de tester les propriétés optiques de ces échantillons (voir ci-après) afin de trouver des corrélations avec les propriétés structurales et éventuellement de proposer des solutions pour améliorer les protocoles de synthèse.

### ***b) Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)***

Nous avons enregistré les spectres infrarouge de la matrice d'accueil  $\text{LiCdPO}_4$  et des phases dopées  $\text{LiCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  dans le domaine de fréquences  $400\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ . Ces spectres sont donnés sur la figure III.30.

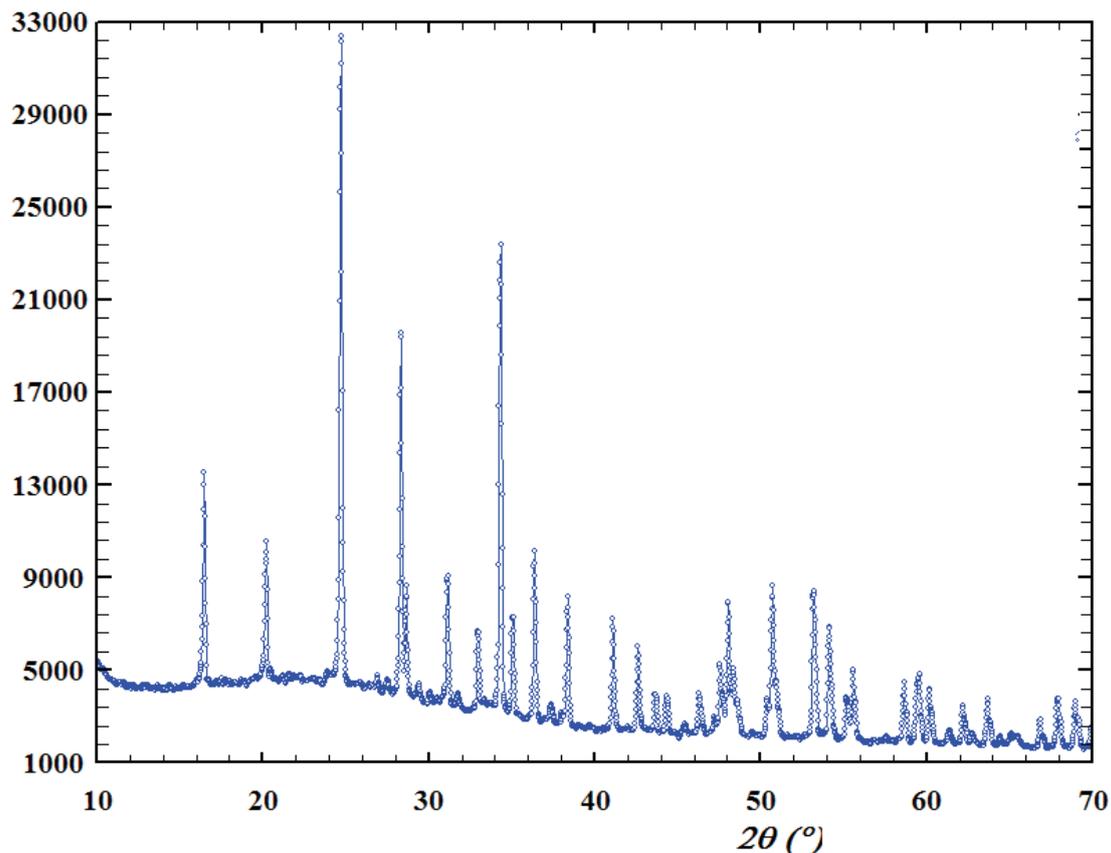


Figure III.29 : Diffractogramme X de l'orthophosphate dopé LiCd<sub>0,97</sub>Eu<sub>0,02</sub>PO<sub>4</sub> élaboré par voie solide à 700°C.

Pour la matrice LiCdPO<sub>4</sub>, nous retrouvons les bandes caractéristiques des groupements orthophosphates dans la région 900-1100 cm<sup>-1</sup> (bandes de valence) et 400-650 cm<sup>-1</sup> (bandes de déformation angulaire).

Les résultats relatifs à l'attribution des bandes observées sur le spectre IR du composé LiCdPO<sub>4</sub> sont présentés dans le tableau III.16.

Les spectres IR enregistrés pour les échantillons dopés en ions Eu<sup>3+</sup> sont conformes à celui obtenu pour la matrice non dopée. Nous notons une forte ressemblance entre les spectres IR des phases dopées et celui de la matrice LiCdPO<sub>4</sub>. Or nous avons cependant noté en diffraction des rayons X (figure III.28) que les ions Eu<sup>3+</sup> intégraient probablement mal le réseau du phosphate LiCdPO<sub>4</sub>.

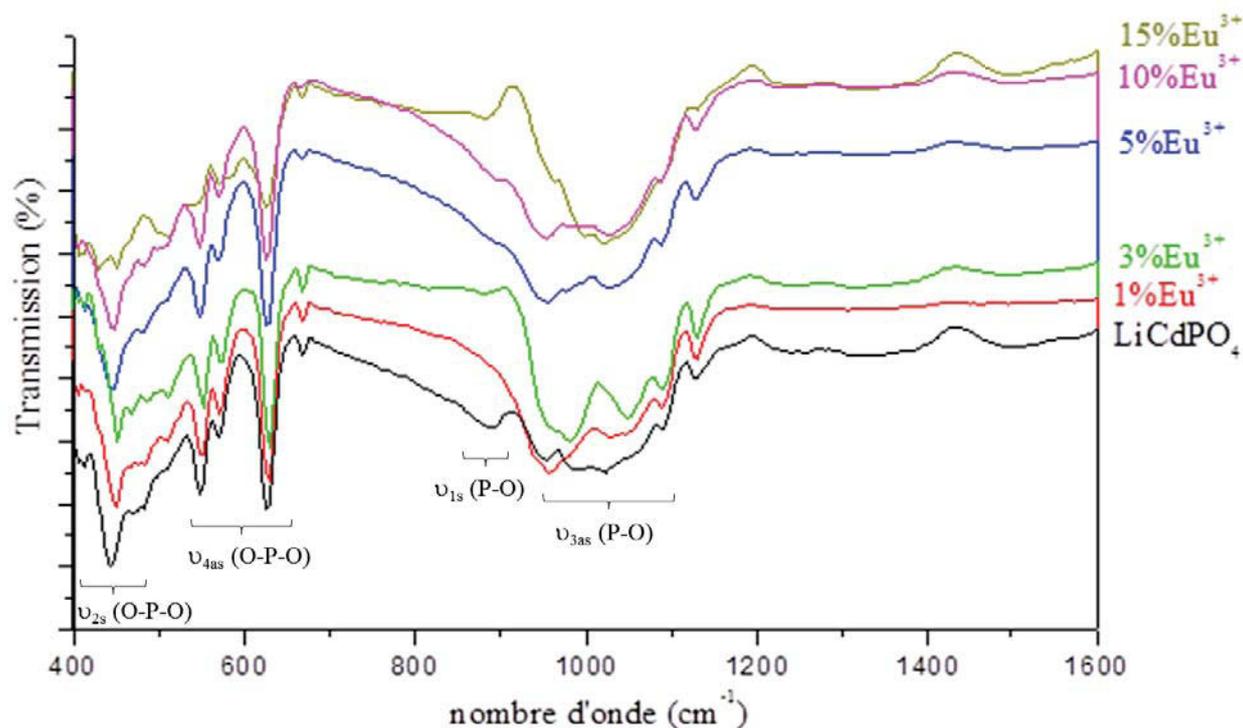


Figure III.30 : Spectres infrarouge de l'orthophosphate LiCdPO<sub>4</sub> et des composés dopés Li<sub>1+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> élaborés par voie solide.

Tableau III.16 : Attribution des bandes de vibration observées sur le spectre infrarouge de l'orthophosphate LiCdPO<sub>4</sub> (fréquences en cm<sup>-1</sup>).

Attribution	LiCdPO <sub>4</sub>
ν <sub>3</sub> (as) (P-O)	1130
	1091
	1018
ν <sub>1</sub> (s) (P-O)	952
ν <sub>4</sub> (as) (O-P-O)	624
	570
	547
ν <sub>2</sub> (s) (O-P-O)	470
	443

Il est difficile d'observer la présence de l'impureté EuPO<sub>4</sub> dans les spectres infrarouge (figure III.30). En effet, cet orthophosphate de structure monazite possède le même type de groupements orthophosphates que dans la phase LiCdPO<sub>4</sub>. De plus, le groupe PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> est situé dans un site sans symétrie ou en symétrie ponctuelle C<sub>s</sub> dans LiCdPO<sub>4</sub> (selon les descriptions respectives en Pna2<sub>1</sub> ou Pnma), tandis qu'il se situe dans un site sans symétrie dans la description structurale de la monazite EuPO<sub>4</sub> (groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n).

Ainsi, les bandes IR caractéristiques du phosphate EuPO<sub>4</sub> apparaissent pour des fréquences de vibration quasiment similaires à celles de LiCdPO<sub>4</sub>. A titre d'exemple nous reportons sur la figure III.31 le spectre IR de LaPO<sub>4</sub> dopé Eu<sup>3+</sup> qui possède la même structure monoclinique monazite que EuPO<sub>4</sub> [50]. Nous observons la présence d'une bande large dans le domaine 1000-1100 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration ν<sub>3</sub>, une bande étroite vers 950 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration ν<sub>1</sub>, et une série de bandes étroites dans le domaine 500-650 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration ν<sub>4</sub>. Il est donc évident que ces bandes se superposent avec celles de LiCdPO<sub>4</sub>. Il est donc difficile de distinguer la contribution de ces deux phosphates par spectroscopie infrarouge.

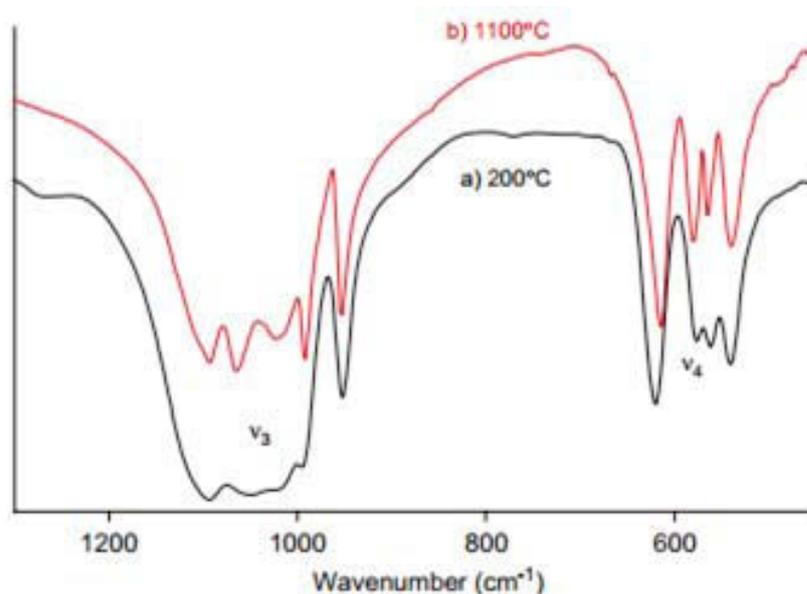


Figure III.31 : Spectre infrarouge de l'orthophosphate LaPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> de structure monazite.

### III.4.2 Etude optique des phases dopées LiCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>

#### III.4.2.1. Etude bibliographique des composés LiMPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>

La luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  a été étudiée dans les phosphates  $\text{LiMgPO}_4$  [34, 51],  $\text{LiSrPO}_4$  [52] et  $\text{LiBaPO}_4$  [53]. Ces deux derniers présentent une émission rouge apte à concurrencer l'émission du luminophore  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$  utilisé dans les LED pour la composante rouge. Dans ces deux composés, l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est introduit sur le site de l'ion alcalino-terreux ; cependant les corrélations entre luminescence et structure ne sont pas explicitées puisque les structures ne sont pas connues. Long *et al.* [33] ont étudié les matériaux  $\text{LiMgPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  ; cependant le site d'accueil des ions actifs n'est pas clairement indiqué et leurs synthèses semblent approximatives. Par contre, Zhang *et al.* [51] ont effectué une étude plus approfondie des relations luminescence-structure dans  $\text{LiMgPO}_4$ . Outre le fait que la transition dipolaire magnétique  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  est plus intense que la transition dipolaire électrique, conduisant à une émission plutôt orange-rouge et indiquant que le site occupé par la terre rare est de symétrie plutôt élevée, les auteurs mettent en évidence deux émissions différentes pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  : une émission majoritaire provenant de l'incorporation de l'euporium sur le site cristallographique du lithium et une émission minoritaire de clusters d'ions  $\text{Eu}^{3+}$ . A priori, l'ion  $\text{Mg}^{2+}$  ne peut être substitué par les ions actifs, probablement à cause de sa petite taille. Dans l'orthophosphate  $\text{LiMgPO}_4$  de structure olivine, l'ion  $\text{Li}^+$  occupe exclusivement le site M(1) centro-symétrique de symétrie  $C_i$  ; l'incorporation des ions  $\text{Eu}^{3+}$  sur ce site induit une déformation locale que les auteurs attribuent à une symétrie  $C_{2v}$ . Le décompte des composantes Stark pour les émissions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$  corrobore cette constatation.

Nous pouvons noter qu'aucune investigation concernant les matériaux  $\text{LiCaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{LiZnPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  n'a été répertoriée dans la littérature à ce jour.

#### III.4.2.2. Emission de la fluorescence

La matrice  $\text{LiCdPO}_4$  a été choisie de façon à analyser l'influence de la matrice d'accueil sur les propriétés de fluorescence. Nous avons vu d'après l'étude bibliographique que l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  était apte à s'incorporer sur le site cristallographique du lithium, malgré leur différence de taille et de charge. Nous supposons cependant que, lors de la synthèse des phases dopées  $\text{LiCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ , les ions actifs iront a priori sur le site de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$ . Ce raisonnement est uniquement basé sur le fait que les ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  ont exactement la même taille (0,95 Å en coordinence 6).

Les spectres d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans les phases dopées  $\text{Li}_{1-x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,15$ ) élaborées par voie solide, enregistrés à 300 K dans le

domaine 570-720 nm, sous excitation dans le niveau  $^5L_6$  à 400 nm, sont présentés à la figure III.32. La transition dipolaire électrique (DE)  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  est moins intense que la transition dipolaire magnétique (DM)  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , ce qui suppose que le site occupé par l'ion  $Eu^{3+}$  est de symétrie relativement élevée. Nous constatons par ailleurs une intensité inhabituellement importante pour la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ .

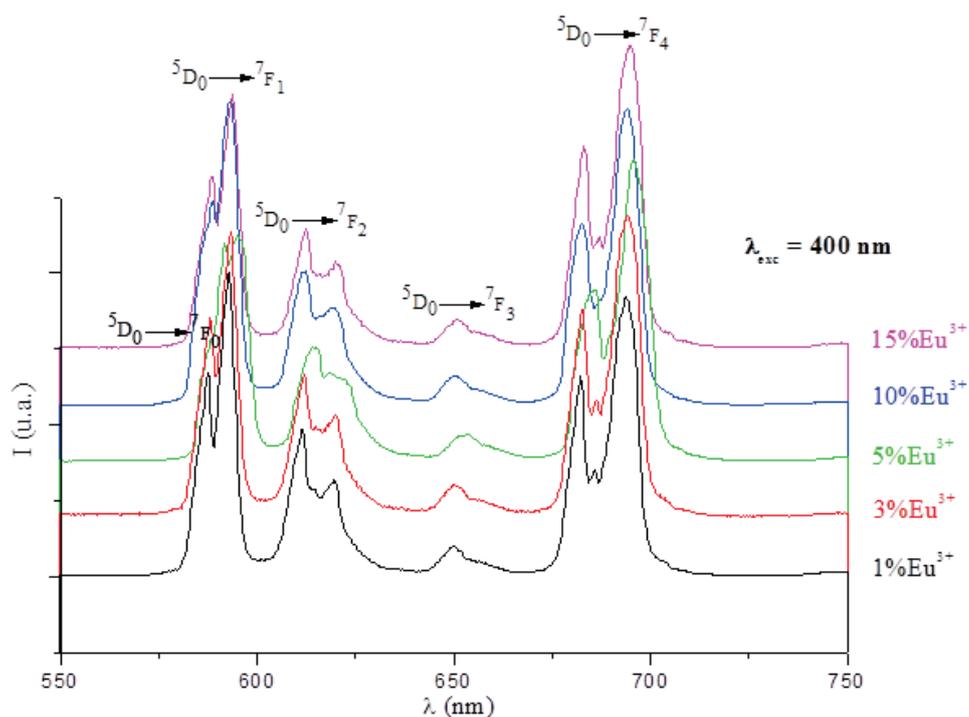


Figure III.32: Spectres d'émission de la fluorescence  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0 - 4$ ) de l'ion  $Eu^{3+}$  dans les phosphates  $Li_{1+x}Cd_{1-2x}Eu_xPO_4$  ( $x = 0,01 - 0,15$ ) enregistrés à 300 K.

Afin de déterminer avec précision la distribution spectrale et le dénombrement des composantes  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  et de corréler avec précision les propriétés optiques et structurales, nous avons enregistré les extensions des émissions de fluorescence sous excitation dans le niveau  $^5L_6$  pour les domaines  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Les spectres d'émission relatifs aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  sont reportés sur les figures III.33 et III.34. L'allure générale de ces spectres d'émission est la même quel que soit le taux de dopage mais cette allure est cependant très différente de celle décrite ci-dessus pour  $\beta-NaCdPO_4 : Eu^{3+}$  (figures III.17 et III.18).

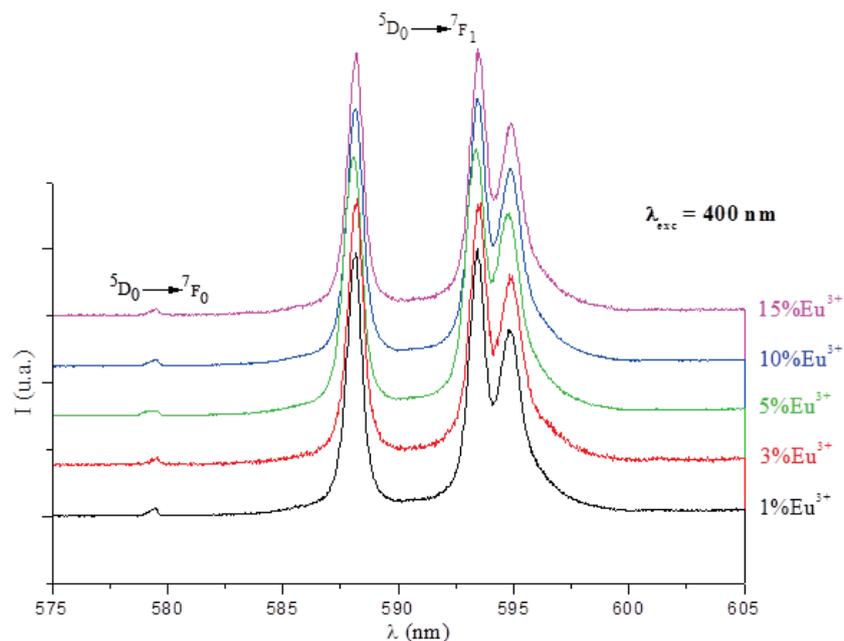


Figure III.33 : Spectres d'émission haute résolution des fluorescences  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  de l'ion  $Eu^{3+}$  dans les phosphates  $Li_{1+x}Cd_{1-2x}Eu_xPO_4$  ( $x = 0,01 - 0,15$ ) enregistrés à 300 K.

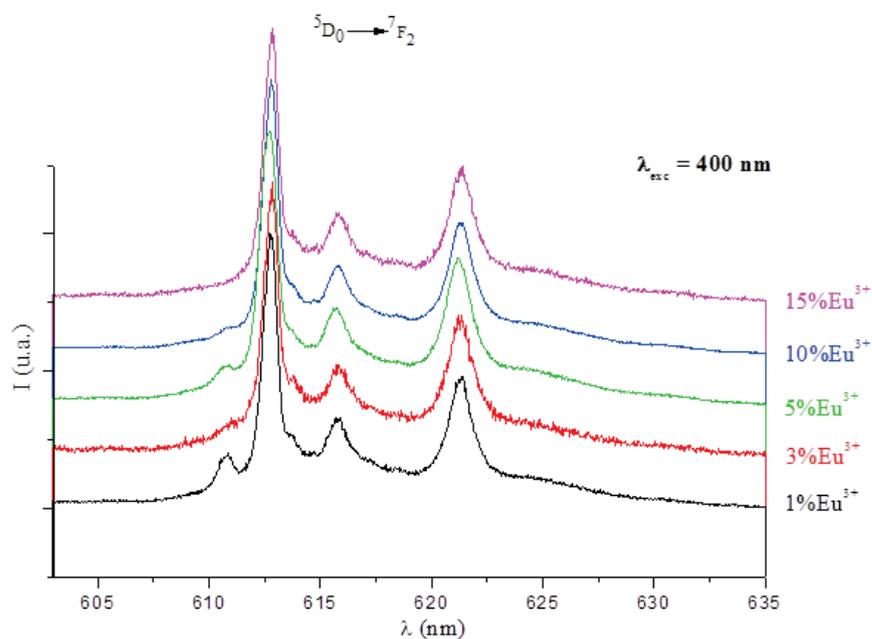


Figure III.34 : Spectres d'émission haute résolution de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  de l'ion  $Eu^{3+}$  dans les phosphates  $Li_{1+x}Cd_{1-2x}Eu_xPO_4$  ( $x = 0,01 - 0,15$ ) enregistrés à 300 K.

L'analyse du domaine 575-605 nm dans  $Li_{1+x}Cd_{1-2x}Eu_xPO_4$  ( $x = 0,01 - 0,15$ ) montre l'existence d'une seule raie de très faible intensité pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  et de trois raies

pour la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , ce qui confirme que l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est localisé au sein de ce matériau dans un seul site cristallographique de basse symétrie. Ce résultat est en bon accord avec les études structurales reportées par Elammari *et al.* [48, 16].

Le dénombrement des raies pour la transition d'émission  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  permet également de conclure quant à la localisation de l'ion actif dans un site de basse symétrie, ce qui est confirmé par l'étude structurale précédemment décrite. Nous n'avons pas reporté l'extension des spectres de fluorescence dans le domaine  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  en fonction de la teneur en ions actifs, cependant les résultats sont en tout point en accord avec le site de basse symétrie évoqué lors de l'étude structurale de  $\text{LiCdPO}_4$ .

Les positions des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , enregistrées à 300 K sous excitation à 400 nm (niveau  $^5L_6$ ), pour les différentes phases dopées sont données dans le tableau III.17. Nous pouvons noter une très faible évolution des longueurs d'onde en fonction de la teneur en ions actifs.

Tableau III.17 : Position des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0 - 2$ ) pour les composés  $\text{Li}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0,01 - 0,15$ ) élaborés par voie solide ( $T = 300$  K).

Transitions	1%		3%		5%		10%		15%	
	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{cm}^{-1})$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	579,42	17259	579,48	17257	579,48	17257	579,48	17257	579,48	17257
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	588,17	17002	588,22	17000	588,17	17002	588,17	17002	586,65	16995
	593,45	16851	593,48	16850	593,51	16849	593,45	16851	593,47	16850
	594,85	16811	594,89	16810	594,85	16811	594,85	16811	594,89	16810
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610,85	16371	610,93	16368	610,85	16371	610,91	16369	610,80	16372
	6128,78	16319	612,83	16318	612,72	16321	612,77	16319	612,83	16318
	613,80	16292	613,85	16291	613,73	16294	613,80	16292	613,80	16292
	615,78	16240	615,83	16238	615,72	16241	615,78	16240	615,83	16238
	621,35	16094	621,31	16095	621,25	16097	621,31	16095	621,36	16094

Le spectre d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la phase  $\text{LiCd}_{0,97}\text{Eu}_{0,02}\text{PO}_4$  élaborée en voie solide avec création de lacunes cationiques sur le site de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$ , enregistré à 300 K dans le domaine 570-720 nm, sous excitation dans le niveau  $^5L_6$  à 400 nm, est présenté à la figure III.35. Les extensions des fluorescences  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-1}$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  sont respectivement données sur les figures III.36 et III.37. Bien que la formulation chimique de la phase lacunaire soit différente de celle des matériaux obtenus par double substitution  $\text{Eu}/\text{Na}$ , nous constatons que les profils spectraux sont rigoureusement similaires.

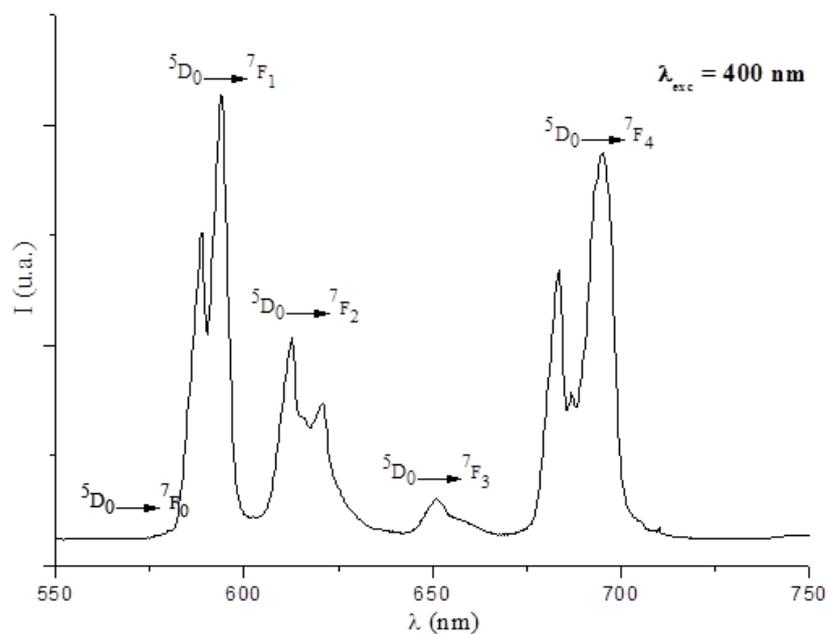


Figure III.35 : Spectre d'émission de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0 - 4$ ) de l'ion  $Eu^{3+}$  dans le phosphate  $LiCd_{0,97}Eu_{0,02}PO_4$  enregistré à 300 K.

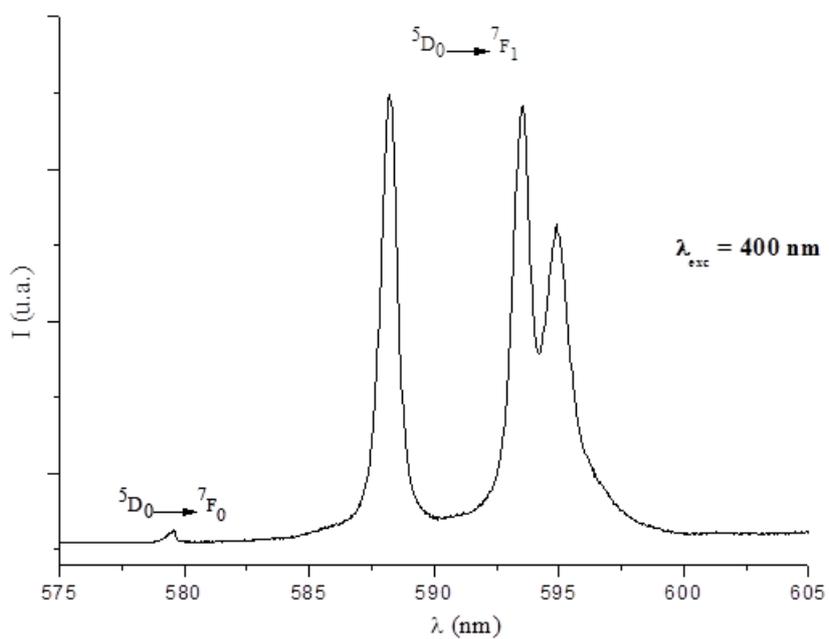


Figure III.36 : Spectre d'émission des fluorescences  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  de l'ion  $Eu^{3+}$  dans le phosphate  $LiCd_{0,97}Eu_{0,02}PO_4$  enregistré à 300 K.

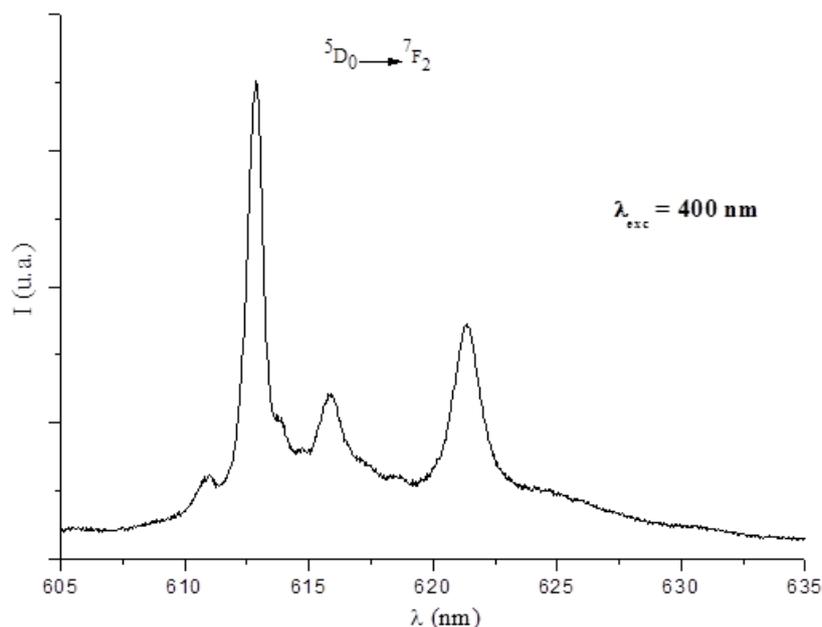


Figure III.37 : Spectre d'émission de la fluorescence  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  de l'ion  $Eu^{3+}$  dans le phosphate  $LiCd_{0,97}Eu_{0,02}PO_4$  enregistré à 300 K.

### III.4.2.3. Discussion sur les propriétés optiques de $LiCdPO_4 : Eu^{3+}$

Rappelons que l'orthophosphate  $LiCdPO_4$ , de structure olivine, a donné lieu à deux descriptions structurales : l'une dans le groupe  $Pnma$  pour laquelle les ions  $Li^+$  et  $Cd^{2+}$  sont en symétries ponctuelles  $C_i$  et  $C_s$  respectivement, l'autre dans le groupe non-centrosymétrique  $Pna2_1$  pour laquelle les cations monovalent et divalent sont en position générale (donc avec une symétrie ponctuelle  $C_1$ ).

D'après les règles de sélection, le décompte des composantes Stark pour les transitions d'émission  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-2}$  dans les deux descriptions structurales est le suivant :

- Pour le groupe d'espace  $Pnma$  : 0-3-0 composantes si  $Eu^{3+}$  est en site  $C_i$  en substitution du  $Li^+$  et 1-3-5 composantes si  $Eu^{3+}$  est en site  $C_s$  en substitution du  $Cd^{2+}$
- Pour le groupe d'espace  $Pna2_1$  : 1-3-5 composantes sont attendues quel que soit le site d'accueil pour l'ion actif puisque dans ce groupe d'espace il n'y a que des sites 4a sans symétrie.

Nos matériaux ayant été obtenus par double substitution  $Eu/Na$  orientée vers le site de l'ion  $Cd^{2+}$ , nous devrions a priori nous attendre à un décompte expérimental de 1-3-5

composantes Stark respectivement pour les transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-2}$  quelle que soit la description structurale de LiCdPO<sub>4</sub>. Ce résultat est effectivement corroboré par les spectres d'émission présentés sur les figures III.33 et III.34, même s'il est difficile d'établir l'unicité de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  au vu de sa très faible intensité.

Nous avons constaté toutefois que l'intensité de la transition DE  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  est plus faible que celle de la transition DM  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , ce qui est le reflet d'un site de symétrie relativement élevée pour l'ion actif. La très faible intensité de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  confirme également ce résultat.

Dans la description structurale de LiCdPO<sub>4</sub> dans le groupe d'espace Pnma, les ions Cd<sup>2+</sup> sont en coordinence 6, quatre des six distances Cd-O étant identiques deux à deux ; les ions Li<sup>+</sup> sont également en coordinence 6, les six distances Li-O étant identiques deux à deux. Dans la description structurale de LiCdPO<sub>4</sub> dans le groupe d'espace Pna2<sub>1</sub>, les ions Li<sup>+</sup> et Cd<sup>2+</sup> conservent leur coordinence 6 mais toutes les distances Cd-O et Li-O sont décorréliées. En admettant que les ions actifs aient incorporé le site de l'ion Cd<sup>2+</sup>, ce résultat tendrait à prouver que la description structurale dans le groupe Pnma devrait être privilégiée au vu de la symétrie plus élevée du polyèdre de coordination de l'ion divalent.

Cependant, de manière plus générale, une symétrie ponctuelle C<sub>s</sub> n'est pas considérée comme très élevée, ce qui devrait logiquement conduire à une transition DE  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  plus intense que la transition DM  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ .

Par ailleurs, nous avons vu dans la partie bibliographique que Zhang *et al.* [51], introduisaient l'ion Eu<sup>3+</sup> sur le site centro-symétrique 4a de l'ion Li<sup>+</sup> dans LiMgPO<sub>4</sub>, de structure olivine tout comme LiCdPO<sub>4</sub>, partant du principe que les ions Mg<sup>2+</sup> sont trop petits pour accueillir les ions actifs. L'ion Eu<sup>3+</sup> génère une légère distorsion du site C<sub>i</sub> qui devient probablement un site C<sub>2v</sub>, mis en évidence grâce au décompte des composantes Stark. Le spectre d'émission de l'ion Eu<sup>3+</sup> dans ce matériau ressemble de manière assez surprenante à celui que nous avons reporté à figure III.32. Il semble difficile de conclure, dans notre cas, que les ions Eu<sup>3+</sup> soient introduits uniquement sur le site de l'ion Li<sup>+</sup> dans LiCdPO<sub>4</sub>, même en admettant une distorsion du site par la présence notamment de lacunes cationiques générées par la substitution Li-Cd. Cela signifierait que la synthèse de nos matériaux dopés LiCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> ne serait absolument pas fiable puisque nous avons a priori dopé le site Cd<sup>2+</sup>. Un partage des ions Eu<sup>3+</sup> entre les deux sites cationiques Li et Cd, comme cela a été mis en évidence pour β-NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>, peut être envisagé, mais dans ce cas, le décompte des pics devrait

conduire à un nombre plus important de composantes Stark pour les transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ . Par exemple, on devrait observer 6 composantes pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  quelle que soit la description structurale. Ceci n'est pas observé expérimentalement

Nous constatons par ailleurs que les valeurs des longueurs d'onde pour les transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-2}$  en fonction de la teneur en ions actifs, données dans le tableau III.17, ne subissent quasiment aucune variation. L'introduction de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  en lieu et place des ions  $\text{Cd}^{2+}$ , voire même  $\text{Li}^+$ , devrait introduire des modifications de champ cristallin, ne serait-ce que par la différence d'électronégativité entre Cd et Eu, respectivement 1,69 et 1,2 selon Pauling, créant une modification des proportions de covalence et d'ionicité des liaisons Eu-O par rapport à Cd-O. Ceci devrait générer des variations même minimales de longueurs d'onde en fonction de la concentration en ions luminescents, ce qui n'est pas le cas.

Une autre explication résiderait dans la prise en compte de l'impureté  $\text{EuPO}_4$ , que nous avons mis en évidence dans les diffractogrammes de rayons X des matériaux dopés  $\text{LiCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ . En effet M. Ferhi *et al.* [50] et Sun *et al.*[54] ont publié des résultats sur des matériaux  $\text{LaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  voire sur le matériau concentré  $\text{EuPO}_4$  possédant la même structure monazite. A titre d'exemple, nous reportons sur la figure III.38 le spectre d'émission de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{LaPO}_4$ .

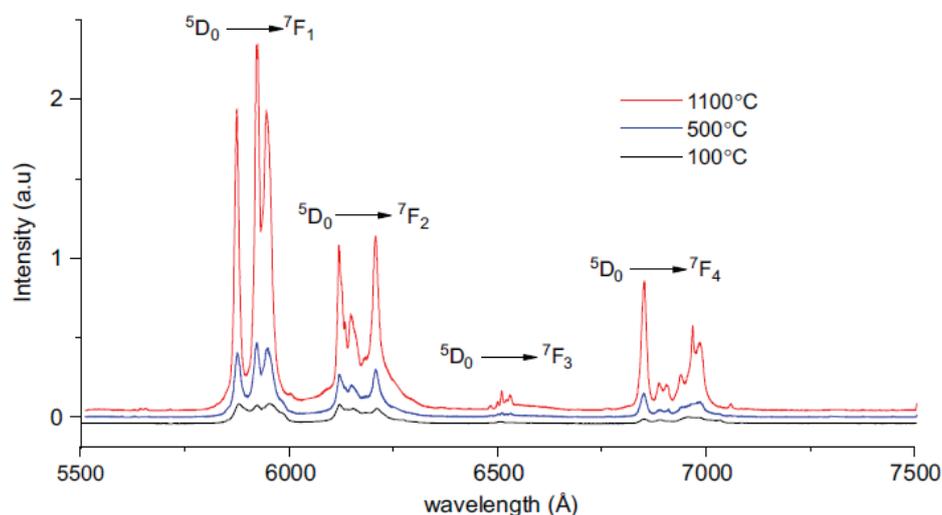


Figure III.38 : Spectre d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans le phosphate  $\text{LaPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (d'après la référence [42]).

Comme le montrent les résultats mentionnés dans le tableau III.17 nous observons immédiatement une forte analogie avec nos propres résultats. Nous n'observons quasiment aucune variation de longueur d'onde en fonction de la teneur en ions actifs dans les composés

$\text{Li}_{1+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  ( $0,01 \leq x \leq 0,15$ ). Tout se passe comme-ci nous avons systématiquement enregistré la fluorescence de  $\text{EuPO}_4$  au lieu de celle des phases  $\text{LiCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ . Ceci revient à dire que la matrice  $\text{LiCdPO}_4$  n'a pas permis l'intégration des ions actifs. Indépendamment du protocole opératoire de synthèse qui mérite probablement d'être optimisé, ce résultat semble curieux car la structure olivine, en général ne semble pas s'opposer à l'obtention de matériaux dopés, par exemple  $\text{LiMgPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ .

Cette étude optique nécessite d'être reprise et approfondie pour comprendre exactement le lien entre les conditions de synthèse et les aspects structuraux et spectroscopiques.

### Références du chapitre III

- [1] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry.*, Fifth Edition, Clarendon Press, Oxford (1984) 592-593.
- [2] O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary structural Families*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. p76.
- [3] G. Engel, *N. Jb. Miner. Abh.*, 127, 2 (1976) 197-211.
- [4] Yu A. Ivanov, M.A. Simonov, N.V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 228 (1976) 600-602.
- [5] M. Hata, K. Okada, M. Akao, H. Aoki, S.I. Iwai, *Research Laboratory on Engineering Materials*, 4 (1979) 43-48.
- [6] U. Shmueli, *International Tables for Crystallography.*, Vol.B.
- [7] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.*, 37 (2004) 724-731.
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, 192 (1993) 55.
- [9] N. E Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.*, B47 (1991) 192-197.
- [10] M. Querton, W. Freundlich, *J. Solid State Chem.*, 56 (1985) 355-359.
- [11] H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinniust, J. Bethke, *Acta Crystallogr.*, B37 (1981) 1643-1651.
- [12] W. Eysel, *Am. Mineral.*, 58, (1973) 736.
- [13] T. Förland, J. Krogh-Moe, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 1051-1063.
- [14] M. Miyake, H. Morikava, S.I. Iwai, *Acta Crystallogr.*, B36 (1980) 532-536.
- [15] A.J. Van den Berg, F. Tuinstra, *Acta Crystallogr.*, B34(1978) 3177-3180.
- [16] L. Elammari, B. Elouadi, W. Depmeier, *Acta Crystallogr.*, C48 (1992) 541-542.
- [17] Kyu Tae Lee, T.N. Ramesh, F. Nan, G. Botton, L.F. Nazar, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 3593-3600.
- [18] N. Recham, M. Casas-Cabanas, J. Cabana, C.P. Grey, J.C. Jumas, L. Dupont, M. Armand, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 6798-6809.
- [19] H. Ben Yahia, *Thèse de Doctorat*, Université Bordeaux I, France (2006).
- [20] B.V. Ratnam, M. Jayasimhadri, G. Bhaskar Kumar, Kiwan Jang, S.S. Kim, Y.I. Lee, J.M. Lim, D.S. Shin, T.K. Song, *J. Alloys Compds.*, 564 (2013) 100-104.
- [21] B.K. Grandhe, V. R. Bandi, K. Jang, H. S. Lee, D. S. Shin, S. S. Yi, J. H. Jeong, *Ceram. Inter.*, 38 (2012) 6273-6279.

- [22] J.P. Hessler, W.T. Carnall, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, N.M. Edelstein Edition, ACS Symposium Series, 1980.
- [23] K. H. Butler, *Fluorescent lamp phosphors: technology and theory*, Penn. State Univ. Press, Ed. (1980).
- [24] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, *J. Lumin.*, 48 (1991) 893.
- [25] P. Iacconi, M. Junker, B. Guillot, D. Huguenin, *Opt. Mater.*, 17 (2001) 409.
- [26] S. Erdei, L. Kovacs, M. Martini, F. Meinardi, F. W. Aigner, W. B. White, *J. Lumin.*, 68 (1996) 27.
- [27] A. Mayolet, *Thèse de Doctorat*, Université de Paris XI Orsay, France (1995).
- [28] R. Yu, H. M. Noh, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, K. Jang, S. S. Yi, J. K. Jang, *J. Alloys Compds.*, 576 (2013) 236.
- [29] C. H. Huang, W. R. Liu, T. W. Kuo, T. M. Chen, *CheM.*, 1 (2011) 9.
- [30] L. Guan, C. Liu, X. Li, G. Jia, Q. Guo, Z. Yang, G. Fu, *Mat. Res. Bull.*, 46 (2011) 1496.
- [31] J. Wang, J. Wang, P. Duan, *J. Lumin.*, 145 (2014) 1.
- [32] Y. Gao, Q. Long, R. Nong, T. Wang, Y. Huang, S. Liao, H. Zhang, *J. Electronic Mater.*, (2016) 1-6.
- [33] Q. Long, Y. Gao, Y. Huang, S. Liao, B. Song, W. Wu, J. Cai, *Mater. Lett.*, 160 (2015) 436 – 439.
- [34] Q. W. Long, Y. Xia, Y. H. Huang, S. Liao, Y. Gao, J. M. Huang, J. Q. Liang, J. J. Cai, *Mater. Lett.*, 145 (2015) 359-362.
- [35] Y.M. Peng, Y. K. Su, R. Y. Yang, *Mater. Res. Bull.*, 48 (2013) 1946-1951.
- [36] L. Chen, Z. H. Zhang, C. Tong, D. F. Cheng, Z. L. Huang, *Phys. Stat. Solid.*, A209 (2012) 1313 – 1316.
- [37] J. Sun, X. G. Zhang, J. C. Zhu, Y. Sun, H. Du, *Adv. Mater. Res.*, 502 (2012) 128-131.
- [38] X. Li, L. Guan, X. Li, J. Wen, Z. Yang, *Powder Technol.*, 200 (2010) 12-15.
- [39] S. Y. Zhang, D. L. Wei, R. Zhu, Y. L. Huang, H. J. Seo, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 3697–3702.
- [40] H. Pan, X. Li, J. P. Zhang, L. Guan, H. X. Su, F. Teng, *Mater. Lett.*, 155 (2015) 106 – 108.
- [41] C. Görller-Walrand, E. Huygen, K. Binneman, L. Fluyt, *J. Phys. Condens. Matter*, 6 (1994) 7797-7812.

- [42] R. Pazik, A. Watras, L. Macalik, P. J. Deren, *New J. Chem.*, 38 (2014) 1129-1137.
- [43] L. Schwarz, B. Finke, M. Kloss, A. Rohmann, U. Sasum, D. Haberland, *J. Lumin.*, 72-74 (1997) 257-259.
- [44] X. Z. Wang, *J. Mater. Sci. Mater Electron.*, 25 (2014) 1264-1268.
- [45] D. C. Tuan, R. Olazcuaga, F. Guillen, A. Garcia, B. Moine, C. Fouassier, *J. Phys. IV France*, 123 (2005) 259-263.
- [46] E. Antic-Fidancev, *J. Alloys Compds.*, 300 (2000) 2-10.
- [47] F. Auzel, J. Dexpert-Ghys, C. Gautier, *J. Lumin.* 27 (1982) 1-12].
- [48] L. Elammari, B. Elouadi, W. Depmeier, *Acta Crystallogr.*, C44 (1988) 1357-1359.
- [49] Y.X. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano, *Amer. Miner.*, 80 (1995) 21-26.
- [50] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, *J. Lumin.*, 128 (2008) 1777-1782.
- [51] S. Zhang, Y. Huang, H. J. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) J186-J190.
- [52] R. Y. Yang, Y. M. Peng, Y. K. Su, *J. Electron. Mater.*, 42 (2013) 2910-2914.
- [53] S. P. Puppalwar, S. J. Dhoble, *Luminescence*, 30 (2015) 745 – 750.
- [54] D. H. Sun, J. L. Zhang, D. X. Sun, *J. Nanoscience Nanotechnol.* 10 (2010) 1782-1787.



## Chapitre IV

Etudes structurales, cristallographiques et physico-chimiques  
du fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$



L'étude prospective présentée au chapitre II a révélé l'existence d'un fluorophosphate de formule  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . La consultation des bases de données ICSD et JCPDF ayant confirmé le caractère inédit de celui-ci, nous avons procédé à sa caractérisation structurale approfondie présentée dans ce chapitre. N'ayant pu disposer de monocristaux celle-ci a été conduite à partir des données de la diffraction X sur poudre.

## IV.1. Etude structurale du fluorophosphate $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$

### IV.1.1. Détermination de la structure et affinement

La structure de ce fluorophosphate a été déterminée *ab-initio* à partir de son diffractogramme X. L'indexation automatique de celui-ci a été réalisée simultanément avec les programmes TREOR [1] et DICVOL [2] qui suggérèrent une maille commune orthorhombique avec des facteurs de qualité de De Wolff et de Smith et Snyder élevés ( $M(20) = 69,9$ ,  $F(20) = 87,7$ ). L'examen attentif des extinctions systématiques a permis d'établir que les règles d'existence étaient compatibles avec les groupes d'espace  $\text{Pnma}$  ( $n^\circ 62$ ) et  $\text{Pna}2_1$  ( $n^\circ 33$ ). L'affinement de Le Bail (profil matching) consécutif a conduit à une bonne validation de ces règles d'existence et aux paramètres de maille :  $a = 5,3731(1)$ ,  $b = 6,8530(1)$ ,  $c = 12,2691(2)$  Å.

Le modèle structural a été élaboré à partir de similitudes avec le composé  $\text{Ca}_2\text{NaSiO}_4\text{F}$  concernant les mailles élémentaires et les formulations. Les premiers affinements ont permis d'établir rapidement et sans ambiguïté (voir ci-dessous) que dans le fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sont ordonnés à longue distance alors que dans le fluorosilicate  $\text{Ca}_2\text{NaSiO}_4\text{F}$  les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  sont en distribution statistique sur les sites 8d et 4c du groupe d'espace  $\text{Pnma}$ . En raison de la multiplicité des sites cationiques occupés (8d et 4c) et du rapport  $\text{Na}/\text{Cd} = 2$  nous avons placé le sodium en position générale 8d et par voie de conséquence le cadmium en site 4c. La différence importante entre les facteurs de diffusion atomiques du sodium et du cadmium a permis de confirmer sans ambiguïté cette répartition cationique en raison du contraste fort observé dans la localisation de la densité électronique. L'hypothèse structurale ainsi élaborée a été affinée par la méthode de Rietveld à l'aide du programme FULLPROF [3]. Les détails de cet affinement sont résumés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Données cristallographiques, détails d'affinement de la structure de Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F.

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F
Masse molaire	$M_r = 272,36$ g
Système cristallin, groupe d'espace	orthorhombique, <i>Pnma</i>
Paramètres de maille	$a = 5,3731$ (1) Å
	$b = 6,8530$ (1) Å
	$c = 12,2691$ (2) Å
Volume de la maille	$V = 451,77$ (1) Å <sup>3</sup>
Masse volumique	4,004 Mg m <sup>-3</sup>
Nombre de motifs par maille	$Z = 4$
<b>Collecte des données</b>	
Diffractomètre	Panalytical X'pert pro
Source de radiation	Tube rayons X, anticathode Cu
Monochromateur	Graphite
Mode de collecte des données	Réflexion, géométrie Bragg Brentano
Méthode de balayage	Pas à pas, $2\theta_{\text{pas}} = 0,033^\circ$
Montage de l'échantillon	Porte-échantillon plan
<b>Résultats de l'affinement</b>	
$R_p / R_{wp} / R_{\text{exp}}$	9,39 / 9,86 / 1,96
$R_{\text{Bragg}} / R(F)$	4,224 / 2,75
$\chi^2$	25,4
Nombre de paramètres	38
Nombre de contrainte	0
Nombre de points	4009
Fonction de fond continu	Interpolation linéaire entre 22 points de fond continu avec des hauteurs affinables
Correction d'orientation préférentielle	Modèle de March-Dollase, numérique
Fonction de profil	Pseudo-Voigt

La figure IV.1 montre les diffractogrammes observés et calculés ainsi que le diagramme différence.

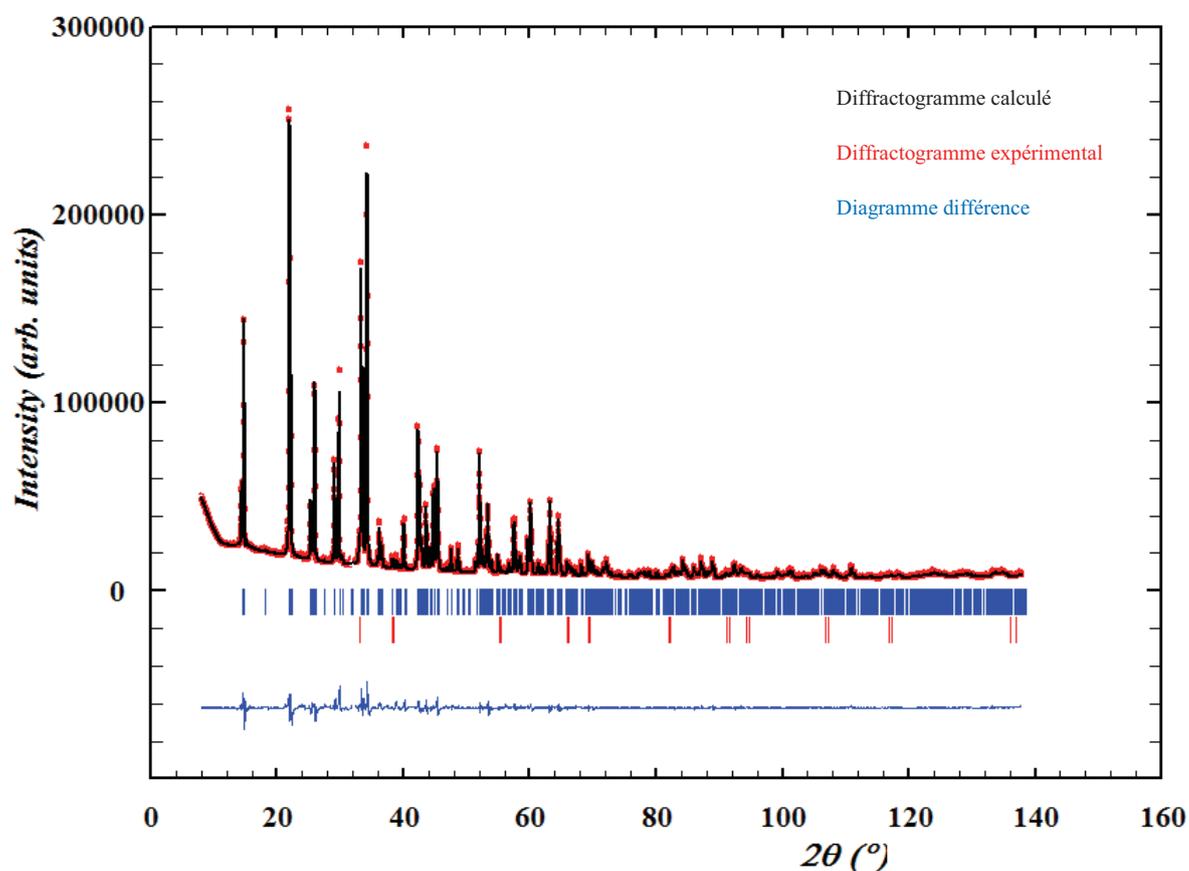


Figure IV.1: Tracé de Rietveld du diffractogramme X de  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ .

Les coordonnées atomiques et les paramètres de déplacement thermique isotrope sont donnés dans le tableau IV.2.

Les principales distances interatomiques et les résultats de l'analyse de la structure par la méthode de la valence électrostatique [4] sont rassemblés dans le tableau IV.3

Tableau IV.2. : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement thermique isotrope.

	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{\text{éq}}$
Na	0,7620 (12)	0,0076 (4)	0,1734 (2)	0,0055 (8)*
Cd	0,2260 (2)	0,25000	0,09134 (8)	0,0142 (3)*
P	0,2138 (8)	0,25000	0,5771 (3)	0,0046 (9)*
O1	0,5720 (12)	0,75000	0,0664 (7)	0,007 (3)*
O2	0,8058 (18)	0,25000	0,0405 (6)	0,014 (3)*
O3	0,2948 (11)	0,4304 (7)	0,6400 (3)	0,0083 (17)*
F	-0,002 (2)	0,25000	0,2678 (7)	0,022 (2)*

Tableau IV.3 : Principales distances interatomiques (Å) et valences électrostatiques BVS (u.v) dans Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F.

		BVS			BVS			BVS
Cd—O1 <sup>vi</sup>	2,219 (8)	0,427	P—O1 <sup>x</sup>	1,541 (8)	1,227	Na—O1 <sup>i</sup>	2,425 (6)	0,186
Cd—O2 <sup>vii</sup>	2,342 (10)	0,306	P—O2 <sup>xi</sup>	1,525 (9)	1,282	Na—O2	2,340 (6)	0,235
Cd—O3 <sup>viii</sup>	2,273 (5)	0,369	P—O3	1,521 (5)	1,296	Na—O3 <sup>ii</sup>	2,369 (5)	0,216
Cd—O3 <sup>ix</sup>	2,273 (5)	0,369	P—O3 <sup>xii</sup>	1,521 (5)	1,296	Na—O3 <sup>iii</sup>	2,474 (9)	0,163
Cd—F1	2,488 (9)	0,161				Na—F1 <sup>iv</sup>	2,389 (8)	0,146
Cd—F1 <sup>v</sup>	2,263 (10)	0,294				Na—F1 <sup>v</sup>	2,300 (8)	0,185
						Na—O3 <sup>xxii</sup>	3,066(9)	0,033
		1,926			5,101			1,164

Codes de la symétrie: (i) x, y-1, z; (ii) -x+1, y-1/2, -z+1; (iii) -x+3/2, y-1/2, z-1/2; (iv) x+1, y, z; (v) x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; (vi) -x+1, y-1/2, -z; (vii) x-1, y, z; (viii) -x+1/2, -y+1, z-1/2; (ix) -x+1/2, y-1/2, z-1/2; (x) -x+1/2, -y+1, z+1/2; (xi) x-1/2, -y+1/2, -z+1/2; (xii) x, -y+1/2, z; (xiii) x, y+1, z; (xiv) -x+1, y+1/2, -z; (xv) -x+1/2, y+1/2, z-1/2; (xvi) x+1/2, y, -z+1/2; (xvii) -x+1, y+1/2, -z+1; (xviii) -x+3/2, y+1/2, z+1/2; (xix) -x, y+1/2, -z+1; (xx) x-1, -y+1/2, z; (xxi) x-1/2, y, -z+1/2; (xxii) -x, y-1/2, -z+1; (xxiii) -x, -y+1, -z+1.

### IV.1.2. Description de la structure

L'unité asymétrique contient un atome de sodium, un atome de cadmium, un atome de phosphore, trois atomes d'oxygène et un atome de fluor. Le sodium se situe dans un environnement octaédrique constitué de 4 oxygènes et de 2 fluors avec des distances s'étalant sur l'intervalle 2,300-2,474 Å. Un atome d'oxygène supplémentaire situé à 3,066 Å est présent dans cette structure (Figure IV.2). Bien qu'étant situé dans la sphère de coordination, au sens strict de sa définition, ce septième atome d'oxygène, qui ne contribue que pour 0,033 unité de valence, ne doit pas être nécessairement inclus dans la coordination du sodium. En effet la charge formelle portée par l'atome de sodium en coordination 6 est déjà égale à 1,13. Signalons enfin que des atomes d'oxygène situés à des distances variant de 2,8 à 3,0 Å sont également présents dans les environnements du sodium dans les structures des composés  $\text{Na}_2\text{NiPO}_4\text{F}$  [5] et  $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  [6].

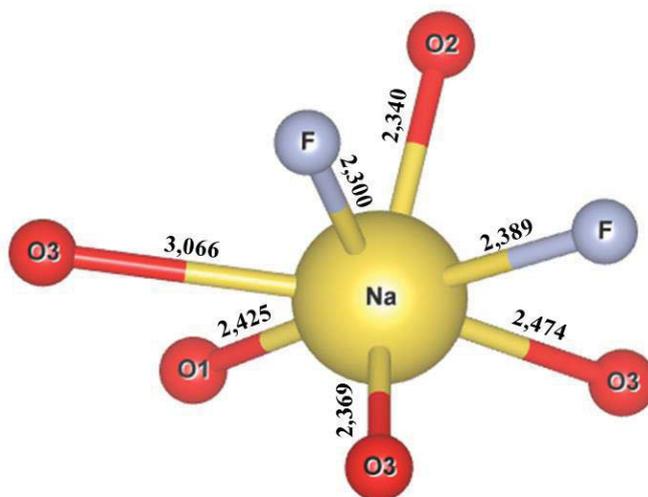


Figure IV.2 : Polyèdre de coordination du sodium.

Le cadmium se situe également dans un environnement octaédrique constitué de 4 oxygènes et de 2 fluors avec des distances variant de 2,219 à 2,488 Å (Tableau IV.3). Les deux atomes de fluor sont situés en positions cis dans le plan équatorial de l'octaèdre déformé  $\text{CdO}_4\text{F}_2$ , de symétrie  $m$ , tandis que les sommets apicaux sont occupés par l'atome O(3) (Figure IV.3). L'angle O(3)-Cd-O(3) est égal à  $149,0^\circ$ .

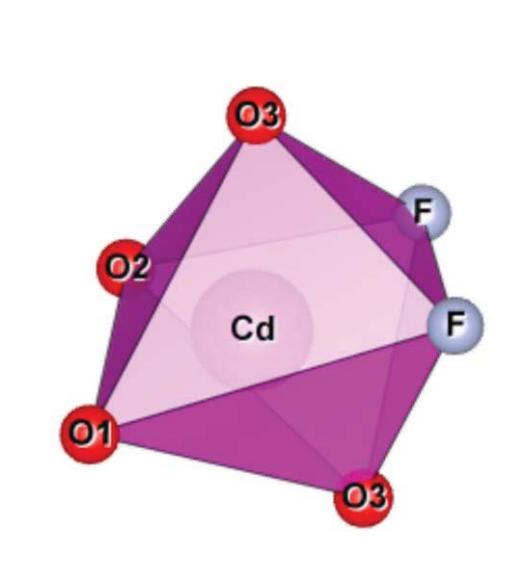


Figure IV.3 : Polyèdre de coordination du cadmium

L'atome de phosphore se trouve dans un environnement tétraédrique régulier avec des distances allant de 1,521 à 1,541 Å (Tableau IV.3). Les octaèdres  $\text{CdO}_4\text{F}_2$ , par mise en commun des sommets adjacents occupés par les atomes de fluor, forment des chaînes en zigzag  $\infty^1[\text{CdO}_4\text{F}]$  ( $= \infty^1[\text{CdO}_{4/1}\text{F}_{2/2}]$ ) qui se propagent parallèlement à la direction cristallographique  $[1\ 0\ 0]$ . Ces chaînes se situent également dans les miroirs de la structure situés en  $y = 1/4$  et  $y = 3/4$  (Figure IV.4). Des chaînes analogues ont été observées dans la structure du composé  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  [7]. Ces chaînes sont ensuite reliées entre elles par les groupements phosphates  $\text{PO}_4$  pour former l'édifice tridimensionnel (Fig. IV.4). Plus précisément, chaque tétraèdre se greffe sur deux octaèdres de la chaîne  $\infty^1[\text{CdO}_4\text{F}]$ , par mise en commun de sommets O(1) et O(2) (Fig. IV.5) puis sur deux chaînes voisines par l'intermédiaire de sommets O(3).

Nous reviendrons, plus en détail, sur la topologie de ces chaînes au paragraphe IV.4 dédié à l'étude cristallochimique des fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4\text{F}$  et aux filiations structurales au sein de cette famille de composés.

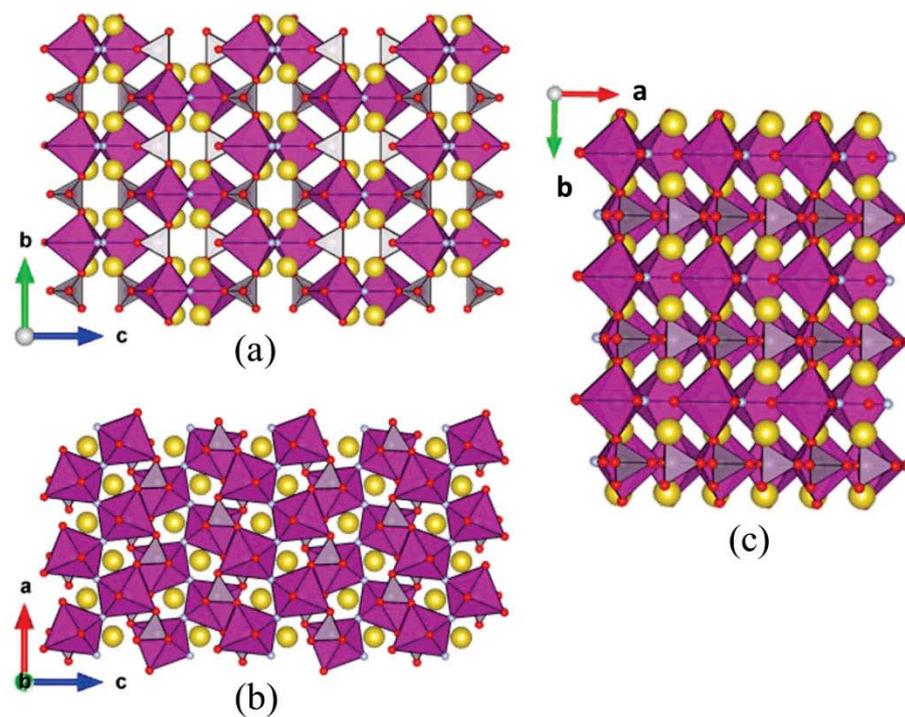


Figure IV.4 : Vue d'ensemble de la structure  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  : (a) projection suivant  $[100]$ , (b) projection suivant  $[010]$ , (c) projection suivant  $[001]$ .

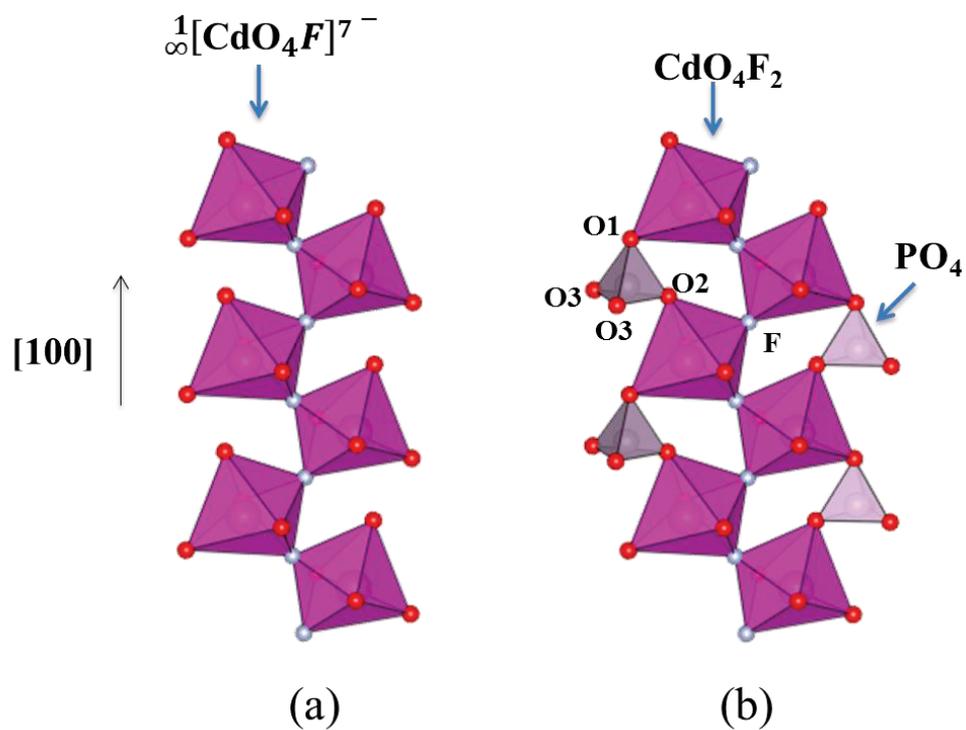


Figure IV.5 : (a) Chaîne infinie  $\frac{1}{\infty}[\text{CdO}_4\text{F}]^{7-}$  formée d'octaèdres  $\text{CdO}_4\text{F}_2$  partageant des sommets fluorés en position cis, (b) Détails des connexions des tétraèdres  $\text{PO}_4$  sur la chaîne.

## IV.2. Etude par RMN haute résolution

Cette étude a porté sur les noyaux  $^{31}\text{P}$  ( $S = 1/2$ ),  $^{19}\text{F}$  ( $S = 1/2$ ) et  $^{23}\text{Na}$  ( $S = 3/2$ ). La figure IV.6 présente le spectre RMN haute résolution du  $^{31}\text{P}$  obtenu à partir d'un échantillon pulvérulent de  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . Celui-ci a été enregistré à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance opérant à la fréquence de 121,49 MHz, avec un rotor de 4 mm de diamètre et une vitesse de rotation de 14kHz. Trente-deux scans ont été accumulés avec une impulsion de 4 $\mu\text{s}$  et un temps de recyclage de 20 s. Le déplacement chimique en ppm est donné par rapport au signal d'une solution d'acide phosphorique à 85% utilisée comme référence externe et pris à 0 ppm. Les déplacements chimiques positifs correspondent, par convention, aux champs faibles.

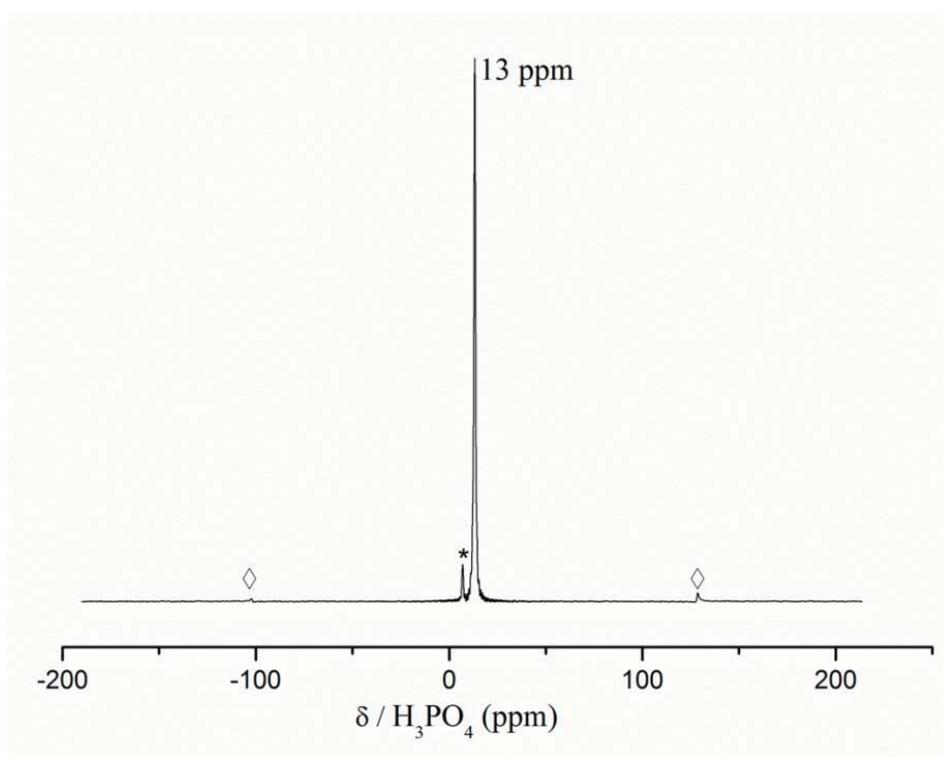


Figure IV.6 : Spectre RMN haute résolution du  $^{31}\text{P}$  dans  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . Les symboles  $\diamond$  correspondent aux bandes de rotation. Le pic marqué d'un astérisque (\*) a été attribué à une petite impureté.

Ce spectre se compose d'un pic de résonance intense, très fin, situé à 13 ppm et d'un petit pic marqué par un astérisque et localisé à 6,9 ppm. Ce dernier a été attribué à une impureté qui pourrait être une forme hydratée de  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  par comparaison avec une étude antérieure relative aux composés  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [8] où de petits pics sans corrélation avec les  $^1\text{H}$  apparaissent dans la même région de déplacements chimiques. Bien que les synthèses et les caractérisations de fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4\text{F}$ , présentant un intérêt potentiel en tant que matériaux pour cathode dans les batteries au sodium, se

développent intensément à l'heure actuelle, une seule étude récente par RMN a été reportée à ce jour [9]. Cette étude concerne le composé  $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$  dont le spectre RMN a été enregistré en mode statique. Ce spectre présente un signal large qui a été déconvolué en deux composantes avec un rapport d'intensité égal à 7/3 bien que deux sites (4e) de P quasiment équivalents aient été mis en évidence lors de l'étude structurale [10] par diffraction X. Dans notre cas le spectre RMN haute résolution est caractéristique d'un seul site de P dans la maille cristalline, en parfait accord avec nos résultats cristallographiques.

La figure IV.7 présente le spectre RMN haute résolution du  $^{23}\text{Na}$ . Celui-ci a été enregistré à la fréquence de 79,39 MHz, avec un rotor de 2,5 mm de diamètre et une vitesse de rotation de 30kHz. Mille vingt-quatre scans ont été accumulés avec une impulsion de 3  $\mu\text{s}$  et un temps de recyclage de 10 s. Le déplacement chimique en ppm est donné par rapport à celui d'une solution de NaCl (1M) utilisée comme référence externe.

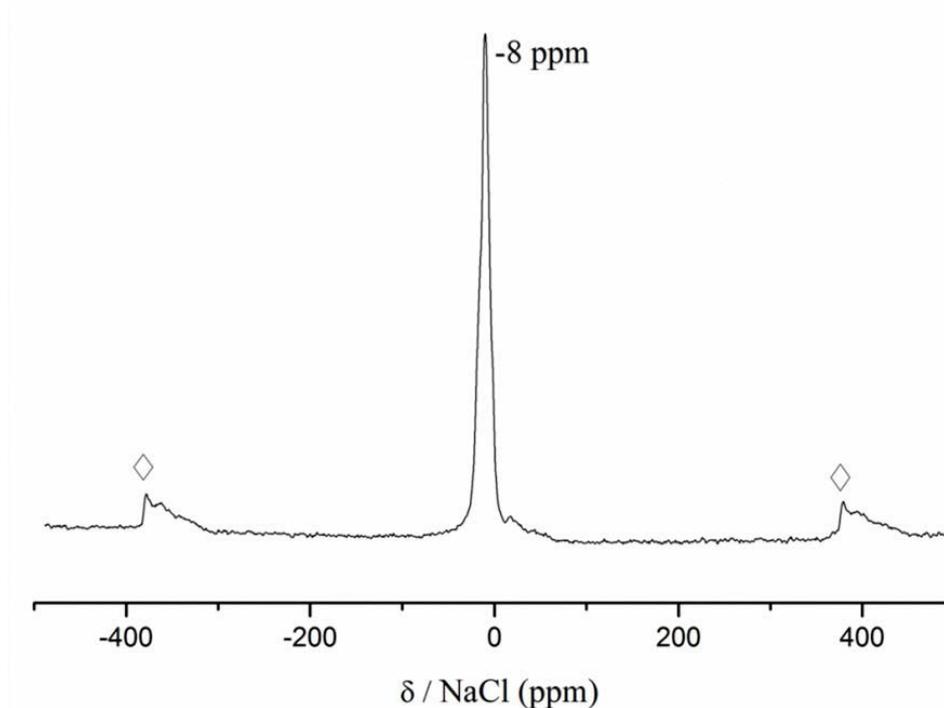


Figure IV.7 : Spectre RMN haute résolution du  $^{23}\text{Na}$  dans  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . Les symboles  $\diamond$  correspondent aux bandes de rotation.

Le spectre est dominé par un pic intense de résonance à -8 ppm tandis qu'un petit pic est observé à 18 ppm. Celui-ci a été attribué à la même impureté que celle que nous avons

mentionnée dans le spectre RMN du  $^{31}\text{P}$ . Absente dans le spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  (voir ci-dessous), cette impureté semble être constituée des éléments Na, P et O. Par conséquent nous pouvons considérer que le spectre de RMN haute résolution du  $^{23}\text{Na}$  ne présente qu'une raie de résonance et confirme l'unicité du site de sodium et l'ordre à longue distance entre les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  mis en évidence lors de notre étude structurale de ce fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ .

La figure IV.8 présente le spectre RMN haute résolution du  $^{19}\text{F}$ . Celui-ci a été enregistré à l'aide d'une sonde spécifique fluor, à la fréquence de 282,35 MHz, avec un rotor de 4 mm de diamètre et une vitesse de rotation de 14kHz. Cent vingt-huit scans ont été accumulés avec une impulsion de 3  $\mu\text{s}$  et un temps de recyclage de 3 s. Le déplacement chimique en ppm est donné par rapport à celui d'une solution de  $\text{CCl}_3\text{F}$  utilisée comme référence externe.

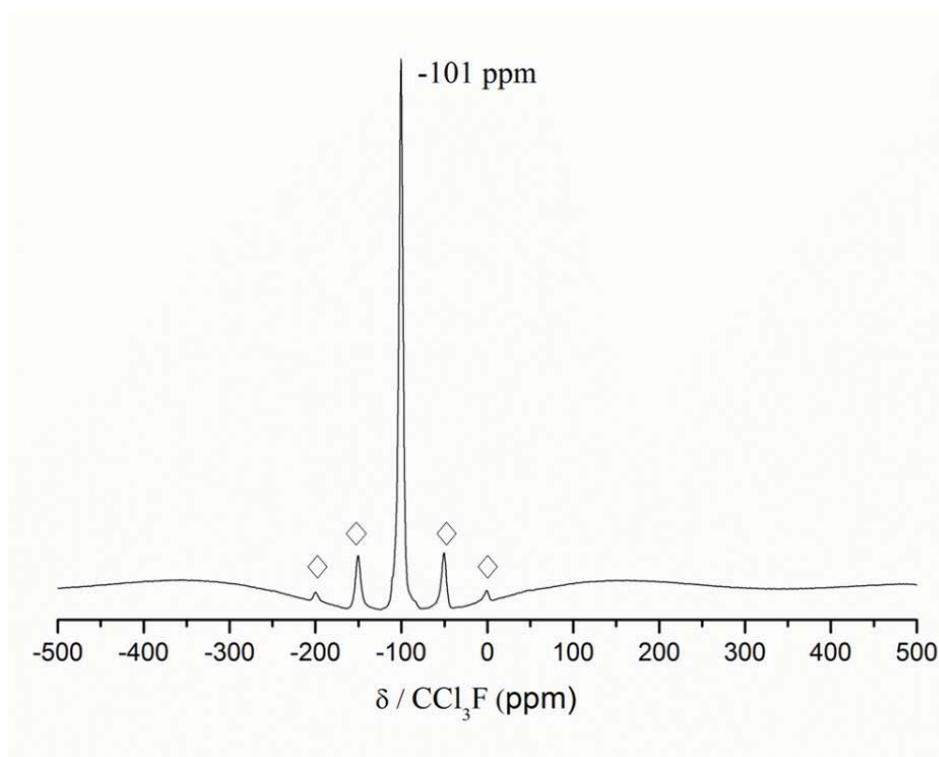


Figure IV.8 : Spectre RMN haute résolution du  $^{19}\text{F}$  dans  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . Les symboles  $\diamond$  correspondent aux bandes de rotation.

### IV.3. Etude par spectroscopies vibrationnelles Raman et Infrarouge

#### IV.3.1 Enregistrement des spectres d'absorption Infrarouge et de diffusion Raman

Le spectre d'absorption infrarouge du fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  a été enregistré à l'aide d'un spectromètre Nicolet 5SX-FTIR équipé d'un accessoire diamant micro-ATR (réflexion totale atténuée) et fonctionnant avec le logiciel OMNIC. Le spectre a été acquis sur l'intervalle  $400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale de  $4\text{ cm}^{-1}$  et 32 scans ont été accumulés afin d'améliorer le rapport signal/bruit. La figure IV.9 montre le spectre ainsi obtenu.

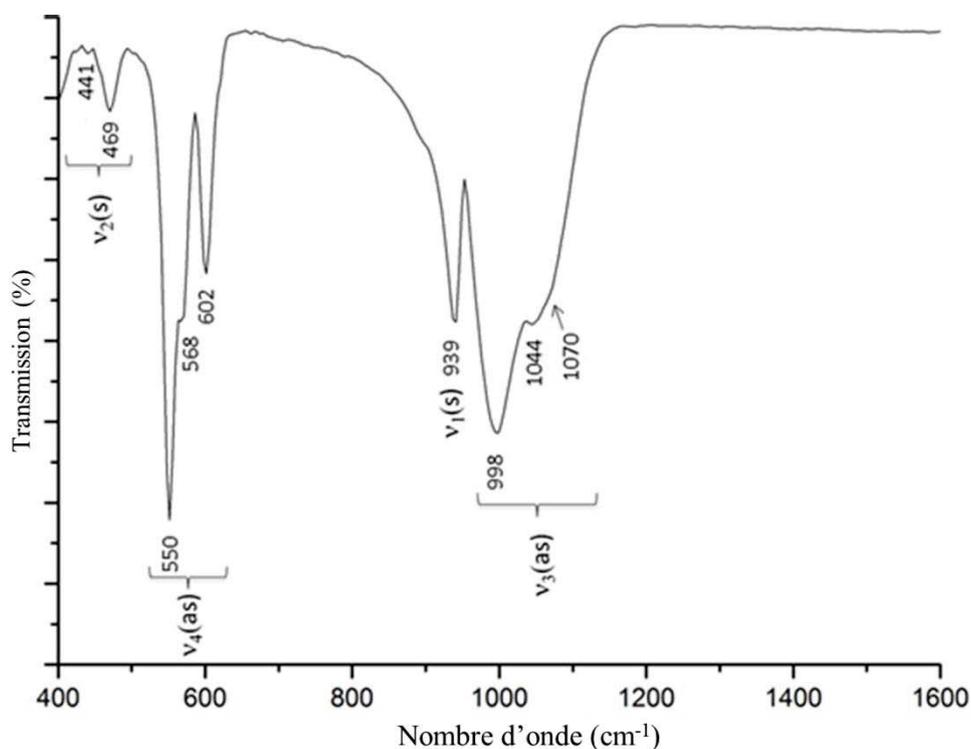


Figure IV.9 : Spectre infrarouge de  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  élaboré par voie solide.

Le spectre de diffusion Raman de ce composé a été enregistré à la température ambiante, à l'aide d'un spectromètre JOBIN-YVON T 64000 équipé d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide, en utilisant la raie excitatrice à  $514,5\text{ nm}$  d'un laser à argon Spectra Physics 8 mW. L'échantillon a été placé sous l'objectif X100 d'un microscope OLYMPUS permettant de sonder une surface de  $1\text{ }\mu\text{m}^2$ . Pour cette analyse le temps d'acquisition a été

fixé à 120 s et trois cycles de mesure ont été effectués. La figure IV.10 montre le spectre ainsi obtenu.

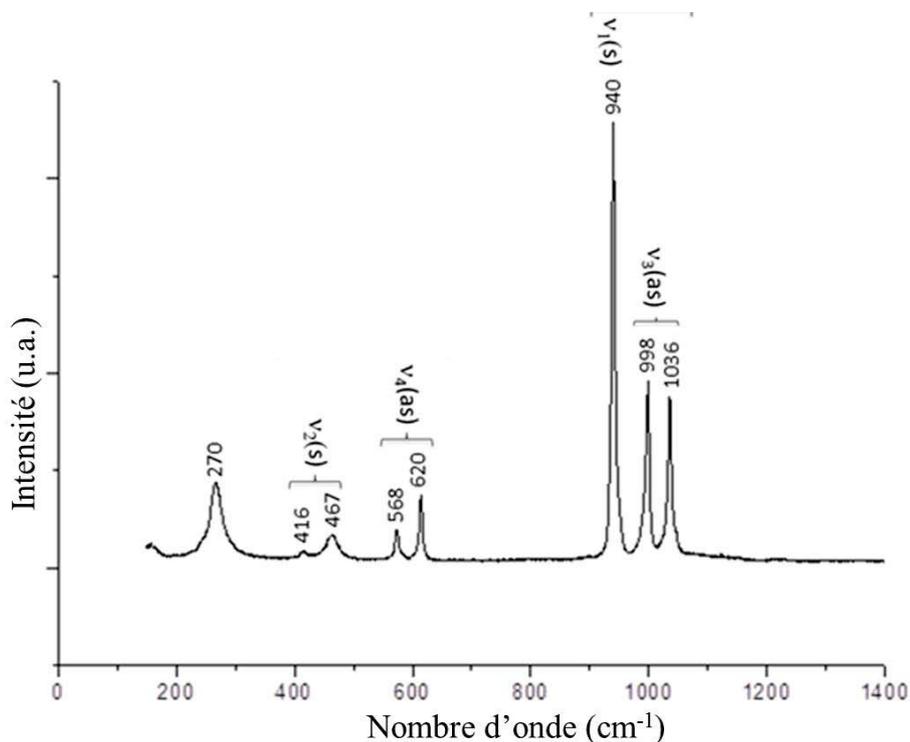


Figure IV.10 : Spectre Raman du fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  élaboré par voie solide.

### IV.3.2 Interprétation des résultats et discussion

Plusieurs méthodes permettent une approche théorique pour l'interprétation des propriétés spectroscopiques vibrationnelles infrarouge et Raman dans les cristaux. Parmi elles, la méthode du groupe facteur [11] ou la méthode de Bhagavantam et Venkatarayudu [12] qui en est une variante sont générales et peuvent être appliquées à l'étude de n'importe quel cristal. Cependant elles conviennent plutôt à l'étude des cristaux dans lesquels il y a des liaisons sensiblement de même force entre les différents atomes ou ions qui composent le cristal, c'est-à-dire dans des cristaux ioniques ou dans des cristaux covalents. Si la maille contient des oxyanions il peut être préférable d'utiliser la méthode dite du site qui utilise au mieux les données structurales que l'on possède sur les ions complexes présents dans la composition du cristal. L'expérience montre en effet que les oxyanions conservent leur individualité à l'état solide car on retrouve dans les spectres de diffusion et d'absorption des fréquences voisines de celles qui existent dans les spectres de la substance liquide ou dissoute.

Dans ce qui suit nous ferons donc appel à la méthode du groupe facteur pour dénombrer et classer tous les modes de vibration puis nous nous rabattons sur la méthode du site pour tenter d'attribuer les modes internes aux fréquences observées expérimentalement. En effet, dans notre cas il est clair que dans le domaine de fréquences exploré, 400-1100 cm<sup>-1</sup>, les spectres Raman et infrarouge sont dominés par les modes de vibrations internes des groupements tétraédriques (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>.

### IV.3.3 Dénombrement des modes de vibration de la phase cristallisée Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F

Comme nous l'avons établi précédemment, la maille cristalline de la phase Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F (Orthorhombique : Pnma-D<sub>2h</sub><sup>16</sup>, Z = 4) contient quatre unités Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F soit trente-six atomes. Cent huit branches de phonons sont donc attendues et sont réparties entre les représentations irréductibles du groupe facteur D<sub>2h</sub> :

$$\Gamma_{\text{vib.}} = 16 A_g + 11 B_g + 16 B_{2g} + 11 B_{3g} + 11 A_u + 16 B_{1u} + 11 B_{2u} + 16 B_{3u}$$

Ces branches de phonons se scindent en 3 branches acoustiques (B<sub>1u</sub> + B<sub>2u</sub> + B<sub>3u</sub>) et 3ZN - 3 = 105 branches optiques. Les branches optiques se subdivisent en (3N - 6)Z vibrations internes et 6Z - 3 vibrations externes encore appelées vibrations de réseau. La théorie des groupes prévoit que cinquante-quatre vibrations sont actives en Raman (16 A<sub>g</sub> + 11 B<sub>1g</sub> + 16 B<sub>2g</sub> + 11 B<sub>3g</sub>) et quarante vibrations sont actives en infrarouge (15 B<sub>1u</sub> + 10 B<sub>2u</sub> + 15 B<sub>3u</sub>).

Les modes de vibrations internes se répartissent en :

$\Gamma_{\text{int.}} = 6 A_g + 3 B_{1g} + 6 B_{2g} + 3 B_{3g} + 3 A_u + 6 B_{1u} + 3 B_{2u} + 6 B_{3u}$  tandis que les modes translationnels et rotationnels se répartissent en :

$$\Gamma_T = 9A_g + 6 B_{1g} + 9 B_{2g} + 6 B_{3g} + 6 A_u + 8 B_{1u} + 5 B_{2u} + 8 B_{3u} \text{ et}$$

$$\Gamma_R = A_g + 2 B_{1g} + 2 B_{2g} + 2 B_{3g} + 2 A_u + B_{1u} + 2 B_{2u} + 3 B_{3u} \text{ respectivement.}$$

Le tableau IV.4 résume la classification des différents types de mouvements et leur activité infrarouge et/ou Raman.

Tableau IV.4 : Dénombrement et classification des modes de vibration du composé Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F.

D <sub>2h</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	C <sub>2</sub> (y)	C <sub>2</sub> (x)	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)			n <sub>tot</sub> <sup>γ</sup>	N <sub>trans</sub> <sup>γ</sup>	N <sub>rot</sub> <sup>γ</sup>	N <sub>acous</sub> <sup>γ</sup>	N <sub>vib</sub> <sup>γ</sup>	Activité
A <sub>g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1		x <sup>2</sup> ,y <sup>2</sup> ,z <sup>2</sup>	16	9	1	0	6	R
B <sub>1g</sub>	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	Rz	xy	11	6	2	0	3	R
B <sub>2g</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Ry	xz	16	9	1	0	6	R
B <sub>3g</sub>	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	Rx	yz	11	6	2	0	3	R
A <sub>u</sub>	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1			11	6	2	0	3	inactive
B <sub>1u</sub>	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	Tz		16	8	1	1	6	IR
B <sub>2u</sub>	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	Ty		11	5	2	1	3	IR
B <sub>3u</sub>	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	Tx		16	8	1	1	6	IR
mj	36	0	0	0	0	0	20	0								
2cosφ <sub>j</sub> ±1	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1								
χ <sub>j</sub>	108	0	0	0	0	0	20	0								
mj(s)	20	0	0	0	0	0	12	0								
χ <sub>j</sub> (trans)	57	1	1	1	3	-1	11	-1								
mj(s-v)	4	0	0	0	0	0	4	0								
±2cosφ <sub>j</sub> +1	3	-1	-1	-1	3	-1	-1	-1								
χ <sub>j</sub> (rot)	12	0	0	0	0	0	-4	0								
χ <sub>j</sub> (vib)	36	0	0	0	0	0	12	0								

### IV.3.4 Tentative d'attribution des modes de vibration

Lorsqu'un oxyanion entre dans la constitution de la maille (ce qui est le cas pour les groupements (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> dans le fluorophosphate Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F) il ne peut avoir une symétrie supérieure à celle qu'il posséderait à l'état libre. En l'occurrence le groupe de symétrie de l'ion tétraédrique (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> idéalisé est T<sub>d</sub>. Dans la phase cristallisée, le centre de masse de l'ion (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> se situe sur un site cristallographique par lequel passent certains éléments de symétrie du cristal. Ce site cristallographique est caractérisé par son groupe ponctuel de symétrie C<sub>s</sub> qui est à la fois un sous-groupe du groupe de symétrie de l'ion libre T<sub>d</sub> et du groupe facteur D<sub>2h</sub> représentant la classe cristalline orthorhombique holoèdre à laquelle appartient le cristal. La figure IV.11 récapitule les différents modes de vibration internes d'un groupement tétraédrique AX<sub>4</sub> idéalisé.

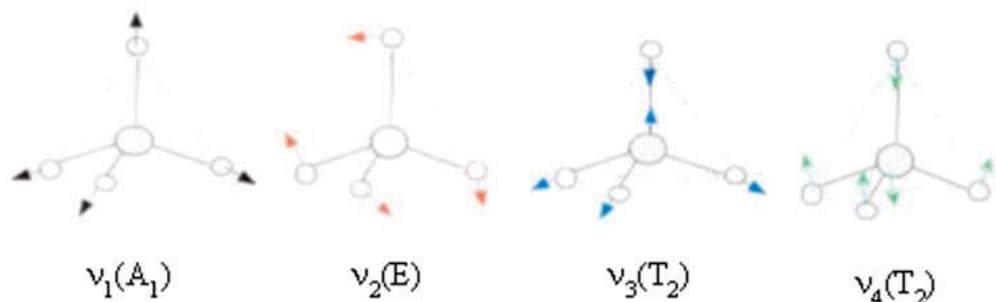


Figure IV.11 : Modes de vibration normaux du tétraèdre AX<sub>4</sub>.

La figure IV.12 montre le diagramme de corrélation des modes de vibration internes des groupements tétraédriques (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> ainsi que l'activité infrarouge et/ou Raman de ces modes.

Symétrie de l'ion libre (PO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup> Td	Symétrie du site C <sub>s</sub>	Symétrie de la maille D <sub>2h</sub>	Activité IR	R
A <sub>1</sub> (ν <sub>1</sub> )	→ A'	→ A <sub>g</sub> + B <sub>1u</sub> + B <sub>2g</sub> + B <sub>3u</sub>	2	2
E(ν <sub>2</sub> )	→ A' + A''	→ A <sub>g</sub> + B <sub>1u</sub> + B <sub>2g</sub> + B <sub>3u</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>1g</sub> + B <sub>2u</sub> + B <sub>3g</sub>	3	4
T <sub>2</sub> (ν <sub>3</sub> )	→ 2A' + A''	→ 2A <sub>g</sub> + 2B <sub>1u</sub> + 2B <sub>2g</sub> + 2B <sub>3u</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>1g</sub> + B <sub>2u</sub> + B <sub>3g</sub>	5	6
T <sub>2</sub> (ν <sub>4</sub> )	→ 2A' + A''	→ 2A <sub>g</sub> + 2B <sub>1u</sub> + 2B <sub>2g</sub> + 2B <sub>3u</sub> + A <sub>u</sub> + B <sub>1g</sub> + B <sub>2u</sub> + B <sub>3g</sub>	5	6

Figure IV.12 : Diagramme de corrélation des modes de vibration internes des groupements tétraédriques (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>.

Rappelons à cet égard que lorsque la structure présente un centre d'inversion (ce qui est le cas pour Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F) les modes actifs en Raman ne sont pas actifs en infrarouge et vice versa. En d'autres termes la présence d'un centre de symétrie dans la maille lève la nécessité de coïncidence IR et R des espèces A' et A'', ce que l'on peut illustrer par le diagramme de la figure IV.13.

Symétrie du site C <sub>s</sub>	Symétrie du cristal D <sub>2h</sub>	IR	R
A' (IR, R)	A <sub>g</sub>	6 + r	(R)
	B <sub>1g</sub>	3 + 2r + 6t	(R)
	B <sub>2g</sub>	6 + r + 9t	(R)
	B <sub>3g</sub>	3 + 2r + 6t	(R)
A'' (IR, R)	A <sub>u</sub>		inactive
	B <sub>1u</sub>	6 + r + 8t	(IR)
	B <sub>2u</sub>	3 + 2r + 5t	(IR)
	B <sub>3u</sub>	6 + r + 8t	(IR)

Figure IV.13 : Diagramme de corrélation des modes de vibration internes d'un groupement tétraédrique de symétrie C<sub>s</sub> dans une structure de symétrie D<sub>2h</sub>.

Le spectre expérimental d'absorption infrarouge présenté à la figure IV.9 s'étend de 400 à 1600  $\text{cm}^{-1}$ . En effet il nous est matériellement impossible de procéder à un enregistrement en dessous de 400  $\text{cm}^{-1}$  (séparatrice de KBr) et on peut constater qu'il n'existe pas de modes de vibration infrarouge actif propre au fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  au-delà de 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre présente un maximum absolu à 550  $\text{cm}^{-1}$  accompagné de deux bandes à 568 et 602  $\text{cm}^{-1}$ . Cet ensemble a été attribué au mode  $\nu_4$  antisymétrique de déformation des angles O-P-O. Une bande isolée moyennement intense apparaît à 939  $\text{cm}^{-1}$ . Elle a été assignée au mode  $\nu_1$  symétrique d'élongation des liaisons P-O. Deux bandes à 998 et 1044  $\text{cm}^{-1}$  accompagnées d'un épaulement vers 1070  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées au mode  $\nu_3$  antisymétrique d'élongation des liaisons P-O. Enfin un ensemble de bandes de faible intensité dont une assez bien définie à 469  $\text{cm}^{-1}$  accompagnée d'un épaulement à 441  $\text{cm}^{-1}$ , a été assigné au mode  $\nu_2$  symétrique de déformation des angles O-P-O.

Le spectre expérimental de diffusion Raman présenté à la figure IV.10 a été enregistré sur l'intervalle 150-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Nous pouvons remarquer qu'il n'existe pas de mode de vibration Raman actif au-delà de 1100  $\text{cm}^{-1}$ . La bande d'intensité maximale située à 940  $\text{cm}^{-1}$  a été assignée au mode  $\nu_1$  symétrique d'élongation des liaisons P-O conformément au fait que les bandes correspondant au mode d'élongation en phase des liaisons sont généralement très intenses en Raman. Les bandes de fortes intensités apparaissant à 998 et 1036  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que l'épaulement aux environs de 1046  $\text{cm}^{-1}$  ont été associées au mode  $\nu_3$  antisymétrique d'élongation des liaisons P-O. Les bandes de faible intensité situées à 416 et 467  $\text{cm}^{-1}$  correspondent très probablement au mode  $\nu_2$  symétrique de déformation des angles O-P-O tandis que les bandes légèrement plus intenses à 568 et 620  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées au mode  $\nu_4$  antisymétrique de déformation des angles O-P-O. Cette attribution s'appuie sur le fait que la présence d'une bande intense aux environs de 420  $\text{cm}^{-1}$  assignée aux mouvements de vibration symétriques des ponts avec son pendant antisymétrique vers 610  $\text{cm}^{-1}$  est typique des spectres de diffusion Raman des réseaux cristallisés à base de silice. Ces réseaux sont caractérisés par la présence de ponts Si-O-Si hautement symétriques. Cette constatation pouvait donc être élargie au cas de motifs tétraédriques  $\text{XO}_4$  et qui plus est, au tétraèdre  $\text{PO}_4$  relativement symétrique comme en témoignent les longueurs de liaisons données dans le tableau IV.3.

Le tableau IV.5 rassemble les fréquences observées expérimentalement en infrarouge et Raman.

Tableau IV.5 : Tentatives d'attribution des fréquences observées expérimentalement.

Attribution	Raman		IR		Intensité
	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	symétrie	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	symétrie	
			1070		ép.
$\nu_3$ (as) (P-O)	1046	$B_{2g}$			ép.
			1044		
	1036	$A_g$			F
	998	$B_{3g}$	998		F
$\nu_1$ (s) (P-O)	940	$A_g$			tF
			939	$B_{2u}$	m
$\nu_4$ (as) (O-P-O)	620	$B_{2g}$			m
			602		m
	568	$A_g$	568		F
			550		tF
$\nu_2$ (s) (O-P-O)			469	$B_{2u}$	f
	467	$A_g, B_{2g}$			f, large
			441		tf
	416	$B_{2g}$			tf
Modes externes	270				m, large
	156				f

tF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, tf : très faible, ép. : épaulement

#### IV.4. Etude cristallochimique des fluorophosphates $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$

Ben Yahia *et al.* ont étudié la filiation structurale de quelques fluorophosphates à partir de la structure mère  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  en utilisant l'approche théorique des transformations groupes  $\leftrightarrow$  sous-groupes [13]. Ces filiations structurales sont résumées par la figure IV.14 qui montre aussi où les structures récemment déterminées de la forme haute température de la nacaphite HT-  $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$  [14] et du fluorophosphate présentement étudié  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  peuvent être incorporées dans leur schéma de transformation.

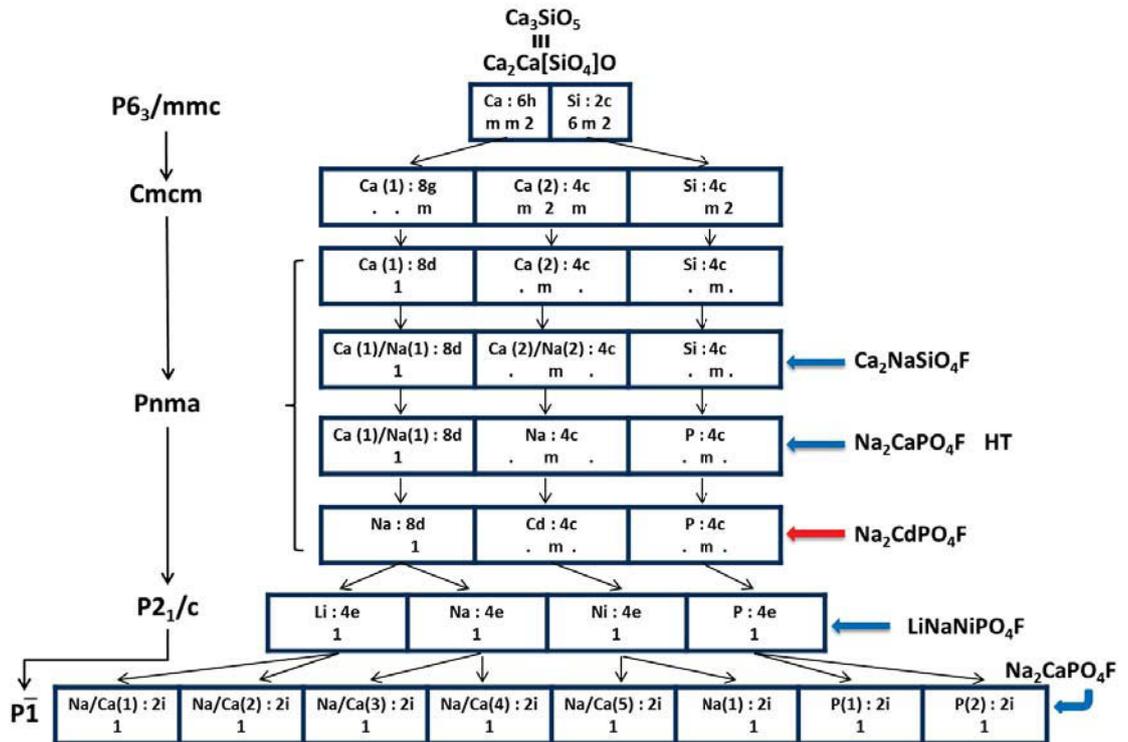


Figure IV.14 : Filiations structurales des fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$  avec la structure mère  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  dans l'approche théorique des transformations groupes-sous-groupes.

La figure IV.14 illustre les analogies dans les enchainements polyédriques entre la structure mère  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  et celles du fluorosilicate  $\text{Ca}_2\text{NaSiO}_4\text{F}$  [15] et des deux fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$ -HT et  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . Il faut souligner que ces trois fluorosels cristallisent avec le même groupe d'espace  $\text{Pnma}$  (n° 62) et des paramètres de maille proches les uns des autres ( $\text{Ca}_2\text{NaSiO}_4\text{F}$ :  $a = 5,335$ ,  $b = 7,144$  et  $c = 12,438$  Å, HT-  $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$ :  $a = 5,412$ ,  $b = 7,120$  et  $c = 12,317$  Å,  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ :  $a = 5,373$ ,  $b = 6,853$  et  $c = 12,269$  Å). De plus, les deux cations, dans un rapport 2/1 dans la formule chimique, sont situés sur deux sites cristallographiques (8d et 4c) de trois manières différentes. Dans  $\text{Ca}_2\text{NaSiO}_4\text{F}$ , les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  sont statistiquement distribués sur les deux sites 8d et 4c tandis que dans la forme haute température HT-  $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$  les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont mixés uniquement sur le site 8d, le site 4c étant exclusivement occupé par des ions  $\text{Na}^+$ . Dans  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sont parfaitement ordonnés avec  $\text{Cd}^{2+}$  en site 4c et  $\text{Na}^+$  en site 8d. Par conséquent ces trois fluorosels peuvent être considérés comme étant des représentants de trois variantes d'une même structure. Plus précisément, ces structures peuvent être considérées comme étant homéotypiques selon la nomenclature des structures inorganiques définie par l'Union

Internationale de Cristallographie [16]. Signalons enfin qu'il y a des exemples de distribution statistique Na/Cd dans la chimie des phosphates [17,18]. En ce qui concerne le composé Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F, l'ordre à longue distance entre le sodium et le cadmium a été formellement établi à partir de la diffraction X en raison des différences sensibles entre les facteurs de diffusion des atomes de sodium et de cadmium. Nous pouvons rappeler à cet égard que cette attribution des sites cristallographiques a été parfaitement corroborée par l'étude par RMN haute résolution sur le noyau <sup>23</sup>Na présenté au paragraphe IV.2.

Jusqu'à présent les fluorophosphates Na<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F pouvaient être classés en huit types structuraux (Fig. IV.15) que l'on va désormais désigner par des chiffres romains de I à VIII. La figure IV.15 montre la répartition des différents membres connus parmi ces types structuraux. Le fluorophosphate Na<sub>2</sub>CaPO<sub>4</sub>F présente quatre variétés polymorphiques [14, 19, 20,21].

	Ni	Ca	Mg	Fe	Co	Mn	Cd
I							
II							
III							
IV							
V							
VI							
VII							
VIII							
IX							*

I	triclinic P -1	a = 5.323, b = 12.210, c = 7.096 Å, α = 90.02, β = 89.988, γ = 89.965 Å
II	monoclinic P <sub>2</sub> /c	a = 13.3185, b = 7.0963, c = 10.649 Å, β = 113.53°
III	trigonal R3m	a = 7.0178, c = 40.56 Å
IV	monoclinic P <sub>2</sub> /c	a = 13.683, b = 5.317, c = 13.768 Å, β = 120.04°
V	monoclinic P <sub>2</sub> /c	a = 13.4581, b = 5.1991, c = 13.6978 Å, β = 120.58°
VI	orthorhombic Pbcn	a = 5.223, b = 13.818, c = 11.749 Å
VII	hexagonal P <sub>6</sub> /m	a = 10.548, c = 6.526 Å
VIII	orthorhombic Pnma	a = 5.4123, b = 7.1196, c = 12.3171 Å
IX	orthorhombic Pnma	a = 5.3740, b = 6.8539, c = 12.2716 Å

Figure IV.15 : Différents types structuraux au sein des fluorophosphates Na<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F.

Pour le cobalt une variété haute pression a pu être obtenue [22]. En dépit des grandes similitudes observées dans les enchainements polyédriques de la forme haute température de Na<sub>2</sub>CaPO<sub>4</sub>F et du composé Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F, ce dernier apparait comme étant le premier et unique

représentant d'un nouveau type structural appelé IX dans le diagramme de répartition (Fig. IV.15). Un autre fluorophosphate de formule  $\text{Na}_2\text{SrPO}_4\text{F}$  a été reporté dans la littérature [23,24]. Il a été étudié pour ses propriétés optiques et a été préparé par une synthèse par flash combustion. Cependant sa structure cristalline est encore inconnue et par conséquent ce composé n'est pas répertorié dans la figure IV.15. Nous pouvons également signaler que nos tentatives de synthèse de ce composé par réaction dans l'état solide ont échouées.

L'examen attentif des structures des fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4\text{F}$  montre que, excepté pour la forme haute pression de  $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  (type VII), toutes leurs structures peuvent aussi être décrites à partir d'une unité structurale de base constituée de trois chaînes similaires à celle représentée à la figure IV.16 pour  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . Dans ce composé nous pouvons considérer que la chaîne infinie  ${}^1_{\infty}[\text{CdO}_4\text{F}]$  est la chaîne primaire au sein de l'unité structurale de base. Pour tous les fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4\text{F}$  où les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{M}^{2+}$  ne sont pas mixés, la chaîne primaire est construite exclusivement avec les polyèdres de coordination du cation divalent.

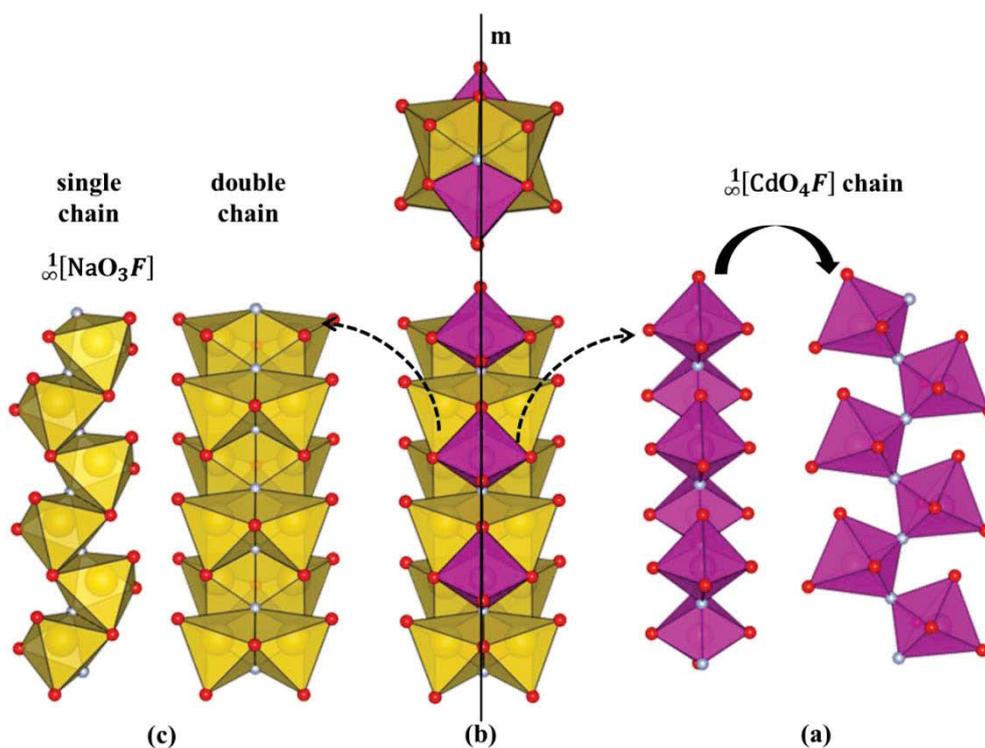


Figure IV.16 : Unité structurale de base dans les fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4\text{F}$ .

Seules quelques chaînes primaires sont actuellement connues et représentées à la figure IV.17. Elles sont construites à partir de dimères impliquant deux octaèdres (chaînes IV,

V, VI) ou un octaèdre et une bipyramide à base pentagonale (chaîne II). Nous pouvons aussi remarquer que, dans la forme haute température de  $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$ , la chaîne jouant le rôle de chaîne primaire présente un enchaînement polyédrique de type IV ou IX constitué d'octaèdres de sodium exclusivement au lieu d'octaèdres de cation bivalent.

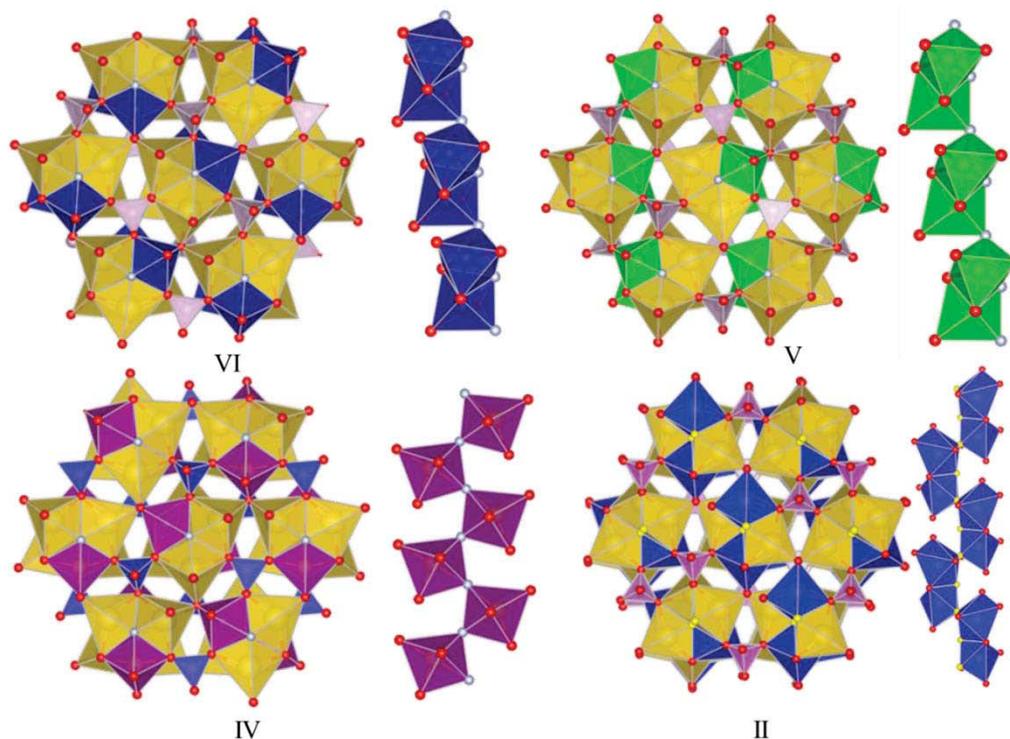


Figure IV.17 : Différents types de chaînes observées dans les fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4\text{F}$ .

Les chaînes de type IV et IX ont des enchaînements par mise en commun de sommets cis entre les octaèdres. Les chaînes V et VII ont une face triangulaire commune entre les octaèdres au sein des dimères. La chaîne II a une arête commune entre l'octaèdre et la bipyramide à base pentagonale au sein des dimères. Toutes les unités structurales dimériques sont liées entre elles par mise en commun de sommets occupés par des atomes de fluor. En dépit de la grande similitude entre les chaînes IV et IX mises en évidence dans les composés  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  et  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  respectivement, ces deux fluorophosphates présentent des structures tridimensionnelles différentes comme le montre la figure IV.18.

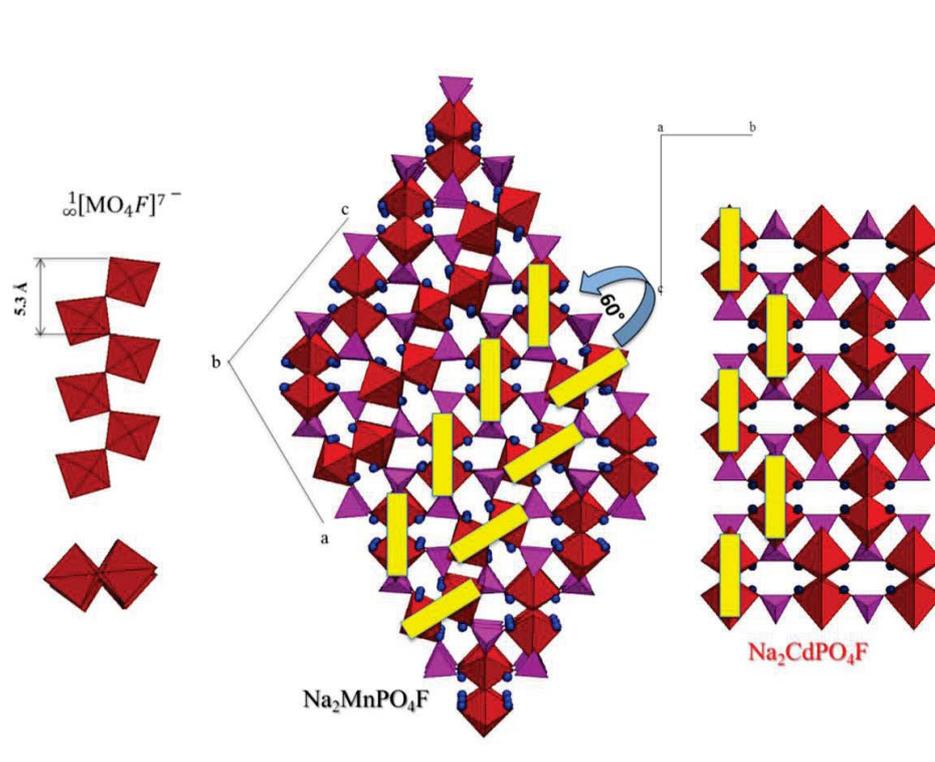


Figure IV.18 : Relation entre les structures  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  et  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ .

La principale différence est relative à l'orientation des chaînes  ${}^1_{\infty}[\text{MO}_4\text{F}]$ . Dans les deux composés les chaînes se propagent le long de la direction cristallographique qui supporte la séquence de répétition de 5,3 Å environ, c'est-à-dire  $[0\ 1\ 0]$  dans  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  et  $[1\ 0\ 0]$  dans  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . Dans  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ , toutes les chaînes sont parallèles les unes aux autres et localisées dans des plans parallèles au plan  $(0\ 1\ 0)$  tandis que dans  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  elles sont alternativement parallèles aux plans  $(1\ 0\ 1)$  et  $(-3\ 0\ 1)$ . La comparaison des projections des structures tridimensionnelles le long de la direction du paramètre de maille de 5,3 Å (Figure IV.18) permet de proposer un mécanisme de transformation de la structure  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  en  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  et vice versa. Ainsi en considérant les rangées de chaînes localisées dans les plans parallèles au plan  $(0\ 1\ 1)$  dans  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ , une rotation d'environ  $60^\circ$  dans le sens trigonométrique de toutes les chaînes d'un plan par rapport à celles des deux plans adjacents situés de part et d'autre transforme la structure  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  en  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ . Inversement si l'on considère les rangées de chaînes localisées dans des plans parallèles au plan  $(1\ 0\ 0)$ , une rotation de  $60^\circ$  environ dans le sens trigonométrique de toutes les chaînes d'un plan par rapport à celles des plans adjacents transforme  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  en  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ .

### IV.5. Etude cristallographique du système $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ - $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$

Les échantillons correspondant aux diverses compositions  $\text{Na}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ont été obtenus par réaction à l'état solide à partir des quantités stœchiométriques des réactifs  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  et  $\text{NaF}$ . Un premier chauffage des échantillons en creuset de platine, par paliers successif jusqu'à la température de  $350^\circ\text{C}$  permet d'obtenir la décomposition des précurseurs puis les mélanges réactionnels sont rebroyés et introduits dans tubes scellés et portés à la température finale de réaction de  $650^\circ\text{C}$ . Les échantillons ont été maintenus à cette température pendant 72 heures. Les figures IV.19 et IV.20 montrent les diffractogrammes X des diverses compositions étudiées. L'examen détaillé de ces diffractogrammes révèle la présence de deux solutions solides. La première, correspondant au domaine de composition  $0,5 \leq x \leq 1$ , présente une structure orthorhombique de type  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . La deuxième englobant les compositions  $0 \leq x \leq 0,35$  possède une structure monoclinique de type  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ . Les figures IV.21 et IV.22 montrent la variation des paramètres des mailles cristallines et de leurs volumes en fonction de la composition  $x$ .

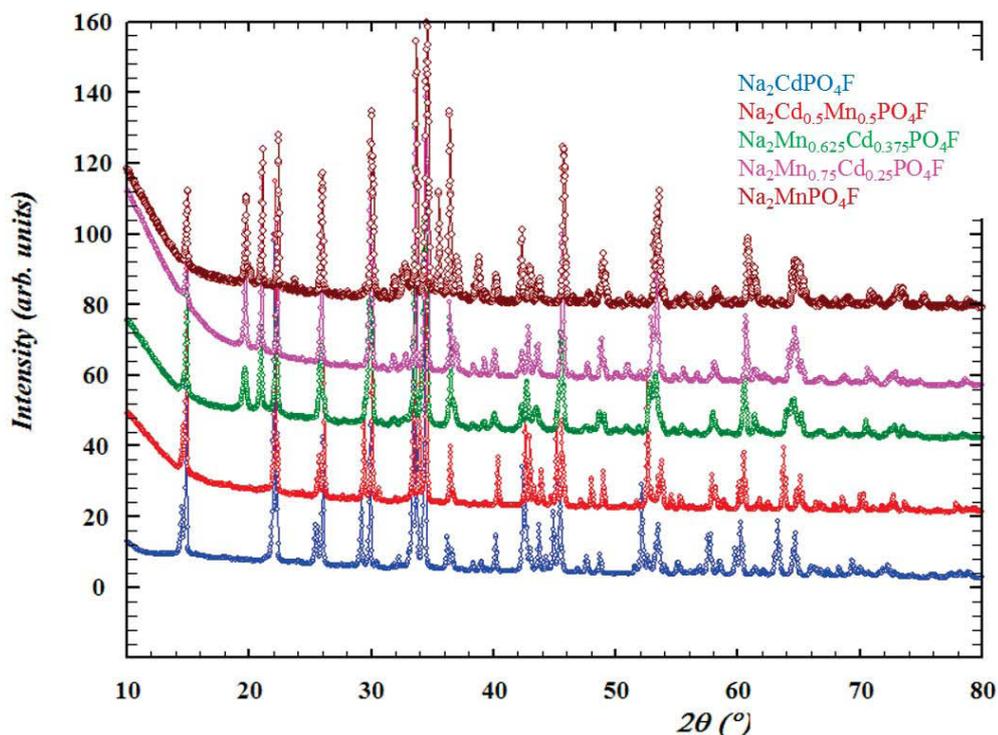


Figure IV.19 : Evolution des diffractogrammes X en fonction de la composition  $x$  pour les composés  $\text{Na}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ .

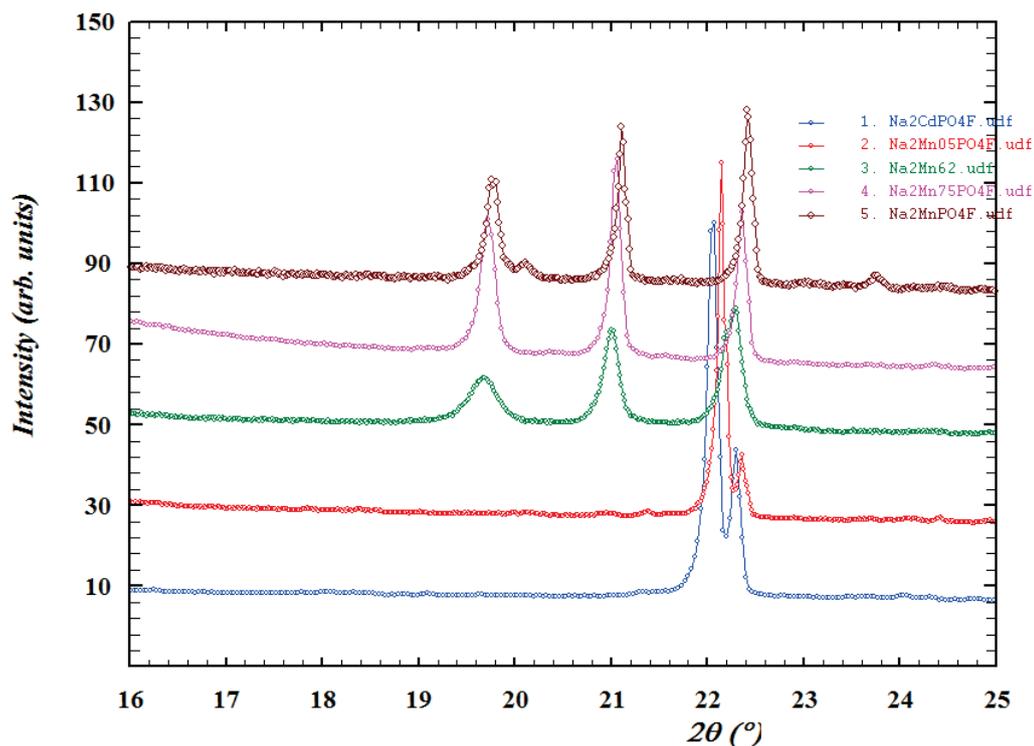


Figure IV.20 : Agrandissement de la zone la plus caractéristique (plage angulaire  $2\theta = 18 - 24^\circ$ ) des diffractogrammes X montrant l'évolution des structures des compositions  $\text{Na}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

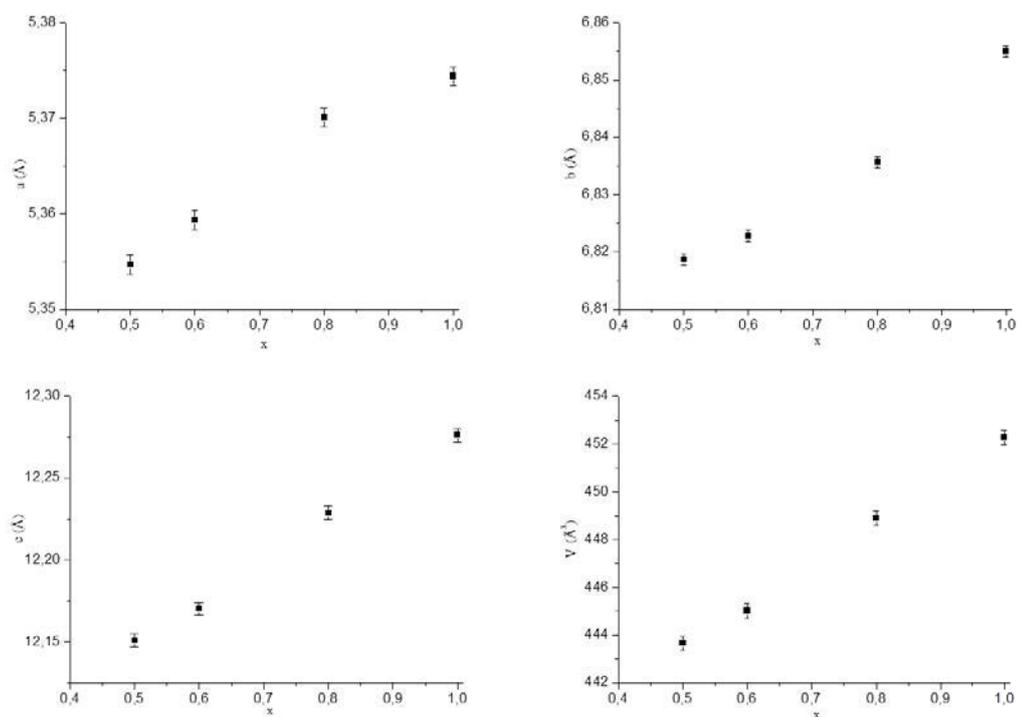


Figure IV.21 : Variation des paramètres et du volume de la maille au sein de la solution solide  $\text{Na}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) de structure  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  orthorhombique.

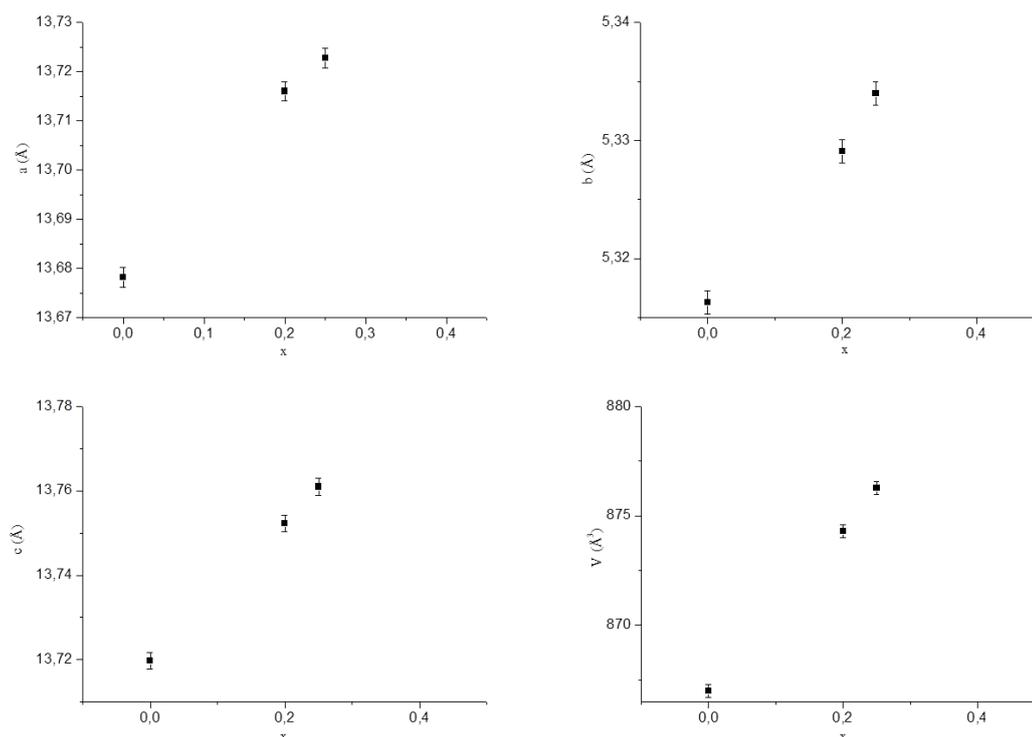


Figure IV.21 : Variation des paramètres et du volume de la maille au sein de la solution solide  $\text{Na}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $0,65 \leq x \leq 1$ ) de structure  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  monoclinique.

Les variations des paramètres de maille et du volume sont linéaires dans chacun des deux domaines de solution solide et conforme à ce que l'on peut attendre compte tenu des tailles respectives des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  ( $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,82$  (spin fort) et  $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,95\text{\AA}$  en coordinence 6). Il faut noter toutefois que la variation du volume dans la solution solide de structure  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  est beaucoup plus important (environ deux fois) que dans la solution solide de structure  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . Ceci peut expliquer que le domaine d'existence de la solution solide de structure  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  soit beaucoup plus restreint que celui de la solution solide de structure  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ .

Bien que le cadmium ne soit pas en soi un élément propice au développement d'un matériau à vocation électrochimique, son utilisation en tant que modificateur d'une structure par l'intermédiaire d'une substitution pouvait s'avérer intéressante. Ceci nous a amené à entreprendre l'étude électrochimique du système  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ -  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  présentée ci-dessous.

## IV.6. Etude électrochimique des compositions $\text{Na}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ ( $0 < x < 1$ )

Des tests électrochimiques sur différentes compositions du système  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  -  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  envisagées comme électrodes positives pour batteries au sodium, ont été réalisés à température ambiante.

### IV.6.1 Protocole de test électrochimique

Les électrodes en matériaux à tester utilisées dans les cellules électrochimiques, sont élaborées sous forme de dépôt sur des supports en acier inox. L'électrode est constituée de 75% (en masse) de matériau à tester, 15% de noir d'acétylène pour assurer la conductivité électronique et 10% de polyfluorure de vinylidène (PVDF Aldrich), servant de liant. Ce mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté dans du carbonate de propylène (PC), puis déposé sur les supports en inox de 1 cm de diamètre. Après évaporation du solvant sur une plaque chauffante portée à environ  $150^\circ\text{C}$ , les dépôts sont dégazés sous vide à  $150^\circ\text{C}$  pendant une heure afin d'éliminer toutes traces de solvant et d'humidité. La masse active du dépôt, c'est-à-dire du matériau à tester dans le mélange est généralement de l'ordre de 2 à 5 mg.

Les cellules électrochimiques utilisées sont de type Swagelok à deux électrodes en acier inox constituées d'un piston à chaque extrémité. Le montage des cellules est réalisé en boîte à gant sous atmosphère inerte (Ar) pour éviter toute oxydation ou/et nitruration de la surface du lithium avec des traces d'humidité, d'oxygène ou d'azote.

L'électrode négative de la cellule est un disque de sodium métallique de diamètre 8 mm alors que le séparateur choisi est constitué d'un film polymérique en PVDF d'une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  et d'une porosité moyenne de 0,064  $\mu\text{m}$ . L'électrode positive est le dépôt précédemment présenté.

L'électrolyte utilisé est préparé à partir d'un sel de sodium  $\text{NaClO}_4$  concentré à 1M dans le solvant carbonate de propylène PC.

L'ensemble des tests électrochimiques est réalisé grâce à un potentiostat/galvanostat multicanal VMP2/Z selon le mode galvanostatique.

Cette technique consiste à imposer un courant  $I$  d'intensité constante et à suivre l'évolution de la tension de la pile en fonction du temps.

Les courbes de charge-décharge (courant d'oxydation puis de réduction) permettent d'accéder à des valeurs caractéristiques d'une électrode en matériau actif telles que le potentiel à circuit ouvert (OCV en V), la capacité  $Q = d \times t$  ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) où  $d$  est la densité de courant massique en  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $t$  la durée en heure de la décharge jusqu'au potentiel limite (0,7 V en réduction et 4,5 V en oxydation). Il est également possible d'évaluer le potentiel de décharge  $E_{1/2}$  en V.  $E_{1/2}$  est le plus souvent obtenu directement par lecture du potentiel à mi-décharge ( $Q/2$ ) et sera souvent représentatif du potentiel moyen de décharge. Avant toute décharge galvanostatique, les cellules sont mises en relaxation pendant au moins 5 heures jusqu'à ce que le potentiel se stabilise. Le potentiel est donné par rapport au couple électrochimique  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . La densité de courant appliquée  $d$  est systématiquement de  $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ . Cette faible valeur de densité est habituellement utilisée en laboratoire pour s'affranchir des effets cinétiques.

#### IV.6.2 Etudes électrochimiques du composé $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ ( $x = 0$ )

La figure IV.23 montre la courbe de cyclage galvanostatique obtenue au bout du 5ème cycle pour le composé  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  ( $x = 0$ ).

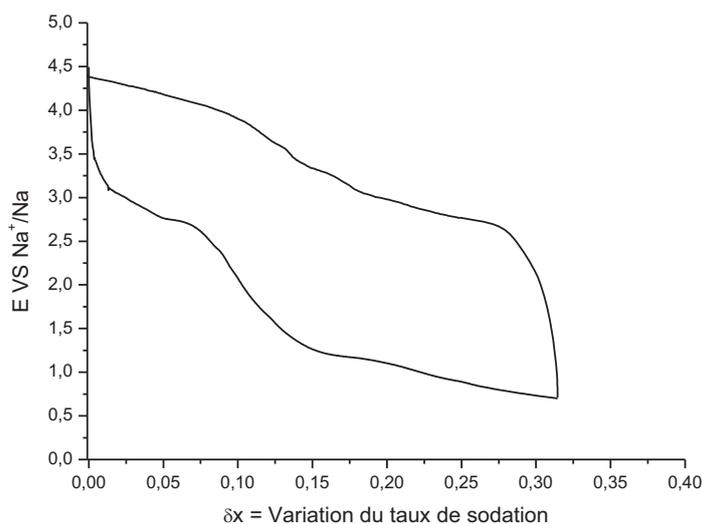


Figure IV.23 : Courbe de charge et décharge galvanostatique obtenue pour  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ .

Le processus électrochimique attendu s'écrit selon l'équation :

$\text{Na}_2\text{Mn}^{+II}\text{PO}_4\text{F} \rightarrow \text{Na}_{2-x}\text{Mn}_x^{+III}\text{Mn}_{1-x}^{+II}\text{PO}_4\text{F} + x \text{Na}^+ + x \text{e}^-$  où  $x$  représente le taux de sodation.

La réponse électrochimique de ce composé est en bon accord avec les résultats précédemment mentionnés dans la littérature [25]. La courbe de décharge commence par une chute de potentiel jusqu'aux environs de 3V puis se poursuit jusqu'à la tension de coupure. Les deux plateaux électrochimiques correspondent à la réduction du manganèse réparti sur deux sites cristallographiques différents. Les allures des courbes en charge et en décharge sont assez similaires. On constate alors que l'élaboration de ce matériau par voie solide ne permet pas d'obtenir un taux d'échange très important ( $\delta x = 0,33$ ) pour les ions  $\text{Na}^+$ . Par contre les valeurs obtenues pour le potentiel sont en bon accord avec le redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ . Ce faible échange pourrait s'expliquer par la méthode d'élaboration de ce matériau (voie céramique) qui conduit généralement à des tailles de particules assez grandes qui empêchent la diffusion des ions  $\text{Na}^+$ . Le tableau IV.6 rassemble les caractéristiques électrochimiques du composé Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F.

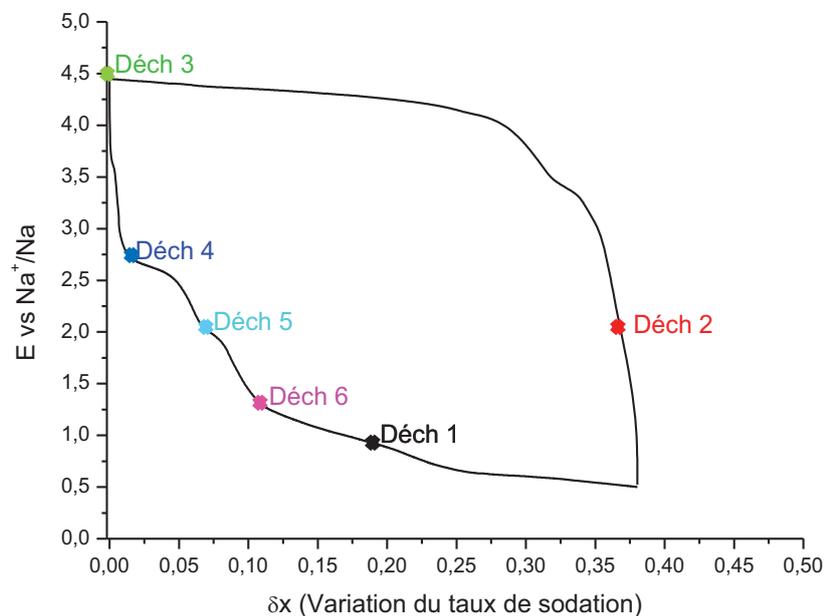
Tableau IV.6 : Caractéristiques électrochimiques du composé Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F

OCV	1,67V	C <sub>théo.</sub>
		140 mAh/g
N° cycle	xNa+ ox	xNa+red
1	0,31	0,22
2	0,29	-
3	-	-
4	0,33	0,23
5	0,31	0,34

#### IV.6.3 Etude électrochimique du composé Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F (x = 1)

La figure IV.24 présente la courbe de cyclage galvanostatique obtenue pour le composé Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F (x = 1) et ses caractéristiques électrochimiques sont mentionnées dans le tableau IV.7.

La réponse électrochimique de Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F montre que le redox de cette phase s'étale sur toute la gamme de potentiel et que son profil électrochimique en réduction est très différent de celui de la phase pure, Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F en particulier lors de l'oxydation. Par contre le profil en oxydation est différent et le taux d'échange demeure faible.

Figure IV.24 Courbe de charge et décharge galvanostatique obtenues pour  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ .Tableau IV.7 : Caractéristiques électrochimiques du composé  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ .

OCV	2,22V	$C_{\text{théo}}$
		214 mAh/g
N°cycle	xNa+ ox	xNa+red
1	2,30	1,26
2	0,48	0,64
3	0,40	0,47
4	0,38	0,43
5	0,35	0,40

On peut alors se demander quel redox se produit pour ce composé. Pour tenter de répondre à cette question nous avons fait appel à la spectroscopie XAS. Pour étudier la structure électronique de  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ , nous avons réalisé des expériences d'absorption X sur

plusieurs matériaux : l'oxyde CdO (composé de référence) et le fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  en poudre pastillée et mis en forme d'électrode déchargée suivant la figure IV.24.

Les échantillons ont été passés en XAS au synchrotron (SOLEIL).

Les spectres de XAS (Fig. 25) au seuil K du Cd ont été enregistrés sur la ligne de lumière ROCK de SOLEIL en mode transmission et à température ambiante. Le rayonnement monochromatique a été obtenu à l'aide d'un cristal double de Si (111).

Le XANES (Fig. 25(a)) et les spectres EXAFS (Fig. 26(b)) ont été traités en utilisant le logiciel Athéna [26]. Pour le XANES, chaque échantillon est enregistré en même temps qu'une feuille d'argent métallique servant de référence pour la calibration en énergie des spectres. Pour l'analyse, une ligne de base linéaire a été utilisée pour la région de pré seuil et soustraite des spectres qui ont été également normalisés. Les données ont été calibrées en énergie en plaçant le maximum de la première dérivée de la feuille d'argent (25514 eV).

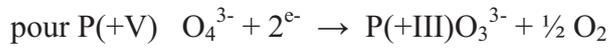
Pour l'analyse EXAFS, la ligne de base du pré seuil a été soustraite en utilisant une fonction linéaire. La ligne de base de post-seuil a été déterminée grâce à l'utilisation de l'algorithme Autobk avec un rayon de coupure  $R_{\text{bkg}} = 1$  et un poids de  $k = 3$  pour isoler les oscillations EXAFS  $\chi(k)$ . Le signal EXAFS extrait  $\chi(k)$  a été pondéré en  $k^3$  pour faire ressortir les oscillations de haute énergie et a ensuite subi une transformée de Fourier sur une gamme de  $k$  allant de 2,5 à 13  $\text{\AA}^{-1}$  avec utilisation d'une fenêtre de Hanning ( $\Delta K$ ) de 1,0  $\text{\AA}^{-1}$  ou de Kaiser-Bessel ( $dk = 2$ ), obtenant ainsi l'amplitude des battements des spectres EXAFS dans l'espace R.

Le spectre au seuil d'absorption K du cadmium de la phase  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  enregistré à température ambiante présente une grande similitude avec celui de la phase CdO, choisie comme matériau de référence (Fig. IV.25(a)) et valide le degré d'oxydation +2 du cadmium dans ce composé. L'EXAFS est différent car les structures et les environnements de CdO et de  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  sont différents.

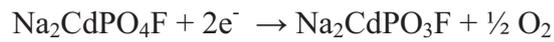
Le spectre XANES montre que le degré d'oxydation du cadmium (+II) dans ce composé n'a pas changé durant la charge et la décharge. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Guyomard *et al.*[27] qui montrent que le cadmium ne change pas de degré d'oxydation dans la phase  $\text{LiCdVO}_4$  et que seul le vanadium subit un changement de degré

d'oxydation. Par analogie et sur la base de l'étude XAS il faut alors chercher le redox ailleurs. Donc la seule possibilité restante concerne le phosphore.

Le processus électrochimique pourrait par exemple s'écrire selon l'équation :



Ensuite en se basant sur ce principe central on peut envisager les équations :



ou bien encore

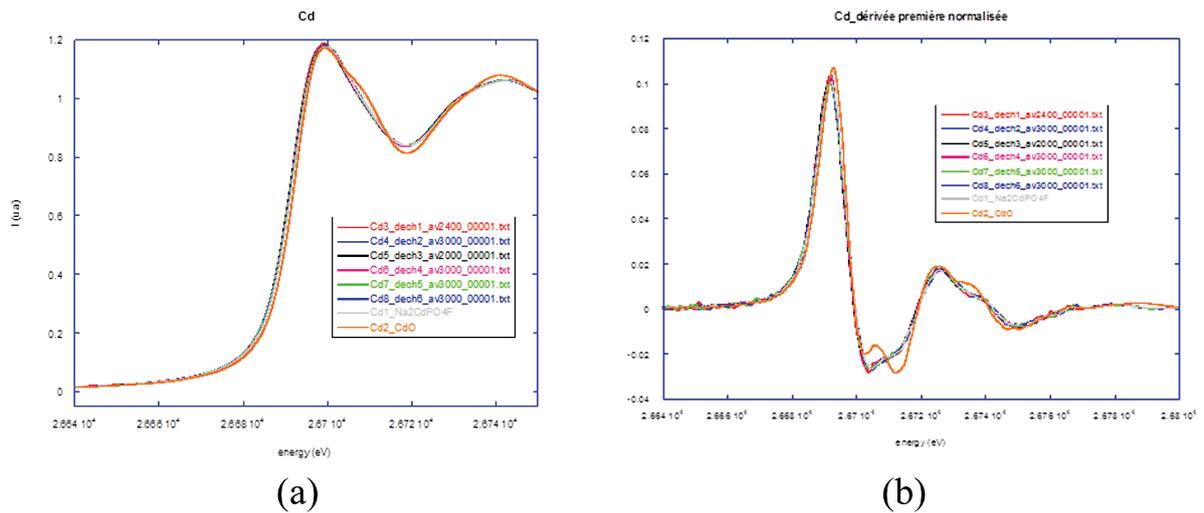
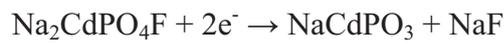


Figure IV.25 : Spectres XAS (XANES (a) et EXAFS (b)) du composé Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F à différents taux de décharge symbolisés sur la courbe de décharge.

#### IV.6.4 Etude électrochimique des compositions intermédiaires $\text{Na}_2\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{PO}_4\text{F}$

La figure IV.26 présente les courbes de cyclage galvanostatique obtenues dans les deux domaines de la solution solide  $\text{Na}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{PO}_4\text{F}$ .

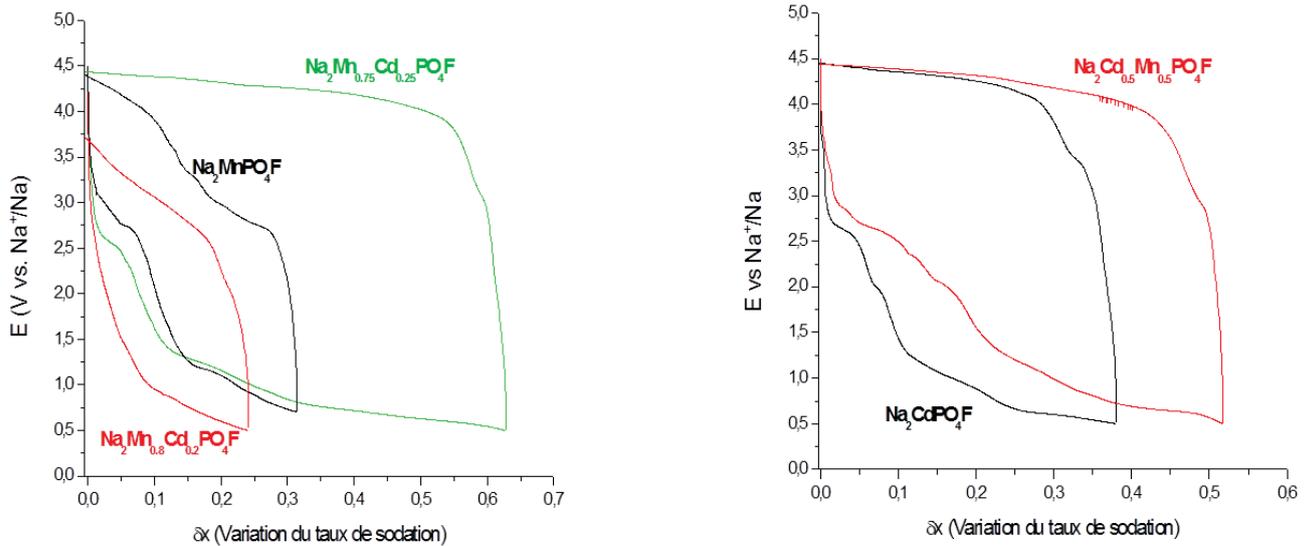


Figure IV.26 Courbes de charge et décharge galvanostatiques obtenues dans les deux domaines de solution solide  $\text{Na}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$  et  $0,5 \leq x \leq 1$ ).

La réponse électrochimique des compositions situées dans la solution solide riche en Mn montre que la substitution de 0,2 atome de manganèse par du cadmium, tout en conservant la structure initiale  $P2_1/n$  de  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ , s'accompagne d'une diminution du taux d'échange et aucun plateau de réduction n'est clairement identifiable. En augmentant légèrement la proportion de cadmium jusqu'à  $x = 0,25$  on voit réapparaître les plateaux caractéristiques du redox du manganèse plus polarisé et on accède à un complément de désodation.

Pour  $x = 0,5$ , on entre dans la solution solide riche en cadmium, la structure initiale  $Pnma$  de  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  est conservée et le profil électrochimique reste inchangé. Le taux d'échange dans cette composition augmente par rapport à la phase cadmiée pure.

Dans l'intervalle compris entre  $0,75 < x < 0,58$ , nous n'avons pas clairement identifié le mélange biphasé attendu et le comportement cristallochimique du système  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F} - \text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  demeure incertain. Le cyclage galvanostatique présenté dans la figure IV.27 met en évidence une augmentation du taux de sodation/désodation, une tension de fonctionnement améliorée assortie d'une diminution de polarisation par rapport à la phase pure, donc un certain nombre d'avantages. Le tableau IV.6 rassemble les caractéristiques électrochimiques du composé  $\text{Na}_2\text{Mn}_{0,625}\text{Cd}_{0,375}\text{PO}_4\text{F}$ .

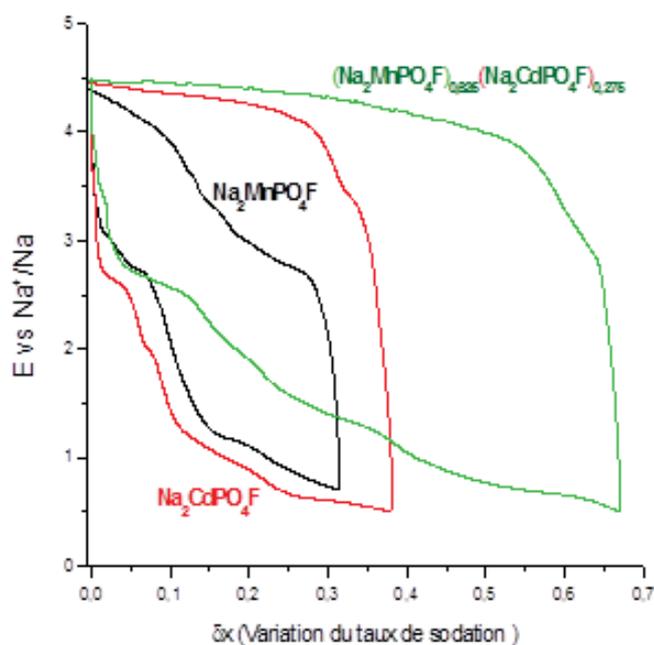


Figure IV.27 Courbes de charge et décharge galvanostatique obtenues pour la composition  $\text{Na}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $x = 0,375$ ).

Tableau IV.8 : Caractéristiques électrochimiques du composé  $\text{Na}_2\text{Mn}_{0,625}\text{Cd}_{0,375}\text{PO}_4\text{F}$ .

OCV	1,49V	$C_{\text{théo}}$
		173 mAh/g
N° cycle	xNa+ ox	xNa+red
1	4,11	3,70
2	0,66	1,59
3	0,67	1,14
4	0,66	0,75
5	0,66	0,75

Cela s'explique certainement par une transition discontinue entre les deux structures et la stabilisation électrochimique d'un domaine intermédiaire à porosités ouvertes où la mobilité du sodium est accrue par le désordre structural.

En d'autres termes, on pourrait envisager un état hors équilibre thermodynamique et désordonné correspondant à la transformation progressive d'une structure en l'autre (P2<sub>1</sub>/n ↔ Pnma), par rotation progressive et peut-être même incommensurable des chaînes  $\infty[MO_4F]$ . Cette situation modifierait le profil des porosités ouvertes les rendant plus propices à la mobilité des ions Na<sup>+</sup>, le désordre crée diminuant l'interaction du sodium avec le squelette anionique qui l'entoure.

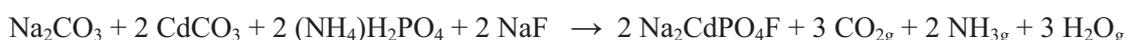
Cette étude électrochimique dans les deux domaines de solution solide de composition générale Na<sub>2</sub>Mn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F (0 < x < 1) montre que la présence de deux éléments bivalents favorise l'accommodation des ions Na<sup>+</sup>, ce qui est en bon accord avec la littérature.

## IV.7. Etude optique

### IV.7.1 Synthèse et caractérisation de la matrice Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F et des phases dopées Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F : Eu<sup>3+</sup>

#### IV.7.1.1. Synthèse par voie solide

La matrice d'accueil Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F a été synthétisée par réaction à l'état solide, selon la réaction chimique suivante :



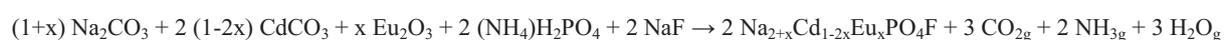
Les réactifs chimiques ont été pesés dans les proportions stœchiométriques molaires correspondant aux rapports Na/Cd/P/F = 2/1/1/1 puis intimement broyés dans un mortier en agate. Un chauffage préliminaire a été effectué à 300°C pendant 24h en nacelle d'alumine afin de décomposer les précurseurs. Le mélange est ensuite rebroyé et calciné à 520°C pendant 24 h en tube métallique scellé pour éviter la volatilisation et l'oxydation de certains de ces réactifs. Le fluorophosphate Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F peut aussi être obtenu par synthèse directe à partir d'un mélange stœchiométrique de β-NaCdPO<sub>4</sub> obtenu au préalable par réaction à l'état solide (voir paragraphe III.3) et NaF. Dans ce cas, l'étape de pré-traitement à 300°C n'est pas nécessaire. Le chauffage a toutefois été effectué par paliers jusqu'à la température de 650°C

---

en tube métallique scellé. Les échantillons ont été maintenus pendant 36 heures à cette température.

Les matrices dopées par l'ion europium trivalent,  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F} : \text{Eu}^{3+}$ , ont été obtenues à la même température finale de  $650^\circ\text{C}$  que le matériau non dopé. Comme précédemment pour les orthophosphates  $\text{NaCdPO}_4$  et  $\text{LiCdPO}_4$ , nous avons orienté le dopage vers les sites cristallographiques de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  par double substitution Na/Cd.

La réaction chimique mise en œuvre pour l'élaboration des échantillons dopés est par conséquent la suivante :



Les valeurs des fractions molaires  $x$  pour  $\text{Na}_{2+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4\text{F}$  sont  $x = 0,05$  (5 %) et  $0,1$  (10 %) (pourcentages atomiques entre parenthèses).

#### IV.7.1.2. Caractérisation des phases dopées $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F} : \text{Eu}^{3+}$

##### a) Diffraction des rayons X

La figure IV.28 montre l'évolution dans le domaine angulaire  $2\theta = 10-70^\circ$  des diffractogrammes X en fonction du taux de dopage en ions  $\text{Eu}^{3+}$  pour les composés  $\text{Na}_{2+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $0 \leq x \leq 0,10$ ). Par comparaison avec le diffractogramme de la matrice non dopée ( $x = 0$ ), nous constatons l'apparition de pics de diffraction dont l'intensité augmente avec  $x$ , comme nous l'avons déjà observé pour  $\text{LiCdPO}_4$  (figure III.28), nous attribuons ces pics supplémentaires à l'orthophosphate  $\text{EuPO}_4$  en raison d'une incorporation incomplète des ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Dès lors se pose à nouveau le problème de la difficulté d'incorporation des ions actifs dans cette matrice. A cet égard nous pouvons rappeler que dans  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sont parfaitement ordonnés, les premiers étant en site 8d, les seconds en site 4c. Si nous comparons à la matrice  $\text{LiCdPO}_4$  précédemment étudiée nous constatons qu'il y'a beaucoup moins de différence de taille entre les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  qu'entre les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$ . Les effets de matrices devraient donc être moindres mais la comparaison absolue est difficile car les matrices d'accueil ne sont pas les mêmes. A cet égard il faut aussi noter que nous n'avons eu aucune difficulté à incorporer les ions actifs dans les orthophosphates  $\beta\text{-NaCdPO}_4$ . Nous pouvons admettre que la température de synthèse relativement basse ( $650^\circ\text{C}$ ) n'a pas permis à l'intégralité des ions luminescents d'incorporer le réseau des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et que dans le cas du fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ , la double substitution Na/Eu n'est pas la cause principale de la

non-introduction partielle ou totale des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice d'accueil. Nous exploiterons ces résultats lors de l'étude optique ci-après.

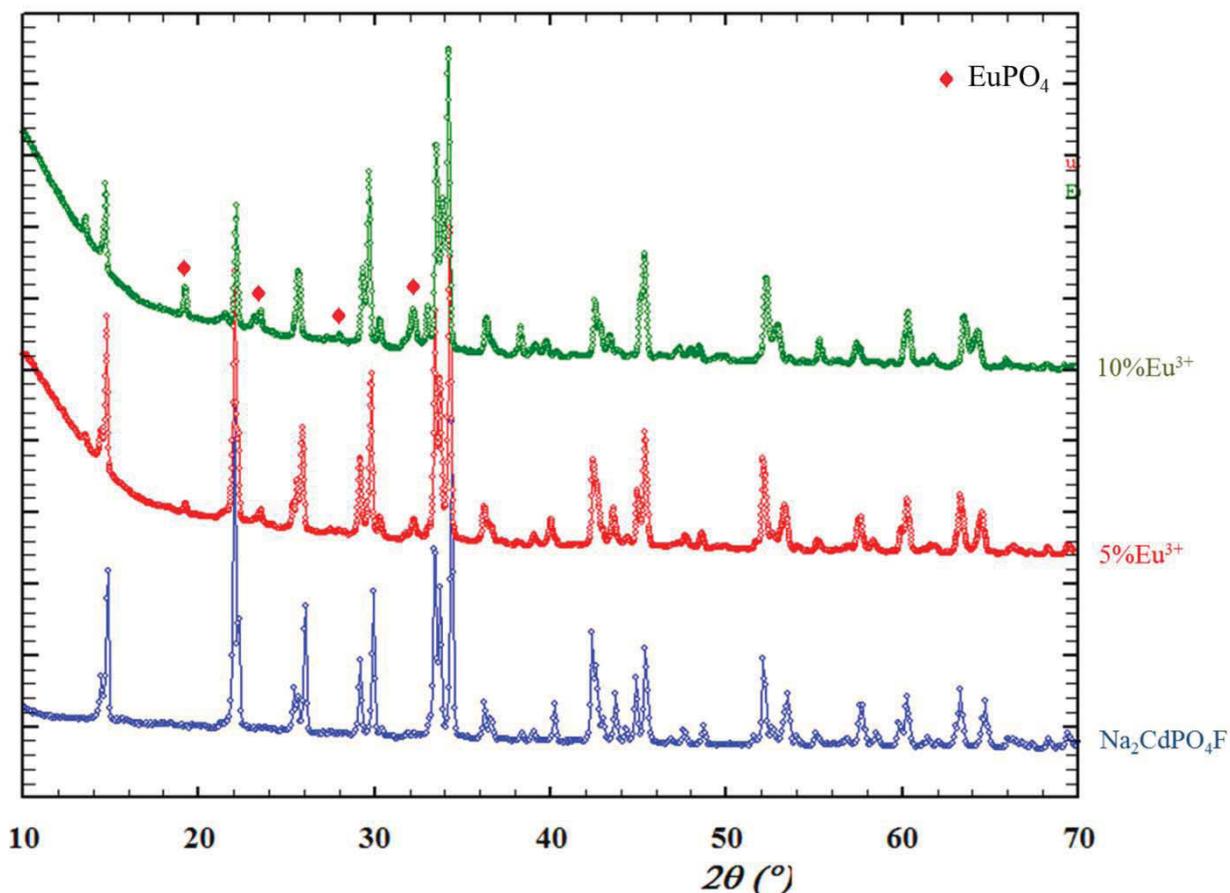


Figure IV.28 : Diffractogrammes X du fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  et des phases dopées  $\text{Na}_{2+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,1$ ) élaborées par voie solide.

### *b) Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)*

Les spectres infrarouges des phases dopées  $\text{Na}_{2+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,1$ ) enregistrés dans le domaine de fréquences  $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  sont reportés sur la figure IV.29. Ils sont tout à fait similaires à celui du composé non dopé  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  étudié en détail au paragraphe IV.3.

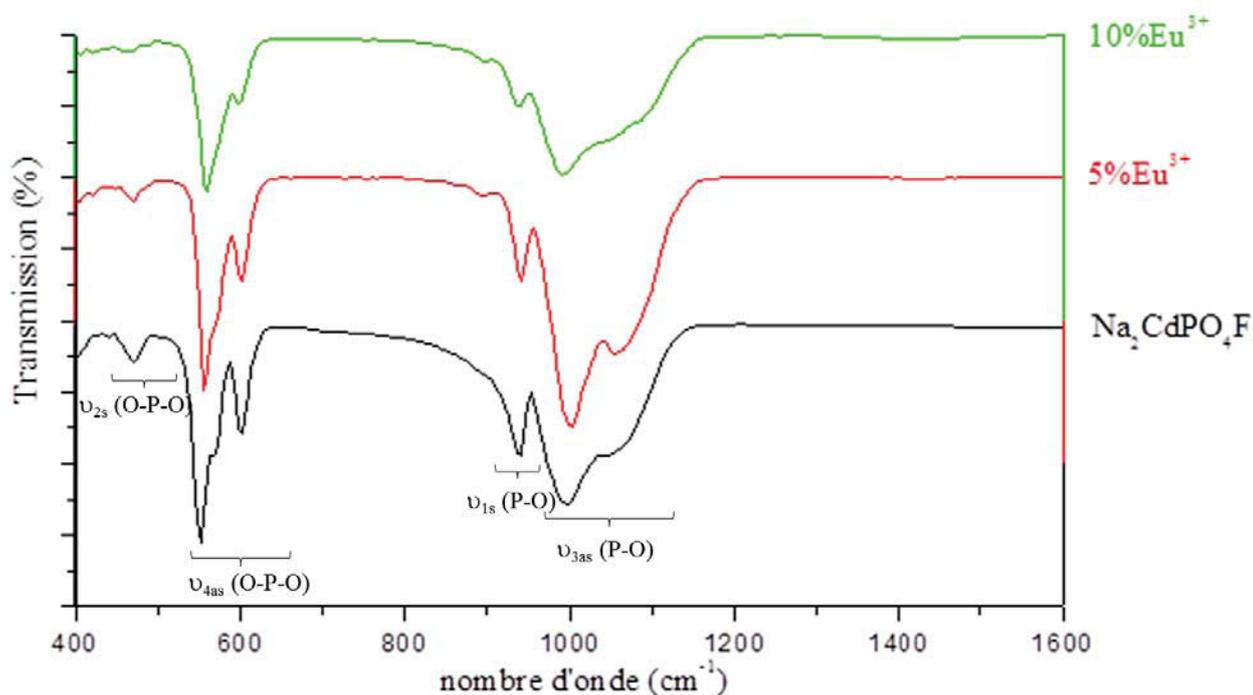


Figure IV.29 : Spectres infrarouges de l'orthophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  et des composés dopés  $\text{Na}_{2+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,1$ ) élaborés par voie solide.

#### IV.7.2. Etude optique de $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F} : \text{Eu}^{3+}$

La littérature reporte très peu de données sur les propriétés optiques de fluorophosphates de formulation  $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$  où M est un élément divalent. Seul un composé  $\text{Na}_2\text{SrPO}_4\text{F}$  a été étudié par Shinde *et al.* [24]. Ces résultats doivent être considérés avec circonspection, car nous avons établi que le matériau  $\text{Na}_2\text{SrPO}_4\text{F}$  tel qu'il est décrit ne peut être obtenu par synthèse dans l'état solide. Ces auteurs ne donnent aucune précision sur la structure orthorhombique attribuée au matériau qu'ils ont synthétisé.

##### IV.7.2.1. Emission de la fluorescence

Sur la figure IV.30, nous avons représenté le spectre d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la phase dopée  $\text{Na}_{2+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $x = 0,05$ ) enregistré à 300 K dans le domaine 570-720 nm, sous excitation dans le niveau  $^5\text{L}_6$  à 395 nm.

De même que pour les matériaux dopés  $\text{NaCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ , nous n'observons que les transitions d'émission issues du niveau émetteur  $^5\text{D}_0$  vers l'état fondamental  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0 - 4$ ).

La transition dipolaire électrique (DE)  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , dont le maximum est situé vers 620 nm, est plus intense que la transition dipolaire magnétique (DM)  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , dont le maximum est situé vers 592 nm. Ceci suppose que le site occupé par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est de basse symétrie.

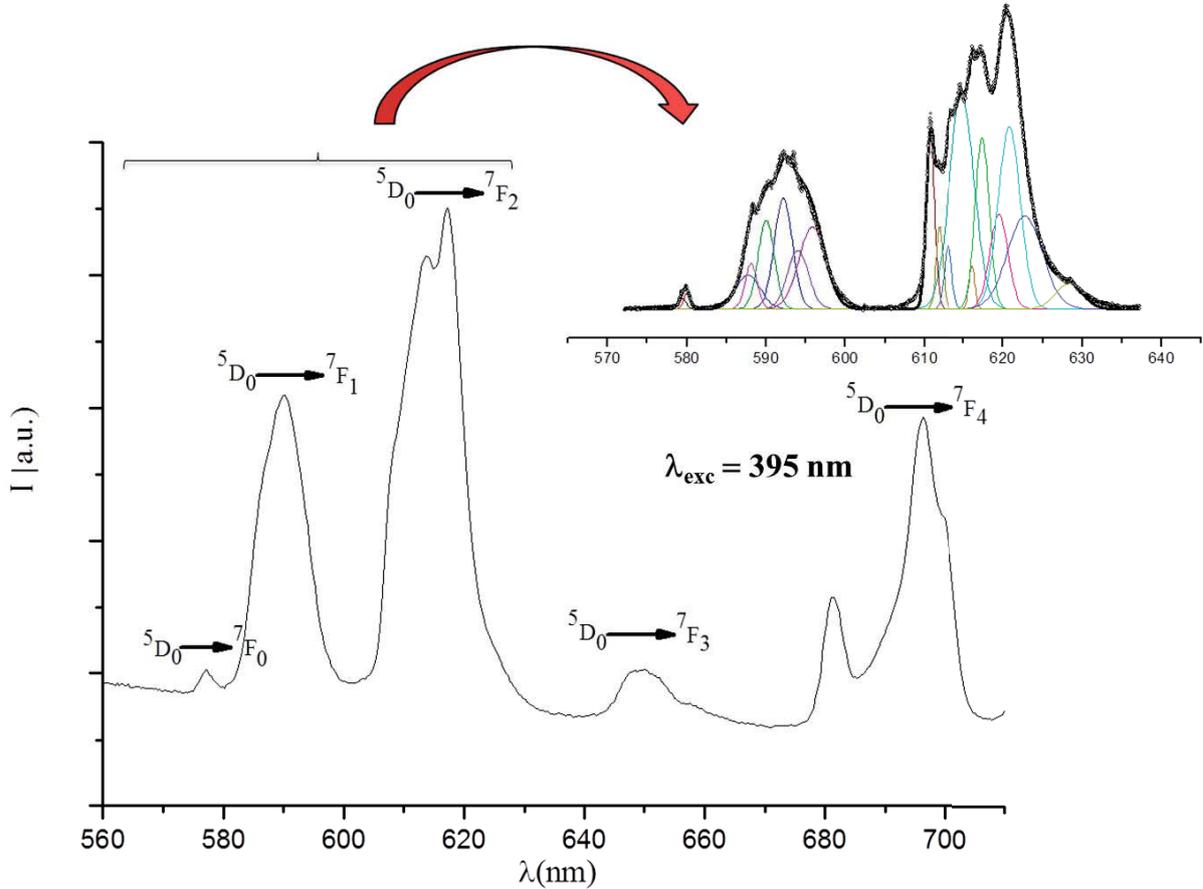


Figure IV.30: Spectre d'émission de la fluorescence  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0 - 4$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , enregistré à 300 K, dans le fluorophosphate  $\text{Na}_{2+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $x = 0,05$ ).

Nous avons reporté sur la figure IV.30 des extensions relatives aux émissions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$  et  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Le dénombrement plus précis des composantes de chaque transition d'émission a été réalisé en déconvoluant chaque émission de fluorescence  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-2}$  par une fonction gaussienne en utilisant le programme Origin.

Nous constatons que le nombre de composantes est de 2 pour la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , 6 pour la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  et 10 pour la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Il semble que nous soyons, comme dans le cas de  $\beta\text{-NaCdPO}_4$ , en présence d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  incorporés dans deux sites cristallographiques de basse symétrie.

Nous reportons au tableau IV.9 la localisation précise des composantes observées pour les transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0-2$ ) dans le composé Na<sub>2+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F ( $x = 0,05$ ).

Tableau IV.9 : Positions des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0 - 2$ ) pour le composé Na<sub>2+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F ( $x = 0,05$ ) élaboré par voie solide ( $T = 300$  K).

Transitions d'émission	Na <sub>2</sub> CdPO <sub>4</sub> F : 5 % Eu <sup>3+</sup>	
	$\lambda$ (nm)	E (cm <sup>-1</sup> )
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	579,50	17256,25
	579,92	17243,46
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	588,20	17001,02
	590,22	16942,83
	592,00	16891,89
	593,65	16844,94
	595,00	16806,72
	597,37	16740,04
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	611,00	16366,61
	611,87	16343,34
	613,00	16313,21
	614,86	16263,86
	616,00	16233,76
	617,42	16196,43
	619,28	16147,78
	620,73	16110,06
	622,57	16062,45
628,21	15918,24	

Nous avons également enregistré les spectres d'émission des fluorescences  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0 - 2$ ) sous excitation dans le niveau  $^5L_6$  à 395 nm, des compositions Na<sub>2+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F ( $x = 0,05$  et  $0,10$ ). Les spectres d'émission relatifs aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  pour les deux échantillons dopés sont reportés respectivement sur les figures IV.31 et IV.32. La qualité des spectres enregistrés pour l'échantillon Na<sub>2+x</sub>Cd<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F ( $x = 0,10$ ) ne nous a pas permis de dénombrer avec précision le nombre de composantes pour les transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ . Toutefois l'allure de ces fluorescences demeure très proche de celle des extensions reportées sur la figure IV.30.

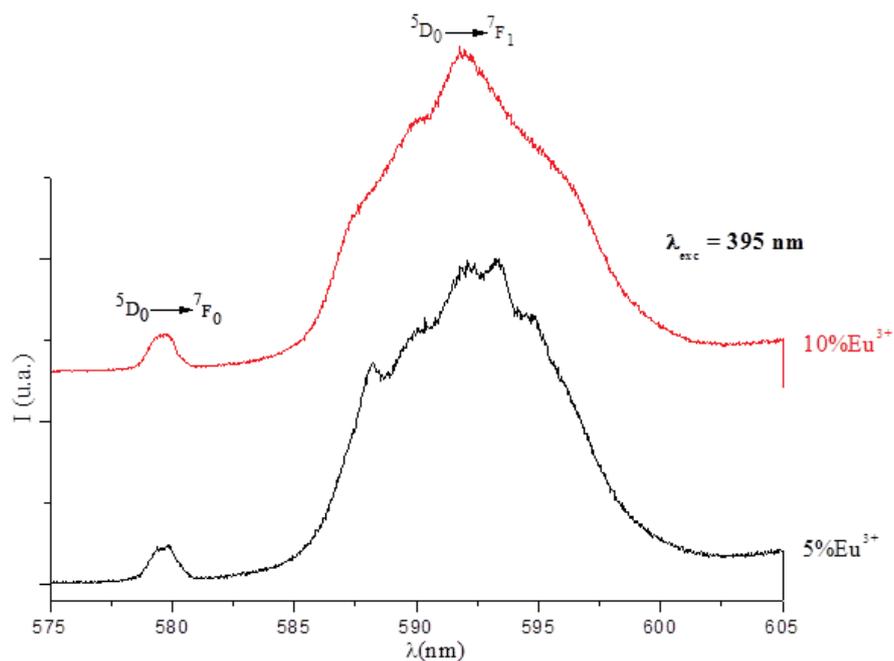


Figure IV.31 : Spectres d'émission des fluorescences  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  et  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , enregistrés à 300 K, dans les fluorophosphates  $\text{Na}_{2+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $x = 0,05$  et  $0,10$ ).

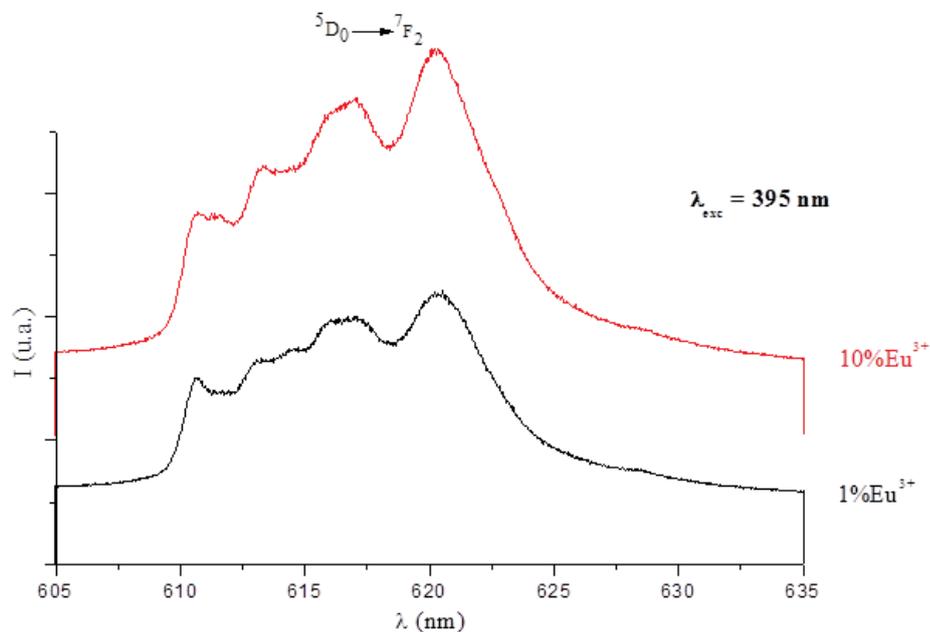


Figure IV.32 : Spectres d'émission de la fluorescence  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , enregistrés à 300 K, dans les fluorophosphates  $\text{Na}_{2+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4\text{F}$  ( $x = 0,05$  et  $0,10$ ).

#### IV.7.2.2. Discussion

Dans le fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  les ions  $\text{Cd}^{2+}$  où sont supposés être localisés les ions actifs  $\text{Eu}^{3+}$  se situent dans un site cristallographique unique de symétrie ponctuelle  $C_s$  selon la notation de Schönflies correspondant à la position de Wyckoff 4(c). Pour un tel site cristallographique de basse symétrie, le nombre de composantes Stark attendues pour les transitions d'émission  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  est 1, 3 et 5 respectivement pour  $J = 0, 1$  et 2. Ceci ne correspond pas aux résultats expérimentaux reportés à la figure IV.30 où un nombre plus élevé de composantes a été enregistré pour ces transitions d'émission. De façon à corréler les mesures optiques et la description cristallographique du fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ , il est nécessaire de considérer, comme nous l'avons vu pour l'orthophosphate  $\beta\text{-NaCdPO}_4$ , qu'une certaine partie des ions actifs est incorporée dans les sites 8d de l'ion alcalin  $\text{Na}^+$  correspondant à la position générale sans symétrie. Comme pour l'orthophosphate  $\text{NaCdPO}_4$ , une substitution  $\text{Eu}^{3+}/\text{Na}^+$  est possible compte tenu de la proximité des rayons ioniques de ces ions (0,95 et 1,03 Å pour  $\text{Eu}^{3+}$  et 1,02 et 1,13 Å pour  $\text{Na}^+$  en coordinence 6 et 7 respectivement). Rappelons ici que  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  sont respectivement en coordinence 6 et 7 selon l'étude cristallographique.

Par conséquent, si l'on considère que les ions luminescents sont simultanément introduits dans les sites des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ , bien que le dopage ait été volontairement orienté vers les ions  $\text{Cd}^{2+}$ , le nombre réel de composantes Stark pour les transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  est de 2, 6 et 10, pour  $J = 0, 1$  et 2 respectivement. Ceci corrobore effectivement la description structurale du fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ .

L'intensité de la transition dipolaire électrique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , plus importante que celle de la transition dipolaire magnétique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , indique bien que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  sont localisés dans des sites cristallographiques de basse symétrie.

Ces résultats doivent cependant être envisagés avec précaution. En effet, nous avons constaté par diffraction des rayons X (Fig. IV.28) que les fluorophosphates  $\text{Na}_{2+x}\text{Cd}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{PO}_4\text{F}$  dopés  $\text{Eu}^{3+}$  étaient affectés par la présence d'une impureté identifiée à l'orthophosphate  $\text{EuPO}_4$ .

Un examen plus attentif des spectres d'émission reportés sur les figures IV.31 et IV.32 a permis de déceler la présence probable de  $\text{EuPO}_4$  sous forme de raies d'émission

caractéristiques. A l'aide de résultats antérieurs reportés dans la littérature [28, 29], nous retrouvons l'émission de  $\text{EuPO}_4$  dans le domaine  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (composante située vers 579,5 nm), dans le domaine  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (composantes localisées à 588,2, 593,5 et 594,8 nm) et dans le domaine  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (composante principalement située à 612,8 nm). D'après la littérature concernant l'orthophosphate  $\text{EuPO}_4$ , la transition d'émission  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  est nettement plus intense que la transition d'émission  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Une situation inverse est observée dans le cas des fluorophosphates dopés.

A ce stade de l'étude, nous ne pouvons pas déterminer avec précision la quantité de  $\text{EuPO}_4$  par rapport aux fluorophosphates dopés  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F} : \text{Eu}^{3+}$ . Nous pouvons cependant conclure à partir de ces simples constatations expérimentales que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  ont bien intégré les sites cationiques du fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ , notamment à partir des rapports d'intensité des transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  et  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Il est certain que les conditions de synthèse des phases dopées doivent être optimisées afin de s'affranchir de la présence d'orthophosphate  $\text{EuPO}_4$  résiduel.

Références du chapitre IV

- [1] P.E. Werner, L. Eriksson, M.C. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, 18 (1985) 367-370.
- [2] A. Boulouf, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.*, 37 (2004) 724-731.
- [3] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, 192 (1993) 55.
- [4] N. E Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.*, B47 (1991) 192-197.
- [5] H. Ben Yahia, M. Shikano, S. Koike, K. Tatsumi, H. Kobayachi, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 5838-5847.
- [6] F. Sanz, C. Parada, C. Ruiz Valero, *J. Mater. Chem.*, 11(2001) 208-211.
- [7] O.V. Yakubovich, O.V. Karimova, O.K. Mel'nikov, *Acta Crystallogr.*, C53 (1997) 395-397.
- [8] Yu A. Ivanov, M.A. Simonov, N.V. Belov, *Dok. Akad. Nauk. SSSR*, 228 (1976) 600-602.
- [9] N.V. Kosova, V.R. Podugolnikov, E.T. Devyatkina, A.B. Slobodyuk, *Mat. Res. Bull.*, 60 (2014) 849-857.
- [10] B.L. Ellis, W.R.M. Makahnouk, W.N. Rowan-Weetaluktuk, D.H. Ryan, L.F. Nazar, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 1059-1070.
- [11] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *J. Raman Spectrosc.*, 10 (1981) 253-290.
- [12] S. Bhagavantam. T. Venkatarayudu, "*Theory of groups and its application to physical problems*", Third edition, Andhra University, Waltair (1962).
- [13] H. Ben Yahia, M. Shikano, S. Koike, K. Tatsumi, H. Kobayachi, *Dalton Trans.*, 41 (2012) 5838-5847.
- [14] M.S. Avdontceva, M.G. Krzhizhanovskaya, S. Krivovichev, V.N. Yakovenchuk, *Phys. Chem. Miner.*, 42 (2015) 671-676.
- [15] O. Andac, F.P. Glasser, R.A. Howie, *Acta Crystallogr.*, C53 (1997) 831-833.
- [16] J. Lima-Defaria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makoviky, E. Parthé, *Acta Crystallogr.*, A46 (1990) 1-11.
- [17] Yu A. Ivanov, M.A. Simonov, N.V. Belov, *Dok. Akad. Nauk. SSSR*, 228 (1976) 600-602.
- [18] M.T. Averbuch-Pouchot, *Acta Crystallogr.*, C46 (1990) 10-13.
- [19] E. Sokolova, F.C. Hawthorne, *Can. Mineral.*, 30 (2001) 1275-1294.
- [20] S.V. Krivovichev, V.N. Yakovenchuk, G.Yu. Ivanyuk, Ya.A. Pakhomovskii, T. Armbruster, E.A. Selivanova, *Can. Mineral.*, 45 (2007) 915-920.
- [21] E.V. Sokolova, Yu.K. Kabalov, G. Ferraris, J. Schneider, A.P. Khomyakov, *Can. Mineral.* 37 (1999) 83-90.
-

- [22] H. Ben Yahia, D. Mori, M. Shikano, H. Kobayachi, Yoshiyuki Inaguma, *Dalton Trans.*, 43 (2012) 13630–13636.
- [23] I.M. Nagpure, V.B. Pawade, S.J. Dhoble, *J. Lumin.*, 25 (2010) 9-13.
- [24] K.N. Shinde, V.B. Pawade, S.J. Dhoble, *J. Lumin.*, 29 (2014) 352-356.
- [25] S.W. Kim, D.H. Seo, H. Kim, K.Y. Park, K. Kang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 3299–3303.
- [26] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, 12 (2005) 537 - 541.
- [27] D. Guyomard, C. Sigala, A. Le Gal La Salle, Y. Piffard, *J. Power Sources.*, 68 (1997) 692-697.
- [28] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, *J. Lumin.*, 128 (2008) 1777-1782.
- [29] D. H. Sun, J. L. Zhang, D. X. Sun, *J. Nanoscience Nanotechnol.* 10 (2010) 1782-1787.

## Chapitre V

Etude du fluorophosphate  $\text{Li}_{0,120}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667}$



Au chapitre II, il a été signalé qu'un composé, désigné alors "Phase X", apparaissait, à haute température, pour certaines compositions du système LiF-CdO-NaPO<sub>3</sub>. La présence de monocristaux dans les échantillons nous a permis d'aborder l'étude structurale présentée dans ce chapitre et de préciser la nature de celui-ci.

## V.1. Etude cristallographique

### V.1.1. Croissance cristalline

Des monocristaux de ce composé ont pu être extraits d'une synthèse réalisée à l'état solide, en tube de platine scellé, à partir du mélange stœchiométrique 1 LiF + 1 NaCdPO<sub>4</sub> β. Les cristaux se présentaient sous forme de plaquettes translucides.

### V.1.2. Enregistrement des intensités diffractées et réduction des données

Les données ont été enregistrées à la température de 100K, à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEX II équipé d'un goniomètre Kappa ultra rapide à quatre cercles, d'un détecteur CCD bidimensionnel et d'un dispositif cryogénique.

Les intensités diffractées ont été obtenues par l'intégration des images collectées selon une stratégie prédéfinie et optimisée. Le détail de la collecte des données est résumé dans le tableau IV.1. A l'issue de l'intégration des données réalisée à l'aide du programme SAINT [1], une correction d'absorption empirique basée sur une approche multi scans a été appliquée à l'ensemble des données en utilisant le programme SADABS [2]. La maille cristalline a été affinée à partir de l'ensemble des données. Le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/m (n°11) compatible avec les règles d'extinction a été retenu ( $R_{\text{sym.}} = 0,018$ ). Signalons toutefois que la valeur du test statistique de centrosymétrie  $E^*E^{-1} = 1,125$  se situe en dehors de l'intervalle 0,736-0,968 présumé.

### V.1.3. Détermination de la structure

La structure initiale de ce composé n'a pu être déterminée ni à partir des méthodes directes, ni à partir de la fonction de Patterson ni en utilisant l'approche "espace dual" implémentée dans le soft APEX II [3]. Toutefois une partie de la densité électronique a pu être associée à des positions cationiques qui se sont avérées pour la majorité d'entre elles être des sites mixtes Cd/Na. La prise en compte de cette répartition statistique a permis de faire converger l'affinement et d'extraire les positions manquantes par synthèses de Fourier successives.

Tableau IV.1: Données cristallographiques, détails d'affinement de la structure de  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667}$ .

<b>.Caractéristiques cristallographiques</b>	
Formule	$\text{Li}_{0,120}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667}$
Masse molaire (g)	254,95
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/m$ (n° 11)
Paramètres de maille	
a (Å)	18,8011 (14)
b (Å)	6,9272 (5)
c (Å)	22,6688 (17)
$\beta$ (°)	96,961 (3)
V (Å <sup>3</sup> )	2930,6 (3)
Z	30
Densité calculée $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	4,33
Coefficient d'absorption linéaire $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3,61
F000	1980
<b>Enregistrement des intensités</b>	
Diffractomètre	Bruker APEX II CCD
Source de radiation	tube scellé à foyer fin
Radiation MoK $\alpha$ (Å)	0,71073
Monochromateur	graphite
Résolution du détecteur (pixels)	8,3333
Température (K)	100 (2)
Correction d'absorption	multi scans
Domaine angulaire (°) : $\theta_{\min}/\theta_{\max}$	2,38-53,33
Domaine de variation des indices	$-26 \leq h \leq 26, -9 \leq k \leq 9, -31 \leq l \leq 31$
Nombre de réflexions mesurées	231493
Nombre de réflexions indépendantes	8926
$R_{\text{int}}$ .	0,0566
Nombre de réflexions utilisées $F_o > 4\sigma(F_o)$	7446
<b>Affinement et résultats</b>	
Affinement	moindres carrés sur les $F^2$
Facteurs de reliabilité finaux $R_1$ et $\omega R_2$	$R_1 = 0,0396$ et $\omega R_2 = 0,1198$
Schéma de pondération	$\omega = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0503P)^2 + 45,8570P]$ avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Indice de qualité de l'affinement $s(F^2)$	1,037
Nombre de paramètres affinés	686
Extinction secondaire	0,000064
Résidus de densité électronique $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	1,90/-2,38 (à 0,69Å de Na(12) et 0,41Å de Na(25))

Dans un premier temps les positions anioniques ont été traitées comme des sites oxygénés avant d'être partitionnés en sites oxygénés et en sites fluorés à l'issue de l'analyse de la structure par la méthode de la valence électrostatique [4]. En effet il est très difficile de

discerner les atomes d'oxygène des atomes de fluor par diffraction X, les deux ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{F}^-$  ayant le même nombre d'électrons et des tailles voisines ne permettant pas de trancher sur la base des longueurs de liaisons.

Dix-neuf positions correspondant au réseau cationique Na/Cd ont été identifiées. Quinze positions ont été affectées au réseau phosphoré parmi lesquelles quatorze correspondent à des environnements tétraédriques  $\text{PO}_4$  isolés de type orthophosphate. La quinzième se situe dans un environnement très difficile à caractériser probablement lié à un désordre rotationnel du polyèdre ou à un échange dynamique entre anions. Cinquante-cinq positions anioniques ont été identifiées en tant que telles parmi lesquelles dix ont été attribuées à des sites fluorés. A l'issue de l'affinement de ces positions deux sites de lithium ont pu être identifiés. L'un s'avère en distribution statistique avec un peu de cadmium, l'autre étant un site de lithium pur. L'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres de déplacement thermique anisotrope effectué à l'aide du programme SHELXL [5] a conduit à des facteurs de reliabilité  $R_1 = 0,0396$ ,  $R_2 = 0,0522$ . A l'issue de cet affinement de petits résidus de densité électronique subsistent dans la carte de densité électronique. Bien qu'étant incompatibles du point de vue des distances avec certaines positions anioniques de la structure, la prise en compte de ces résidus, avec des taux d'occupation partielle, permet d'abaisser les facteurs de reliabilité aux valeurs  $R_1 = 0,0356$  et  $R_2 = 0,1111$  et contribuent fortement à l'amélioration du schéma de pondération dont le deuxième terme reste malgré tout élevé ( $>6$ ). Ces positions anioniques hors réseau ne sont que très partiellement occupées et s'excluent mutuellement avec certains atomes d'oxygène de la structure. Nous n'avons pas encore pu identifier à quoi correspond cet apparent désordre anionique mais il faut peut-être voir ici la signature d'une structure modulée.

Les tableaux IV-2 et IV-3 donnent les positions atomiques, les distances et les bilans de calcul des valences électrostatiques.

Tableau IV.2 : Coordonnées atomiques réduites et paramètres de déplacements thermiques anisotropes du fluorophosphate  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667}$ .

Atomes	x	y	z	$U_{\text{éq.}}^*$	Occupation
Cd1	0.48073 (3)	0.7500	0.07819 (3)	0.0095 (2)	0.772 (5)
Na1	0.48073 (3)	0.7500	0.07819 (3)	0.0095 (2)	0.228 (5)
Cd2	-0.20405 (4)	0.7500	0.12499 (3)	0.0083 (2)	0.714 (4)
Na2	-0.20405 (4)	0.7500	0.12499 (3)	0.0083 (2)	0.286 (4)
Cd3	0.04517 (2)	0.49289 (6)	0.31469 (2)	0.00998 (13)	0.859 (2)
Na3	0.04517 (2)	0.49289 (6)	0.31469 (2)	0.00998 (13)	0.141 (2)
Cd4	0.23268 (4)	0.7500	0.00830 (3)	0.0088 (3)	0.619 (4)
Na4	0.23268 (4)	0.7500	0.00830 (3)	0.0088 (3)	0.381 (4)
Cd5	0.18420 (3)	0.49238 (7)	0.14598 (2)	0.01227 (17)	0.794 (4)
Na5	0.18420 (3)	0.49238 (7)	0.14598 (2)	0.01227 (17)	0.206 (4)
Cd6	0.30433 (3)	0.49233 (7)	0.34720 (2)	0.01265 (16)	0.818 (4)
Na6	0.30433 (3)	0.49233 (7)	0.34720 (2)	0.01265 (16)	0.182 (4)
Cd7	0.12725 (5)	0.2500	0.66797 (4)	0.0088 (3)	0.456 (4)
Na7	0.12725 (5)	0.2500	0.66797 (4)	0.0088 (3)	0.544 (4)
Cd8	0.12686 (3)	0.50615 (9)	0.52862 (3)	0.0137 (2)	0.555 (3)
Na8	0.12686 (3)	0.50615 (9)	0.52862 (3)	0.0137 (2)	0.445 (3)
Cd9	0.07028 (4)	0.2500	0.05888 (4)	0.0085 (3)	0.548 (4)
Na9	0.07028 (4)	0.2500	0.05888 (4)	0.0085 (3)	0.452 (4)
Cd10	0.44242 (5)	0.2500	0.31935 (4)	0.0095 (3)	0.478 (4)
Na10	0.44242 (5)	0.2500	0.31935 (4)	0.0095 (3)	0.522 (4)
Cd11	0.42558 (4)	0.49779 (10)	0.58379 (3)	0.0128 (2)	0.514 (3)
Na11	0.42558 (4)	0.49779 (10)	0.58379 (3)	0.0128 (2)	0.486 (3)
Cd12	0.24983 (4)	0.49190 (12)	0.74018 (4)	0.0128 (3)	0.371 (3)
Na12	0.24983 (4)	0.49190 (12)	0.74018 (4)	0.0128 (3)	0.629 (3)
Cd13	0.62016 (5)	0.2500	0.15089 (3)	0.0173 (3)	0.735 (5)
Na13	0.62016 (5)	0.2500	0.15089 (3)	0.0173 (3)	0.265 (5)
Cd14	0.42583 (7)	0.7500	0.46575 (6)	0.0096 (5)	0.284 (4)
Na14	0.42583 (7)	0.7500	0.46575 (6)	0.0096 (5)	0.716 (4)
Cd15	0.37768 (5)	0.2500	0.70198 (4)	0.0111 (3)	0.453 (4)
Na15	0.37768 (5)	0.2500	0.70198 (4)	0.0111 (3)	0.547 (4)
Cd16	0.48247 (8)	0.4999 (2)	0.19997 (7)	0.0184 (5)	0.843 (3)
Na16	0.48247 (8)	0.4999 (2)	0.19997 (7)	0.0184 (5)	0.157 (3)
Cd17	0.25729 (8)	0.7500	0.60278 (7)	0.0114 (5)	0.234 (4)
Na17	0.25729 (8)	0.7500	0.60278 (7)	0.0114 (5)	0.766 (4)
Cd18	-0.08156 (7)	0.50246 (17)	0.07649 (5)	0.0197 (4)	0.686 (3)
Na18	-0.08156 (7)	0.50246 (17)	0.07649 (5)	0.0197 (4)	0.314 (3)
Cd19	0.36313 (6)	0.50636 (16)	-0.03614 (5)	0.0161 (4)	0.246 (3)
Na19	0.36313 (6)	0.50636 (16)	-0.03614 (5)	0.0161 (4)	0.754 (3)
Na20	-0.0956 (2)	0.5268 (6)	0.21515 (18)	0.0160 (12)	0.589 (11)
Na21	0.03733 (17)	0.7500	0.18090 (15)	0.0154 (6)	
Na22	0.1719 (2)	0.7500	0.40270 (19)	0.0321 (9)	
Na23	0.34212 (18)	0.5230 (5)	0.10144 (15)	0.0370 (7)	
Na24	0.28596 (17)	0.5281 (5)	0.48738 (14)	0.0331 (7)	
Na25	0.32813 (18)	0.7500	0.21905 (15)	0.0147 (6)	
P1	0.63113 (10)	0.7500	0.15719 (9)	0.0101 (4)	
P2	0.41638 (11)	0.2500	0.45380 (9)	0.0116 (4)	
P3	0.06695 (10)	0.7500	0.04656 (8)	0.0090 (3)	
P4	-0.11002 (10)	0.2500	0.33192 (9)	0.0099 (4)	
P5	0.01133 (10)	0.7500	0.43705 (8)	0.0086 (3)	

Tableau IV.2 suite

P6	0.03263 (11)	0.2500	0.18532 (9)	0.0106 (4)	
P7	0.60648 (10)	0.2500	0.29438 (9)	0.0102 (4)	
P8	0.26866 (10)	0.2500	0.59877 (10)	0.0115 (4)	
P9	0.32481 (11)	0.2500	0.21418 (9)	0.0120 (4)	
P10	0.77928 (12)	0.2500	0.13746 (9)	0.0139 (4)	
P11	0.22556 (11)	0.2500	0.02116 (9)	0.0099 (4)	
P12	0.17484 (10)	0.2500	0.40616 (9)	0.0118 (4)	
P13	0.52618 (11)	0.7500	-0.05826 (9)	0.0108 (4)	
P14	0.54447 (10)	0.2500	0.67684 (8)	0.0102 (4)	
P15	0.17829 (12)	0.7500	0.26908 (10)	0.0297 (7)	
F1	0.3475 (2)	0.7500	0.5457 (2)	0.0125 (9)	
F2	0.3146 (3)	0.7500	0.4150 (2)	0.0138 (9)	
F3	-0.1756 (2)	0.7500	0.2267 (2)	0.0118 (9)	
F4	-0.0761 (2)	0.7500	0.1469 (2)	0.0130 (9)	
F5	0.1977 (3)	0.7500	0.4945 (2)	0.0165 (10)	
F6	0.4113 (3)	0.7500	0.1584 (2)	0.0156 (10)	
F7	0.3613 (2)	0.7500	0.0372 (2)	0.0142 (9)	
F8	0.2465 (3)	0.7500	0.1098 (2)	0.0148 (9)	
F9	0.0292 (3)	0.2500	0.7177 (2)	0.0145 (9)	
F10	0.1774 (11)	0.507 (2)	0.2656 (10)	0.119 (8)	0.5
O1	0.1234 (4)	0.7500	0.3107 (4)	0.042 (2)	
O2	0.2549 (4)	0.7500	0.2926 (3)	0.0327 (17)	
O3	0.1573 (4)	0.7500	0.2037 (3)	0.039 (2)	
O4	0.6808 (4)	0.7500	0.1077 (4)	0.0260 (18)	0.8
O5	0.4896 (4)	0.2500	0.7218 (3)	0.043 (2)	
O6	0.6558 (4)	0.4271 (10)	0.3048 (3)	0.0504 (16)	
O7	0.1294 (3)	0.2500	0.4584 (3)	0.0207 (13)	
O8	0.2941 (4)	0.2500	0.2747 (3)	0.0244 (14)	
O10	0.5672 (4)	0.2500	0.2314 (3)	0.0279 (15)	
O11	-0.0271 (3)	0.2500	0.3429 (3)	0.0189 (12)	
O15	0.0122 (2)	0.4315 (6)	0.21806 (18)	0.0166 (8)	
O16	0.2994 (2)	0.4330 (6)	0.17907 (19)	0.0171 (8)	
O17	0.1695 (3)	0.2500	-0.0341 (3)	0.0168 (12)	
O18	0.2220 (2)	0.4324 (6)	0.40930 (19)	0.0156 (8)	
O19	0.2431 (2)	0.4315 (6)	0.5644 (2)	0.0174 (8)	
O20	0.1114 (3)	0.7500	-0.0064 (2)	0.0134 (11)	
O21	0.1252 (3)	0.2500	0.3460 (3)	0.0217 (13)	
O22	0.5068 (3)	0.2500	0.6122 (2)	0.0131 (11)	
O23	-0.1347 (2)	0.4312 (6)	0.2965 (2)	0.0198 (9)	
O24	-0.0712 (3)	0.7500	0.4250 (3)	0.0191 (13)	
O25	0.4069 (3)	0.2500	0.2238 (3)	0.0191 (12)	
O26	0.2723 (2)	0.4316 (6)	0.0231 (2)	0.0182 (8)	
O27	0.5534 (2)	0.5691 (6)	-0.0871 (2)	0.0199 (9)	
O28	0.3960 (3)	0.4332 (6)	0.4858 (2)	0.0231 (9)	
O29	0.8264 (2)	0.4306 (6)	0.13987 (19)	0.0191 (9)	
O30	0.3517 (3)	0.2500	0.6082 (3)	0.0252 (15)	
O31	-0.1389 (3)	0.2500	0.3923 (3)	0.0210 (13)	
O32	-0.0081 (3)	0.2500	0.1225 (3)	0.0164 (11)	
O33	0.4434 (3)	0.7500	-0.0634 (3)	0.0179 (12)	
O34	0.2418 (3)	0.2500	0.6602 (3)	0.0203 (13)	
O35	0.1136 (4)	0.2500	0.1816 (3)	0.0228 (13)	
O36	0.1851 (4)	0.2500	0.0769 (3)	0.0209 (13)	
O37	0.3748 (3)	0.2500	0.3906 (3)	0.0181 (12)	
O38	0.7348 (4)	0.2500	0.1910 (3)	0.0252 (15)	

O39	0.5549 (3)	0.7500	0.0090 (3)	0.0224 (13)	
O40	0.0839 (3)	0.5720 (7)	0.0860 (2)	0.0245 (10)	
O41	-0.0132 (3)	0.7500	0.0250 (3)	0.0314 (17)	
O42	0.5914 (2)	0.4292 (7)	0.6880 (2)	0.0218 (9)	
O43	0.0344 (4)	0.7500	0.5042 (3)	0.0318 (18)	
O44	0.4968 (3)	0.2500	0.4484 (3)	0.0261 (15)	
O45	0.6720 (3)	0.7500	0.2198 (3)	0.0264 (15)	
O46	0.0413 (3)	0.5693 (8)	0.4106 (2)	0.0307 (11)	
O47	0.7247 (4)	0.2500	0.0813 (3)	0.0238 (14)	
O48	0.5545 (5)	0.2500	0.3398 (4)	0.057 (3)	
O49	0.5817 (3)	0.5708 (10)	0.1468 (3)	0.0450 (15)	
Li01	0.01988 (14)	0.2500	0.42654 (12)	0.0036 (8)	0.859 (2)
Cd20	0.01988 (14)	0.2500	0.42654 (12)	0.0036 (8)	0.141 (2)
Li02	0.1768 (11)	0.2500	0.2670 (9)	0.060 (8)	

 Tableau IV.3 : Principales distances interatomiques (Å) dans  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667}$ .

		BVS			BVS			BVS
M1-O39	2.221 (6)	0,400	M2-O4 <sup>iv</sup>	2.152 (8)	0,475	M3-O15	2.244 (4)	0,385
M1-O27 <sup>i</sup>	2.318 (4)	0,308	M2-O17 <sup>v</sup>	2.234 (6)	0,381	M3-O46	2.248 (5)	0,381
M1-O27 <sup>ii</sup>	2.318 (4)	0,308	M2-O29 <sup>vi</sup>	2.300 (4)	0,318	M3-O11	2.302 (4)	0,329
M1-F7	2.324 (5)	0,232	M2-O29 <sup>iv</sup>	2.300 (4)	0,318	M3-O21	2.311 (4)	0,321
M1-F6	2.363 (5)	0,209	M2-F3	2.302 (4)	0,242	M3-O1	2.319 (5)	0,314
M1-O49 <sup>iii</sup>	2.617 (7)	0,137	M2-F4	2.397 (5)	0,187	M3-F9 <sup>vii</sup>	2.328 (3)	0,236
M1-O49	2.617 (7)	0,137						
		1,734			1,924			1,968
M4-O20	2.264 (6)	0,342	M5-O16	2.242 (4)	0,380	M6-O18	2.253 (4)	0,371
M4-O47 <sup>i</sup>	2.272 (7)	0,335	M5-O40	2.256 (5)	0,366	M6-O42 <sup>ix</sup>	2.269 (5)	0,356
M4-F8	2.283 (5)	0,246	M5-O36	2.297 (4)	0,328	M6-O37	2.286 (4)	0,340
M4-O26	2.339 (4)	0,279	M5-O3	2.305 (5)	0,321	M6-O2	2.303 (4)	0,324
M4-O26 <sup>iii</sup>	2.339 (4)	0,279	M5-F8	2.338 (3)	0,225	M6-O8	2.341 (4)	0,293
M4-F7	2.427 (5)	0,167	M5-O35	2.344 (4)	0,289	M6-F2	2.348 (3)	0,221
		1,651			1,911			1,908
M7-O34	2.182 (6)	0,408	M8-O19	2.295 (4)	0,309	M9-O41 <sup>v</sup>	2.066 (7)	0,573
M7-O24 <sup>vii</sup>	2.240 (6)	0,349	M8-F5	2.340 (3)	0,207	M9-O36	2.148 (7)	0,459
M7-F9	2.274 (5)	0,238	M8-O24 <sup>viii</sup>	2.369 (4)	0,253	M9-O32	2.183 (6)	0,418
M7-O23 <sup>vii</sup>	2.349 (5)	0,260	M8-O7	2.389 (4)	0,240	M9-O40 <sup>viii</sup>	2.319 (5)	0,289
M7-O23 <sup>x</sup>	2.349 (5)	0,260	M8-O43	2.439 (5)	0,209	M9-O40	2.319 (5)	0,289
M7-F3 <sup>vii</sup>	2.450 (5)	0,148	M8-O31 <sup>vii</sup>	2.453 (5)	0,202			
		1,666			1,422			2,031
M10-O48	2.102 (9)	0,510	M11-O28	2.267 (4)	0,330	M12-O6 <sup>ix</sup>	2.223 (7)	0,357
M10-O37	2.174 (6)	0,420	M11-O30	2.317 (4)	0,288	M12-O23 <sup>vii</sup>	2.286 (4)	0,301
M10-O25	2.188 (6)	0,404	M11-O22	2.336 (4)	0,274	M12-O45 <sup>ix</sup>	2.338 (4)	0,261
M10-O42 <sup>xi</sup>	2.312 (5)	0,289	M11-F1	2.375 (3)	0,185	M12-F3 <sup>vii</sup>	2.361 (3)	0,182
M10-O42 <sup>ix</sup>	2.312 (5)	0,289	M11-O44 <sup>ix</sup>	2.443 (5)	0,205	M12-O38 <sup>ix</sup>	2.367 (4)	0,242
			M11-O48 <sup>ix</sup>	2.457 (7)	0,197	M12-O34	2.460 (5)	0,188
		1,914			1,481			1,533
M13-O10	2.183 (7)	0,439	M14-F2	2.261 (5)	0,231	M15-O5	2.097 (7)	0,514
M13-O33 <sup>i</sup>	2.188 (6)	0,434	M14-O44 <sup>ix</sup>	2.284 (7)	0,295	M15-O45 <sup>ix</sup>	2.102 (7)	0,507
M13-O38	2.236 (7)	0,381	M14-O22 <sup>ix</sup>	2.295 (6)	0,286	M15-O30	2.123 (8)	0,479
M13-O49	2.335 (7)	0,291	M14-O28	2.324 (5)	0,264	M15-O6 <sup>xi</sup>	2.324 (7)	0,278
M13-O49 <sup>viii</sup>	2.335 (7)	0,291	M14-O28 <sup>iii</sup>	2.324 (5)	0,264	M15-O6 <sup>ix</sup>	2.324 (7)	0,278
			M14-F1	2.470 (5)	0,131	M15-O34	2.615 (6)	0,126
		1,838			1,475			2,183
M16-F6	2.318 (4)	0,188	M17-O31 <sup>vii</sup>	2.243 (6)	0,324	M18-F4	2.337 (3)	0,218
M16-O25	2.344 (5)	0,241	M17-F1	2.255 (5)	0,231	M18-O20 <sup>v</sup>	2.384 (4)	0,252

M16-O49	2.392 (7)	0,212	M17-O19 <sup>iii</sup>	2.375 (4)	0,227	M18-O32	2.388 (4)	0,249
M16-O10	2.402 (5)	0,206	M17-O19	2.375 (4)	0,227	M18-O29 <sup>iv</sup>	2.430 (5)	0,222
M16-O5 <sup>ix</sup>	2.490 (5)	0,162	M17-F5	2.572 (6)	0,098	M18-O17 <sup>v</sup>	2.493 (5)	0,187
M16-O27 <sup>i</sup>	2.610 (5)	0,117				M18-O41	2.514 (5)	0,177
		1,129			1,109			1,308
M19-O26	2.355 (4)	0,240	Na20-O15	2.125 (6)	0,415	Na21-F4	2.178 (6)	0,258
M19-F7	2.373 (4)	0,168	Na20-O23	2.169 (6)	0,368	Na21-O3	2.253 (8)	0,293
M19-O39 <sup>i</sup>	2.383 (4)	0,223	Na20-F3	2.195 (5)	0,246	Na21-O15 <sup>iii</sup>	2.429 (4)	0,182
M19-O33	2.394 (4)	0,216	Na20-O29 <sup>iv</sup>	2.213 (6)	0,327	Na21-O15	2.429 (4)	0,182
M19-O4 <sup>i</sup>	2.478 (6)	0,172	Na20-F4	2.248 (5)	0,213	Na21-O40 <sup>iii</sup>	2.715 (6)	0,084
M19-O47 <sup>i</sup>	2.493 (5)	0,165	Na20-F9 <sup>vii</sup>	2.409 (6)	0,138	Na21-O40	2.715 (6)	0,084
M19-O49 <sup>i</sup>	2.879 (7)	0,058				Na21-F9 <sup>vii</sup>	2.747 (6)	0,055
		1,247			1,710			1,141
Na22-F5	2.079 (7)	0,337	Na23-O16	2.115 (5)	0,426	Na24-O19	2.118 (5)	0,423
Na22-O1	2.172 (10)	0,365	Na23-O27 <sup>i</sup>	2.127 (5)	0,413	Na24-O18	2.122 (5)	0,418
Na22-O18	2.390 (4)	0,202	Na23-O26	2.170 (6)	0,367	Na24-O28	2.175 (6)	0,362
Na22-O18 <sup>iii</sup>	2.391 (5)	0,202	Na23-F7	2.202 (5)	0,241	Na24-F1	2.254 (5)	0,210
Na22-F2	2.663 (7)	0,069	Na23-F6	2.330 (5)	0,171	Na24-F5	2.282 (5)	0,194
Na22-O46 <sup>iii</sup>	2.781 (7)	0,070	Na23-F8	2.412 (5)	0,137	Na24-F2	2.357 (5)	0,159
Na22-O46	2.781 (7)	0,070						
		1,319			1,758			1,769
Na25-F6	2.204 (6)	0,240	Li01-O43 <sup>vii</sup>	1.973 (7)	0,335	Li02-O8	2.19 (2)	0,141
Na25-O2	2.288 (8)	0,267	Li01-O46 <sup>viii</sup>	2.285 (5)	0,144	Li02-O21	2.14 (2)	0,161
Na25-O16 <sup>iii</sup>	2.412 (4)	0,191	Li01-O46	2.285 (5)	0,144	Li02-O35	2.15 (2)	0,157
Na25-O16	2.412 (4)	0,191	Li01-O43	1.974 (7)	0,334	Li02-F10	1.783 (17)	0,318
Na25-O42 <sup>xiii</sup>	2.738 (6)	0,079	Li01-O7	2.097 (7)	0,239	Li02-F10 <sup>vi</sup>	1.783 (17)	0,318
Na25-O42 <sup>ix</sup>	2.738 (6)	0,079						
Na25-F8	2.752 (6)	0,054						
		1,103			1,197			1,098
P1-O45	1.530 (7)	1,221	P2-O44	1.533 (7)	1,211	P3-O41	1.527 (7)	1,231
P1-O4	1.545 (8)	1,172	P2-O28	1.534 (5)	1,208	P3-O40	1.533 (5)	1,211
P1-O49 <sup>iii</sup>	1.551 (6)	1,154	P2-O28 <sup>viii</sup>	1.534 (5)	1,208	P3-O40 <sup>iii</sup>	1.533 (5)	1,211
P1-O49	1.551 (6)	1,154	P2-O37	1.546 (6)	1,169	P3-O20	1.543 (6)	1,179
		4,702			4,797			4,833
P4-O23 <sup>viii</sup>	1.532 (4)	1,214	P5-O46	1.525 (5)	1,238	P6-O15 <sup>viii</sup>	1.532 (4)	1,214
P4-O23	1.532 (4)	1,214	P5-O46 <sup>iii</sup>	1.525 (5)	1,238	P6-O15	1.532 (4)	1,214
P4-O31	1.532 (6)	1,214	P5-O43	1.532 (7)	1,214	P6-O32	1.534 (6)	1,208
P4-O11	1.548 (6)	1,163	P5-O24	1.543 (6)	1,179	P6-O35	1.535 (7)	1,205
		4,807			4,870			4,842
P7-O48	1.502 (9)	1,317	P8-O19 <sup>viii</sup>	1.526 (4)	1,234	P9-O25	1.533 (7)	1,211
P7-O10	1.525 (7)	1,238	P8-O19	1.527 (4)	1,231	P9-O16 <sup>viii</sup>	1.542 (4)	1,182
P7-O6	1.539 (7)	1,192	P8-O34	1.538 (7)	1,195	P9-O16	1.542 (4)	1,182
P7-O6v <sup>iii</sup>	1.539 (7)	1,192	P8-O30	1.550 (6)	1,157	P9-O8	1.551 (7)	1,154
		4,939			4,818			4,730
P10-O29 <sup>viii</sup>	1.530 (4)	1,221	P11-O26 <sup>viii</sup>	1.532 (4)	1,214	P12-O18	1.541 (4)	1,185
P10-O29	1.530 (4)	1,221	P11-O26	1.532 (4)	1,214	P12-O18 <sup>viii</sup>	1.541 (4)	1,185
P10-O47	1.535 (7)	1,205	P11-O17	1.536 (6)	1,201	P12-O7	1.542 (7)	1,182
P10-O38	1.556 (6)	1,138	P11-O36	1.552 (6)	1,150	P12-O21	1.556 (7)	1,138
		4,786			4,782			4,692
P13-O27 <sup>iii</sup>	1.530 (4)	1,221	P14-O42 <sup>viii</sup>	1.526 (5)	1,234	P15-O2	1.474 (7)	1,420
P13-O27	1.530 (4)	1,221	P14-O42	1.526 (5)	1,234	P15-O1	1.480 (8)	1,398
P13-O33	1.547 (6)	1,166	P14-O5	1.535 (7)	1,205	P15-O3	1.486 (8)	1,375
P13-O39	1.555 (6)	1,141	P14-O22	1.548 (6)	1,163	P15-F10 <sup>iii</sup>	1.683 (17)	0,322
		4,750			4,837	P15-F10	1.683 (17)	0,322
								4,840

Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x+1, y+1/2, -z$ ; (iii)  $x, -y+3/2, z$ ; (iv)  $x-1, y, z$ ; (v)  $-x, -y+1, -z$ ; (vi)  $x-1, -y+3/2, z$ ; (vii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (viii)  $x, -y+1/2, z$ ; (ix)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (x)  $-x, y-1/2, -z+1$ ; (xi)  $-x+1, y-1/2, -z+1$ ; (xii)  $-x+1, y-1/2, -z$ ; (xiii)  $-x+1, y+1/2, -z+1$ ; (xiv)  $x+1, y, z$ ; (xv)  $-x, y+1/2, -z$ ; (xvi)  $-x, y+1/2, -z+1$ ; (xvii)  $x+1, -y+1/2, z$ ; (xviii)  $-x, y-1/2, -z$ .

### V.1.4 Description de la structure et discussion

Dans cette structure tous les atomes de cadmium occupent, en distribution statistique avec les atomes de sodium, des sites de coordinences variant de 5 à 7, très distordus. La figure IV-1 montre la répartition spatiale des polyèdres correspondants. Le tableau IV-4 rassemble les indices de distorsion de ces polyèdres de coordination déterminés à l'aide du programme VESTA [6]. Les distances M-O ( $M = \text{Na}/\text{Cd}$ ) se répartissent entre les valeurs extrêmes M-O = 2,065 Å pour M(9) et M-O 2,616 pour M(1). La distance 2,065 paraît extrêmement courte.

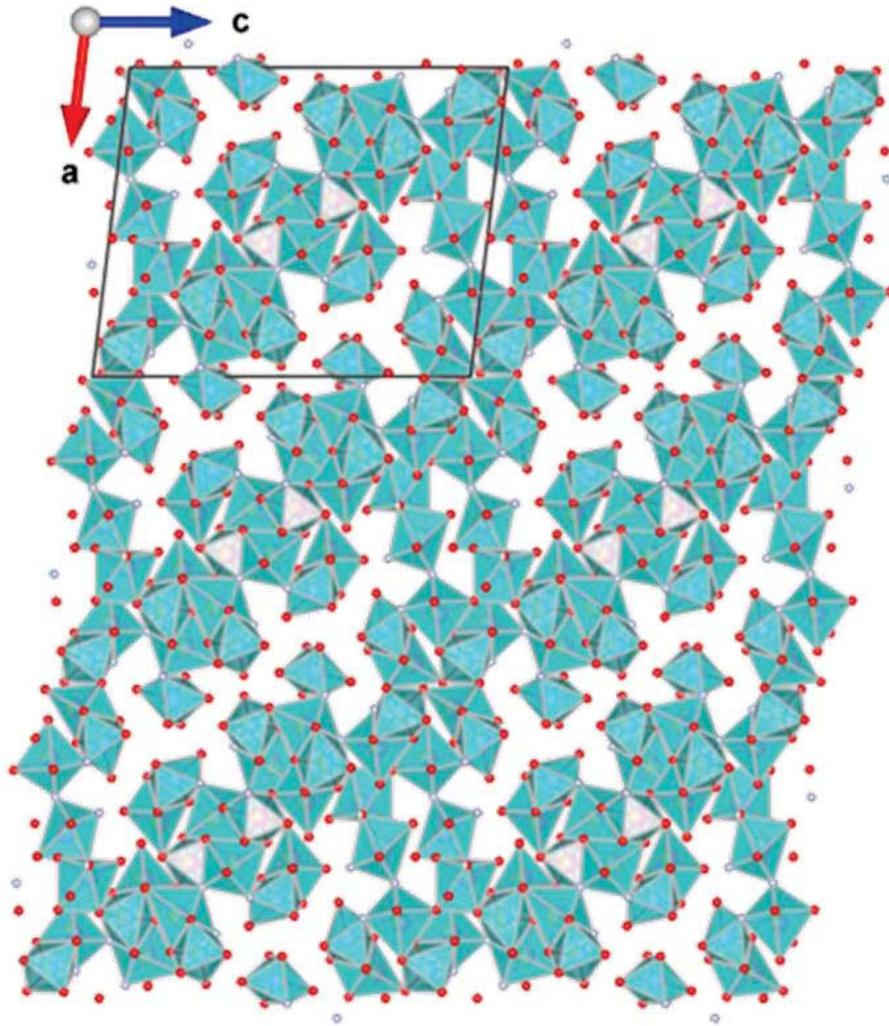


Figure IV-1 : Répartition spatiale des polyèdres de coordination des atomes de cadmium.

Des valeurs de l'ordre de 1,94 Å ont été observées par H. Ben Yahia [7] pour des distances Cd-O lors de l'étude des composés  $\text{LiCdVO}_4$  et  $\text{Li}_{7/9}\text{Cd}_{7/9}\square_{1/9}\text{CdVO}_4$ . Ces distances très courtes ont été corrélées à l'instabilité de la structure pouvant déboucher sur une structure modulée. En fait dans  $\text{LiCdVO}_4$  le cadmium se trouve en distribution statistique avec le lithium sur un site de coordinence 4.

Tableau IV-4 : Indices de distorsion des polyèdres M (M = Na/Cd)

M	Indice de distorsion	Coordinnence	V de polyèdre ( $\text{\AA}^3$ )
M1	0.05073	6.00	20.42
M2	0.02858	5.6540	14.77
M3	0.05540	6.1074	18.53
M4	0.02121	5.8683	15.39
M5	0.04663	6.2193	18.47
M6	0.05499	6.1107	18.70
M7	0.03420	5.5714	15.15
M8	0.02023	5.8738	16.68
M9	0.07829	4.5643	14.10
M10	0.07394	4.6532	14.44
M11	0.02496	5.7924	16.33
M12	0.02499	5.7259	15.46
M13	0.05746	5.00	14.90
M14	0.02151	5.8213	15.59
M15	0.07309	4.6707	13.97
M16	0.03460	5.6224	17.45
M17	0.08201	4.9560	21.96
M18	0.02388	5.8172	17.80
M19	0.04680	6.1888	22.88

Dans notre cas la distance de 2,065 Å apparaît dans un polyèdre de coordinnence 5. On constate d'après le tableau de R.D. Shannon [8] que le rayon ionique du sodium ne varie que très peu entre les coordinnences 4 à 6 alors que celui du cadmium est beaucoup plus sensible. Dans ces conditions on peut admettre que la distance de 2,065 Å est imposée par le cadmium dans un site où le cadmium est majoritaire. On peut donc s'attendre à une faible stabilité de cette structure et à l'apparition d'une modulation comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe IV.3. Si pour l'ensemble des sites de cadmium, celui-ci est toujours mixé avec le sodium, il apparaît par contre des sites de sodium pur, au nombre de 6. Ces atomes de sodium se situent dans des sites de coordinnence 6 ou 7 avec des distances extrêmes de 2,076 et 2,77 Å observées au sein du polyèdre de coordination de l'atome Na(22). L'environnement de ces atomes de sodium est constitué d'atomes d'oxygène et d'atomes de fluor. Les trois sites de coordinnence 6 Na(20), Na(23) et Na(24) sont environnés de 3 oxygènes et de 3 fluor, les autres sites de coordinnence 7, Na(21), Na(22) et Na(25) sont entourés de cinq atomes d'oxygène et deux atomes de fluor. La figure IV-2 montre la répartition spatiale des polyèdres de coordination des sites de sodium pur (Na(20) à Na(25)) auxquels on peut adjoindre les polyèdres de coordination des sites mixtes (Na/Cd)16 et (Na/Cd)19, ces deux sites étant très fortement majoritaires en sodium.

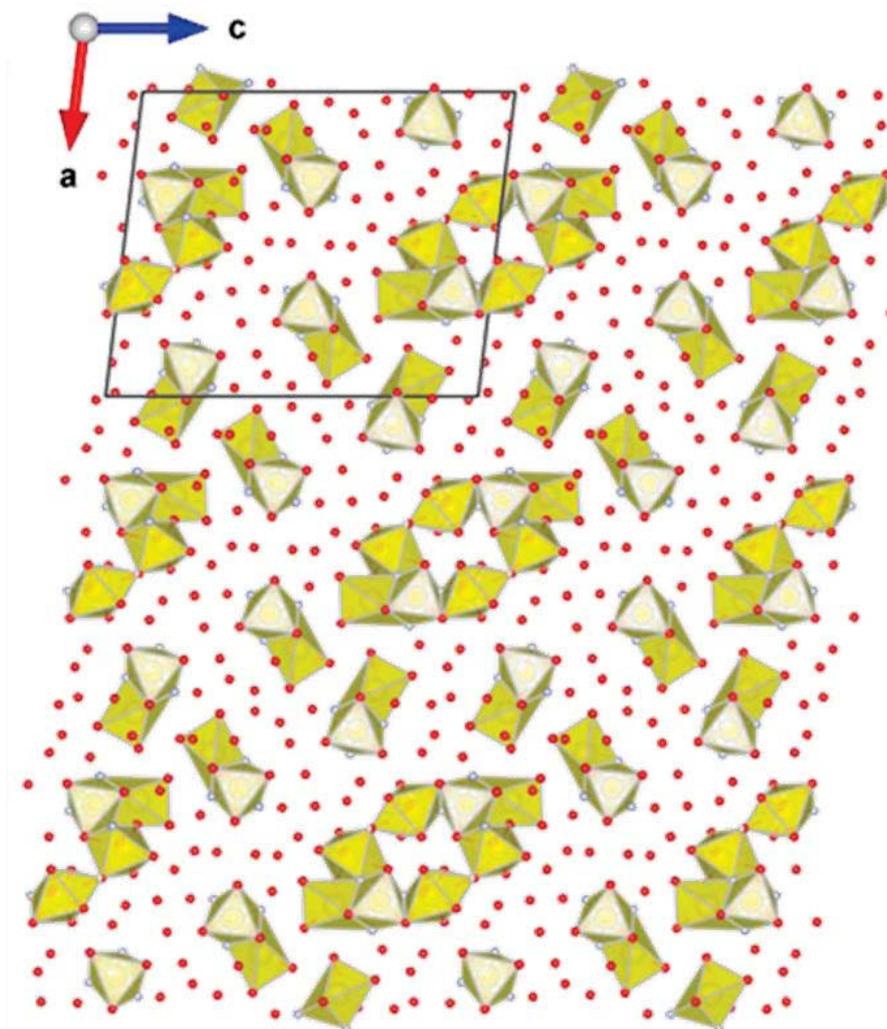


Figure IV-2 : Répartition spatiale des polyèdres de coordination des atomes de sodium.

Nous pouvons constater que les polyèdres Na(16), (Na(23) et Na(25) s'associent en pentamères par mise en commun de faces triangulaires impliquant d'une part les atomes F(6), F(7) et F(8) (entre deux polyèdres Na(23)) et d'autre part les atomes F(6), F(8) et O(16) (entre un polyèdre Na(23) et un polyèdre Na(25)) ainsi qu'une arête O(10)-O(25) (entre deux polyèdres Na(16)). Ces pentamères sont reliés entre eux par des polyèdres Na(19) formant ainsi un cycle à six atomes de sodium autour d'un centre de symétrie (Fig. IV-3). Les polyèdres Na(19) partagent d'un côté une arête F(7)-O(26) avec un polyèdre Na(23) et un sommet oxygéné O(49) avec un polyèdre Na(16) à l'opposé. Par ailleurs un polyèdre Na(21) et deux polyèdres Na(20) s'associent en trimère, de même que deux polyèdres Na(24) et un polyèdre Na(22). Ces deux trimères sont assez semblables dans leurs géométries et sont isolés l'un de l'autre.

Les 15 atomes de P cristallographiquement indépendants se scindent en deux groupes, le premier englobant tous les phosphores de 1 à 14, le deuxième étant constitué uniquement

de l'atome P(15). Tous les atomes de phosphore se situent dans les miroirs de la structure en  $y = \frac{1}{4}$  ou  $y = \frac{3}{4}$ . Il en résulte que deux couches adjacentes de phosphore sont image l'une de l'autre par un centre d'inversion.

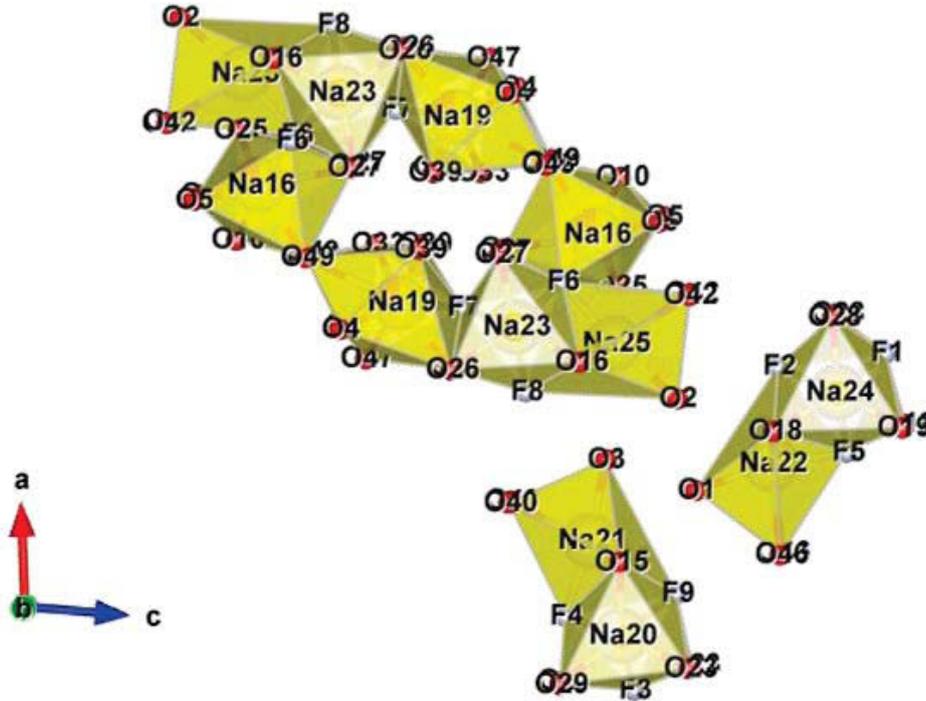


Figure IV-3 : Enchaînement de Na formant d'une part un cycle à 8 atomes de Na et d'autre part deux trimères.

La répartition spatiale des atomes de P dans la couche est illustrée par la figure IV-4. Tous les atomes de phosphore du premier groupe (P(1) à P(14)) sont en coordination 4 tétraédrique avec des distances P-O qui se situent dans l'intervalle 1,502-1,556 Å. Ces groupements  $\text{PO}_4$  sont isolés les uns des autres et assez réguliers dans leurs géométrie, ce qui corrobore que les distances P-O qui les caractérisent soient en très bon accord avec celles rencontrées traditionnellement dans le groupement  $\text{PO}_4$  des orthophosphates. Le rôle et l'environnement du P(15) sont très surprenants dans la mesure où celui-ci se trouve au centre d'une bipyramide à base triangulaire impliquant les atomes O(1), O(2) et O(3) dans le plan équatorial et les atomes F(10) dans les positions axiales. A notre connaissance le seul environnement de phosphore sous forme de bipyramide à base triangulaire est celui qui a été observé dans la structure du pentafluorure de phosphore. Dans ce composé les liaisons P-F équatoriales ont une longueur de 1,58 Å. Cette différence s'explique par le fait que les atomes de fluor équatoriaux sont liés au phosphore chacun par une liaison covalente tandis que les deux atomes de fluor axiaux sont liés au phosphore par une liaison à trois centres et quatre électrons. Cette différence est aussi visible par diffractométrie de rayons X en phase solide

mais n'apparaît pas en RMN du  $^{19}\text{F}$  en raison de la pseudorotation de Berry [9] au cours de laquelle les atomes axiaux et équatoriaux échangent leurs positions à une fréquence supérieure à la résolution temporelle de la RMN qui est de l'ordre de la milliseconde.

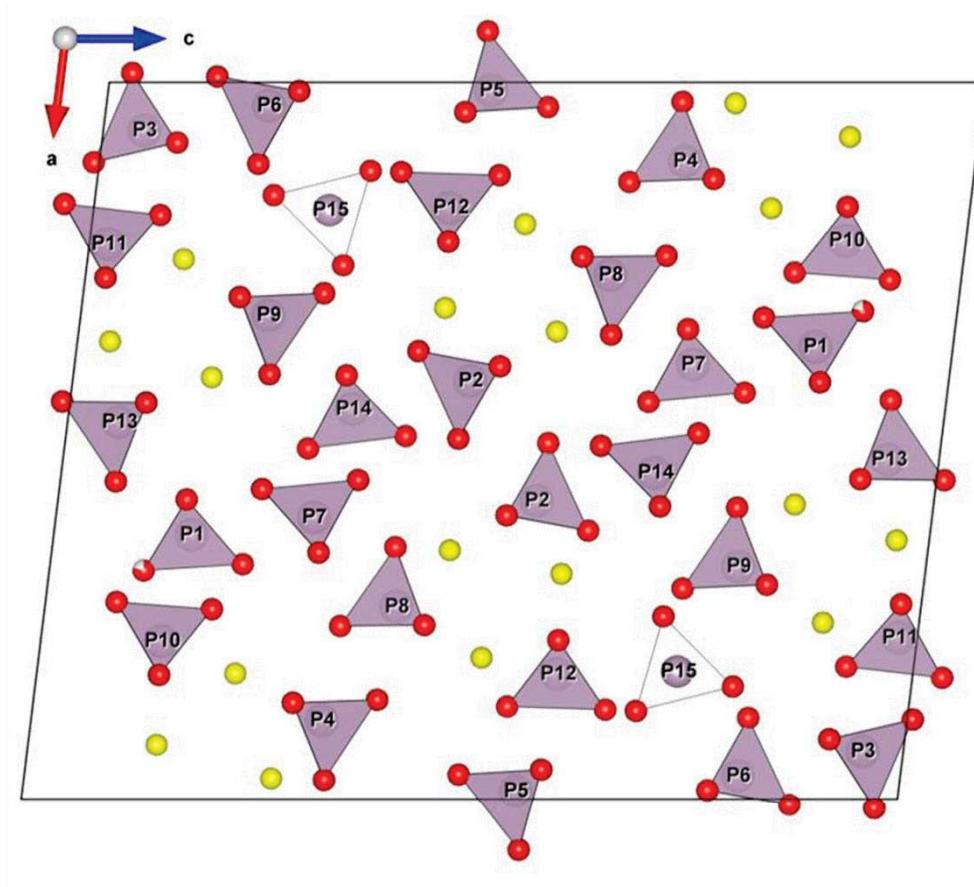


Figure IV-4 : Répartition spatiale des atomes de P dans la couche située en  $y = \frac{1}{4}$ .

Nous avons donc décidé de tester la nature des atomes constituant l'environnement de cet atome de P(15) dans l'éventualité qu'il s'agisse d'une entité  $\text{PF}_5$ . Nous remarquons au passage que les trois longueurs de liaison axiales sont proches les unes des autres (1,476, 1,478, 1,493 Å) et courtes par rapport à la distance de 1,53 Å dans la molécule  $\text{PF}_5$  isolée tandis que les deux liaisons axiales sont substantiellement plus longues (1,656 Å) que leurs homologues à 1,58 Å. Il s'agirait alors d'une élongation assez prononcée de l'entité  $\text{PF}_5$  selon le pseudo axe ternaire et d'une compression dans le plan équatorial liées à la contrainte imposée par l'architecture tridimensionnelle très compacte de la structure. La figure IV-5 qui représente la structure d'ensemble, projetée suivant l'axe  $b$ , montre en effet l'existence de deux types de tunnels parallèles à  $b$  et désignés  $T_1$  et  $T_2$ . Les atomes P(15) occupent le tunnel  $T_1$  en alternance avec des bipyramides triangulaires entourant l'atome Li02 comme le montre la figure IV-6 (a). Les tunnels  $T_2$  accommodent les atomes de Li01 également en coordination bipyramidale triangulaire en alternance avec des tétraèdres  $\text{P}(5)\text{O}_4$  (Figure IV-6 (b)).

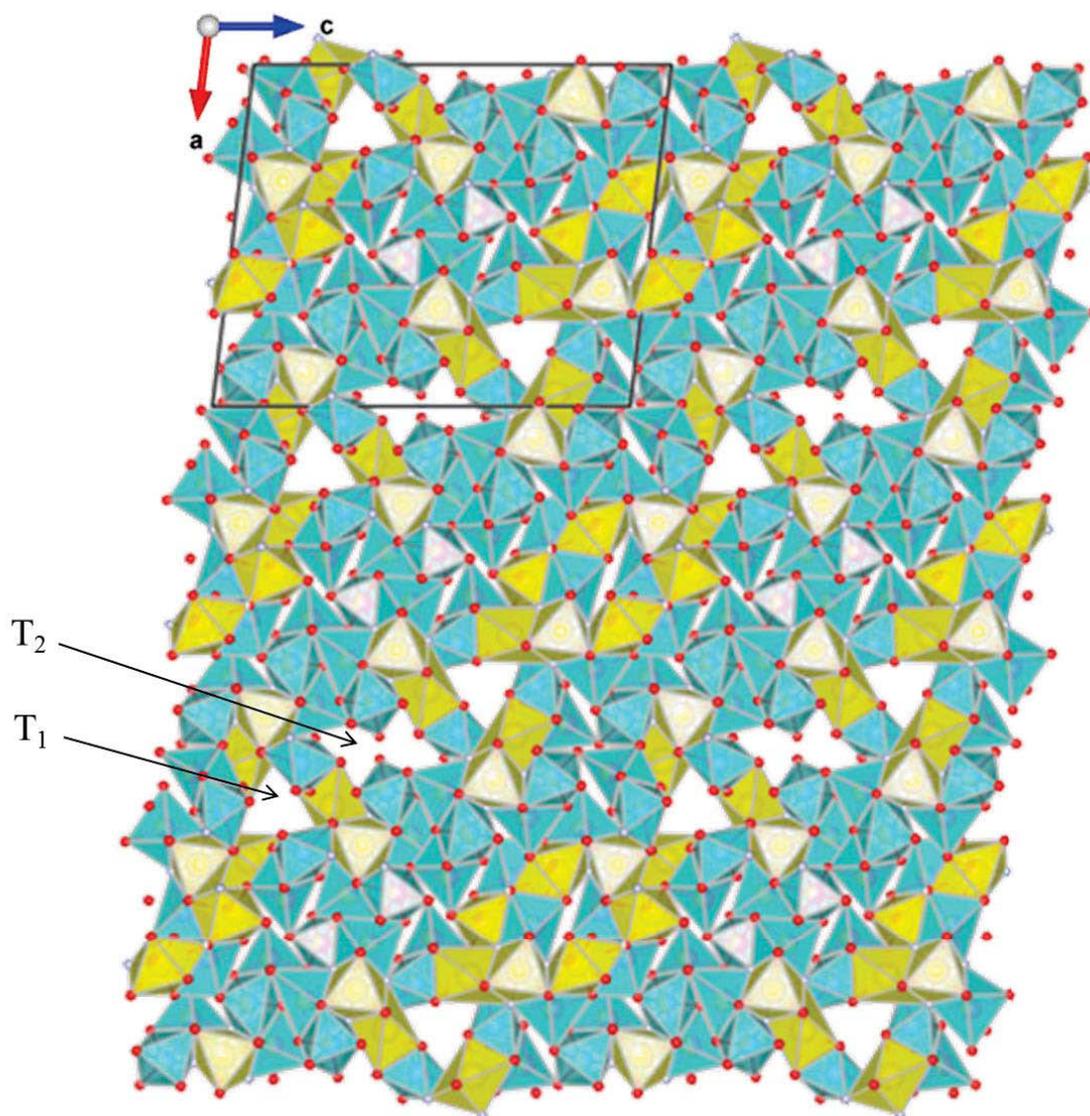


Figure IV-5 : Vue d'ensemble de la structure projetée suivant *b*.

Les contraintes spatiales liées à la localisation de l'atome P(15) dans les tunnels triangulaires montrent que les distances de celui-ci aux anions situés dans le plan équatorial ne peuvent pas évoluer de manière significative tandis que les distances axiales seraient à priori plus sujettes à variation. C'est ce que l'on observe lorsque l'on remplace les atomes d'oxygène O(1), O(2) et O(3) par des atomes de fluor. Le tableau IV-5 donne un aperçu des variations des longueurs de liaison observées lors de la substitution O/F. La substitution des atomes d'oxygène par des atomes de fluor entraîne des variations très sensibles des liaisons axiales et se solde par un affinement de moins bonne qualité de la structure à l'issue duquel les trois atomes de fluor apparaissent NPD. Le facteur de reliabilité réaugmente aussi et le deuxième terme du schéma de pondération s'accroît fortement.

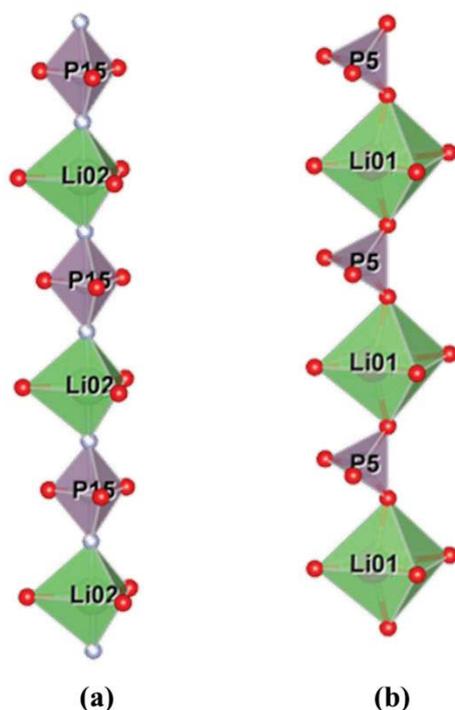
Figure IV-6 : Représentation schématique des entités occupant les tunnels  $T_1$  (a) et  $T_2$  (b).

Tableau IV-5 : Aperçu des variations de longueur observées lors de la substitution O/F.

P(15)-O1	1,4763		P(15)-F1	1,4763
P(15)-O2	1,4784		P(15)-F2	1,4784
P(15)-O3	1,4932		P(15)-F3	1,4932
P(15)-F10	1,6560		P(15)-F10	1,6560

Il semble donc acquis que les trois sites anioniques situés dans le plan équatorial soient bien des sites oxygénés, ce que corroborent parfaitement les calculs de valence électrostatique qui montrent des charges formelles voisines de 2 sur ces positions. Les contraintes stériques de la charpente sodo-cadmiée de la structure se manifestent encore au niveau de l'ellipsoïde de déplacement thermique du P(15). Comme le montre la figure IV-7 cet ellipsoïde présente une forte amplitude dans la direction perpendiculaire au plan équatorial et par voie de conséquence selon la direction de liaison avec les fluors apicaux. Pour tenter d'interpréter cette forte amplitude nous avons essayé d'éclater le site 2e de l'atome P(15) situé dans le miroir pour lui permettre de se rapprocher de l'atome F(10) et d'engendrer un environnement tétraédrique plus traditionnel pour un atome de phosphore.

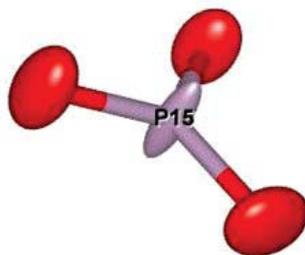


Figure IV-7 : Ellipsoïde de déplacement thermique du P(15) représenté avec une probabilité de 30%.

L'éloignement de l'atome P(15) de sa position n'a toutefois pas permis d'obtenir une géométrie tétraédrique satisfaisante, même déformée pour considérer la bipyramide initiale comme résultant de deux tétraèdres image l'un de l'autre et accolés par une face triangulaire.

Une autre hypothèse consiste à imaginer deux tétraèdres imbriqués qui échangent leurs positions comme l'on décrit M. Quarton et W. Freundlich [10] lors de l'étude du polymorphisme de  $\text{NaPbPO}_4$  associé à une transformation rotationnelle mais celle-ci n'a pu être confirmée par les affinements structuraux.

En conclusion, le rôle de cet atome P(15) dans la structure et la nature de l'entité à laquelle il appartient sont inédits et surprenants. Des investigations supplémentaires et notamment une étude sur monocristal au synchrotron, sont en cours pour vérifier cette singularité.

La cristallographie des phosphates de cadmium et de sodium est encore assez peu développée. Toutefois il existe quelques exemples de structures où le cadmium se trouve en distribution statistique avec le sodium sur certains sites cristallographiques [11-13]. La structure de ce fluorophosphate apporte un nouvel exemple de répartition statistique des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  où dix-neuf sites cristallographiques sont occupés statistiquement par les ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  dans des proportions assez variables d'un site à l'autre. Une répartition statistique est aussi présente dans les phosphates de sodium et de calcium [14-17]. Nos récents résultats tendent à montrer que cette distribution statistique est assez courante avec le cadmium. La poursuite de cette thématique devrait nous permettre d'analyser, voire de confirmer cette propension de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  à se mixer avec le sodium dans les composés phosphatés ou fluorophosphatés.

## V.2. Etude optique du composé $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667}$ : $\text{Eu}^{3+}$

Comme nous l'avons vu au paragraphe II.3, un recuit à  $700^\circ\text{C}$  de la forme  $\alpha\text{-NaCdPO}_4$  stabilisée en présence de LiF, conduit à l'apparition de la phase  $\text{Li}_4\text{Na}_4\text{Cd}_3\text{P}_3\text{O}_{117}\text{F}_{20}$ , dont nous avons établi la structure cristalline. Afin de suivre cette évolution structurale par le biais de l'apport de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  comme sonde ponctuelle, nous avons recuit à cette température de  $700^\circ\text{C}$ , et en tube métallique scellé, la phase olivine lithiée  $\alpha\text{-Na}_{1,05}\text{Cd}_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{PO}_4$  (LiF) dont nous avons présenté une brève étude optique au paragraphe III.2.3.4.

Le diffractogramme de rayons X de la phase obtenue au cours de cette synthèse est reporté sur la figure V.8. Nous constatons bien la présence de la phase  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667}$  destinée à incorporer les ions actifs  $\text{Eu}^{3+}$  avec un peu de LiF résiduel.

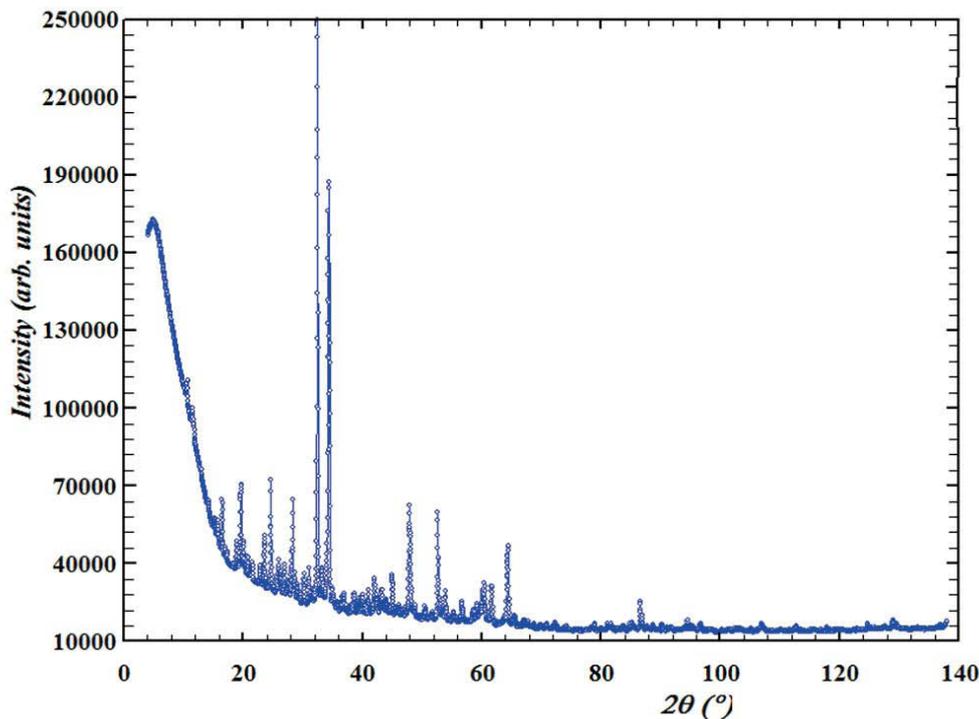


Figure V.8 : Diffractogramme X de la phase  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667}$  élaborée à  $700^\circ\text{C}$  et dopée par 5%  $\text{Eu}^{3+}$ .

Le spectre d'émission de la fluorescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la phase dopée  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667}$  : 5%  $\text{Eu}^{3+}$  enregistré à 300 K dans le domaine 570-720 nm sous excitation dans le niveau  $^5\text{L}_6$  à 395 nm est présenté à la figure V.9. La qualité de cet

enregistrement ne permet pas de décrire avec précision l'évolution des profils spectraux des émissions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  par rapport à ceux de la forme  $\alpha\text{-NaCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ . Cependant nous pouvons noter certaine évolution du profil de la transition d'émission  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . De même, le rapport d'intensité des transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , qui est le reflet du taux d'asymétrie du site occupé par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , passe d'une valeur de 2,5 environ pour  $\alpha\text{-Na}_{1,05}\text{Cd}_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{PO}_4$  (LiF) à une valeur de 3,1 environ pour la phase  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667} : 5\% \text{Eu}^{3+}$ . Ceci signifie que les sites dans lesquels se trouve l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  sont de symétrie plus faible que dans la forme olivine  $\alpha\text{-NaCdPO}_4$  (LiF) :  $\text{Eu}^{3+}$ .

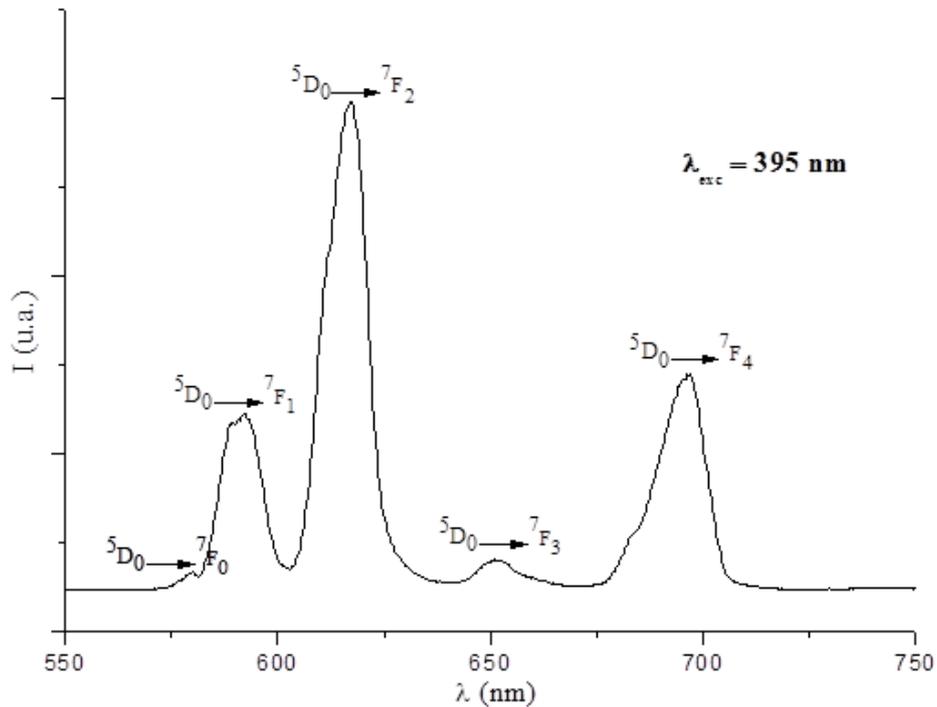


Figure V.9 : Spectre d'émission de la fluorescence  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0 - 4$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , enregistré à 300 K, dans la phase  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667} : 5\% \text{Eu}^{3+}$ .

Les extensions des émissions de fluorescence sous excitation dans le niveau  ${}^5\text{L}_6$  à 395 nm pour les domaines de transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1}$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  et  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  sont reportées sur les figures V.10, V.11 et V.12. Ces enregistrements permettent de constater certaines modifications d'allures spectrales par rapport aux spectres reportées aux figures III.25, III.26 et III.27 concernant la forme olivine  $\alpha\text{-NaCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  :

- D'après la figure V.10, l'allure de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  semble plus homogène, sa longueur d'onde est de 579,55 nm.

- Le massif  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  semble moins bien résolu mais contient toujours trois composantes principales situées à 588,29 ; 593, 21 et 594,91 nm. Les largeurs à mi-hauteur de ces bandes sont plus grandes que celles de la forme  $\alpha\text{-NaCdPO}_4$  dopée. Ces valeurs de longueurs d'onde sont très proches de celles observées pour la forme  $\alpha$  dopée. Nous pouvons également noter aussi l'apparition d'un épaulement vers 592 nm.

- Les composantes principales du massif  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (Fig. V.11) sont situées vers 611,45 nm et 619,69 nm. Un épaulement est perceptible vers 614,9 nm. L'allure spectrale est très différente de celle obtenue pour la forme  $\alpha$  (voir figure III.26). Nous constatons par contre la persistance d'une émission large dans le domaine 615-625 nm dont l'intensité supplante celle de la composante située vers 611,5 nm.

- La transition d'émission  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  est également moins bien résolue dans le cas de la phase  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667} : 5\% \text{Eu}^{3+}$ . Toutefois le positionnement spectral des bandes principales et de certains épaulements correspond aux mêmes longueurs d'onde que dans la forme olivine  $\alpha\text{-NaCdPO}_4 (\text{LiF}) : \text{Eu}^{3+}$ .

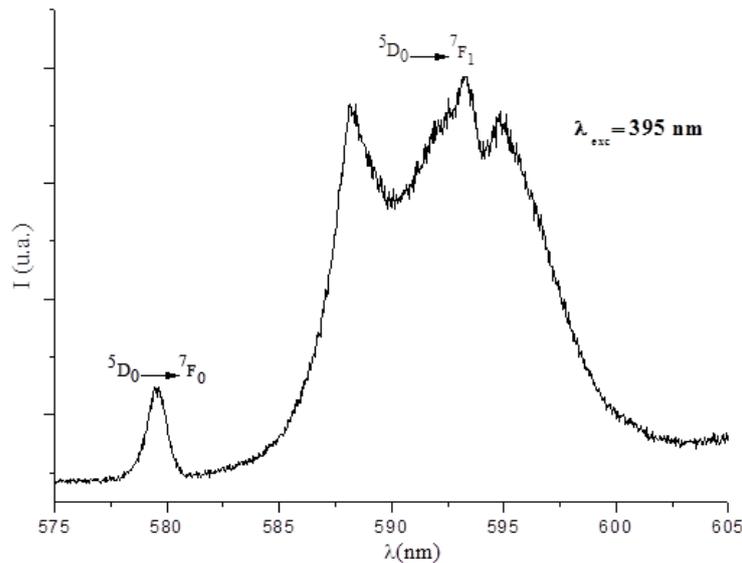


Figure V.10 : Spectre d'émission des fluorescences  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  et  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , enregistré à 300 K, dans  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667} : 5\% \text{Eu}^{3+}$ .

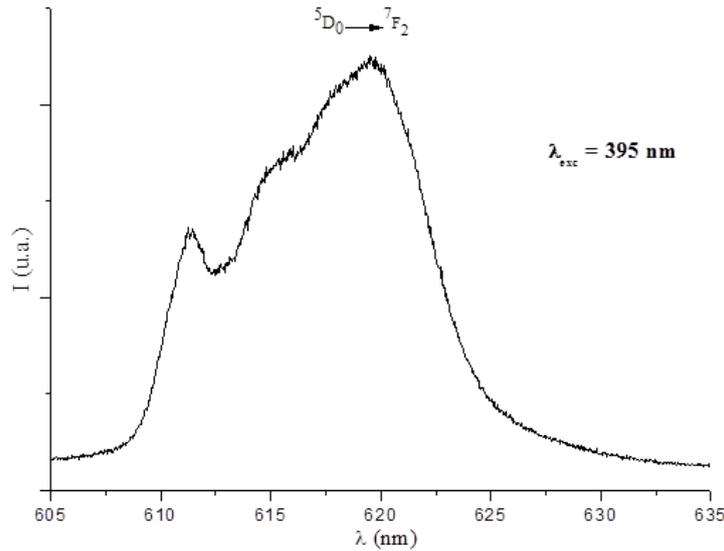


Figure V.11 : Spectre d'émission de la fluorescence  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , enregistré à 300 K, dans  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667} : 5\% \text{Eu}^{3+}$ .

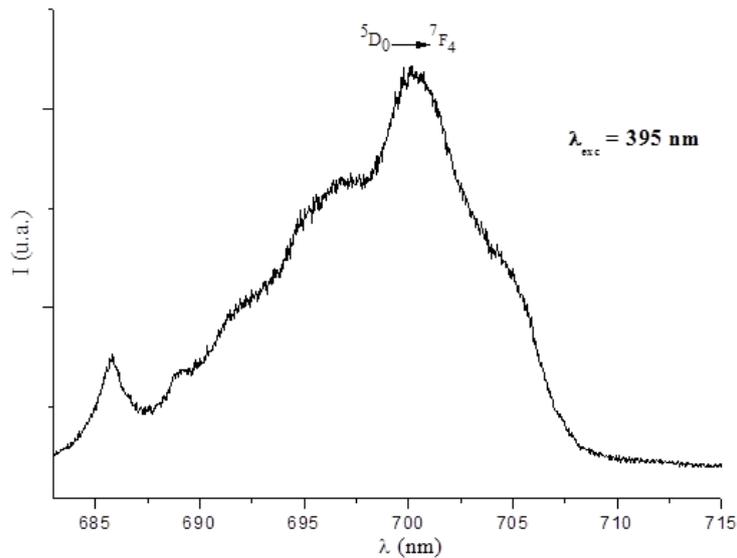


Figure V.12 : Spectre d'émission de la fluorescence  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , enregistré à 300 K, dans  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667} : 5\% \text{Eu}^{3+}$ .

Au vu de ces premiers résultats, il semble difficile de conclure quant aux différences spectrales par rapport à  $\alpha\text{-Na}_{1,05}\text{Cd}_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{PO}_4$ . Il semble toutefois que nous soyons en présence d'une filiation structurale étroite entre les deux composés, dans la mesure où les localisations et certaines allures spectrales varient très peu d'une phase à l'autre. L'élargissement global des transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2$  et  $4$ ) dans le cas de la

$\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667} : 5\% \text{Eu}^{3+}$  est probablement dû au fait que l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  intègre un grand nombre de sites cristallographiques, ce qui rejoint l'étude structurale décrite ci-dessus.

Lors de l'étude optique de  $\text{LiCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  nous avons émis un doute relatif à l'existence de la signature spectrale de l'orthophosphate  $\text{EuPO}_4$ . Indépendamment du fait que cet orthophosphate présente une transition dipolaire magnétique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  nettement plus intense que la transition dipolaire électrique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , ce qui tendrait à minimiser sa présence dans la synthèse de  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667} : 5\% \text{Eu}^{3+}$ , la composante principale de la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  apparaît vers 612,8 nm. Une telle raie est absente du spectre reporté en figure V.11. Cependant, la largeur spectrale est telle qu'il n'est pas possible de conclure avec certitude sur la présence ou l'absence de l'orthophosphate  $\text{EuPO}_4$ , celui-ci n'étant toutefois pas apparent sur le diffractogramme X.

### Références du chapitre IV

- [1] Bruker (2012). SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [2] Bruker (2012). SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [3] Bruker (2012). APEX II. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [4] N. E BRESE, M. O'KEEFFE, *Acta Crystallogr.*, B47 (1991) 192-197.
- [5] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, A64 (2008) 112-122.
- [6] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44** (2011) 1272-1276.
- [7] H. Ben Yahia, *thèse Université Bordeaux 1*, (2006).
- [8] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32 (1976) 751-767.
- [9] R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 933-938.
- [10] M. Quarton, W. Freundlich, *J. Solid State Chem.*, 56 (1985) 355-359.



# **Conclusion générale**



Ce travail avait pour but d'élargir la panoplie des matériaux fluorophosphatés en vue d'étudier leurs comportements en tant que matrices d'accueil potentielles pour exploiter les propriétés optiques de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , voire en tant que matériaux d'électrodes tout en apportant une contribution à la cristallographie du cadmium en milieu phosphoré.

L'exploration du système  $\text{NaF} - \text{CdO} - \text{NaPO}_3$  a permis de mettre en évidence le fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  qui vient compléter l'une des familles les plus riches en représentants, celle des fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4\text{F}$  en apportant sa touche d'originalité. La discussion cristallographique consécutive à sa caractérisation structurale par diffraction X sur poudre a en effet permis de souligner les analogies structurales avec le fluorosilicate  $\text{Ca}_2\text{NaSiO}_4\text{F}$  et la forme haute température de la nacaphite  $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$  mais aussi la différence essentielle puisque contrairement à ces deux fluorosels où les cations sont en distribution statistique sur les sites 8d et/ou 4c du groupe spatial Pnma, dans  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sont parfaitement ordonnés en occupant respectivement les sites 8d et 4c.

Cette discussion cristallographique a aussi montré les relations structurales étroites qui existent entre les fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  et  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  et qui sont à l'origine de la formation de deux domaines de solution solide  $\text{Na}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{PO}_4\text{F}$  avec  $0 \leq x \leq 0,35$  et  $0,5 \leq x \leq 1$ . L'étude des propriétés électrochimiques de ces différentes compositions a révélé que la présence simultanée de deux cations divalents est bénéfique pour l'amélioration des taux de sodation/désodation dans ces matrices.

L'investigation des systèmes  $\text{NaF} - \text{CdO} - \text{NaPO}_3$  et  $\text{LiF} - \text{CdO} - \text{NaPO}_3$  nous a inéluctablement amené à reconsidérer le polymorphisme de l'orthophosphate  $\text{NaCdPO}_4$ .

Dans ce contexte nous avons affiné la structure cristalline de la variété  $\beta$  de type maricite et établi ainsi son isotypie avec les composés  $\text{NaFePO}_4$ ,  $\text{NaMnPO}_4$  ou encore  $\alpha\text{-NaCdPO}_4$ . Une étude par thermodiffraction X a permis de montrer sans ambiguïté l'existence d'une forme  $\gamma\text{-NaCdPO}_4$  apparaissant à haute température et la réversibilité de la transformation polymorphique  $\beta \leftrightarrow \gamma$ .

L'étude des propriétés optiques de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , utilisé aussi bien comme sonde ponctuelle que comme ion émetteur de fluorescence rouge, effectuée à 300 K sous excitation dans l'UV sur les phases  $\beta\text{-NaCdPO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  a permis de souligner le fait que ces matériaux présentent des caractéristiques spectrales qui leur sont propres, confirmant ainsi l'influence de la structure cristalline sur les propriétés spectroscopiques.

L'enregistrement des spectres d'émission pour les matrices  $\beta\text{-NaCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F} : \text{Eu}^{3+}$  a été conduit en fonction de la teneur en ions actifs. Bien que l'ion  $\text{Eu}^{3+}$

soit volontairement orienté vers le site de l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  dans ces deux matrices par synthèse par voie solide, une partie des ions luminogènes est réorientée sur le site de l'ion  $\text{Na}^+$ . Des contraintes géométriques imposées par les matrices d'accueil et la taille des rayons ioniques des différents cations impliqués, permettent de rendre compte de ces observations.

Dans le cas des orthophosphates  $\beta\text{-NaCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ , des considérations succinctes de champ cristallin et d'effet néphélauxétique ont permis de relier certaines composantes des transitions d'émission, notamment la transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , aux sites cationiques dans lesquels se trouve incorporé l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

Les coordonnées trichromatiques (x, y) pour les échantillons  $\beta\text{-NaCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  les plus concentrés, de l'ordre de (0,64 ; 0,36) s'approchent du rouge idéal (0,67 ; 0,33). Le rendement absolu de l'échantillon le plus concentré (21,2 %) semble assez prometteur mais nécessitera d'être amélioré pour une application future, soit par une approche cristallographique (modification de formulation de la matrice d'accueil) soit par une approche chimique (modification du protocole de synthèse, passant notamment par la chimie douce).

L'étude du système  $\text{LiF} - \text{CdO} - \text{NaPO}_3$  a montré que la structure olivine de la variété métastable  $\alpha$  de  $\text{NaCdPO}_4$  pouvait être stabilisée à partir de la forme maricite  $\beta\text{-NaCdPO}_4$  par introduction d'une faible quantité de lithium (sous forme de  $\text{LiF}$ ) et que cette phase lithiée donne naissance à haute température à un fluorophosphate inédit de formule  $\text{Li}_4\text{Na}_{41}\text{Cd}_{30}\text{P}_{30}\text{O}_{117}\text{F}_{20}$ . L'étude structurale de celui-ci a montré que cette phase est stabilisée par une très faible quantité de lithium (environ 0,4% en masse) et par l'adjonction de fluorure de sodium issue de la réaction de  $\text{LiF}$  avec  $\text{NaPO}_3$  à haute température. Cette caractérisation structurale a révélé l'existence inédite d'une entité  $\text{PO}_3\text{F}_2$  sous forme de bipyramide à base triangulaire qui alterne avec des bipyramides à base triangulaire de lithium  $\text{LiO}_3\text{F}_2$  dans l'un des tunnels de la structure des tétraèdres  $\text{PO}_4$  alternant avec des bipyramides  $\text{Li/CdO}_5$  dans l'autre, au sein d'un squelette sodo-cadmié très complexe.

A l'inverse de ce que nous avons observé pour le fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  où les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$  sont ordonnés, ces ions occupent statistiquement un grand nombre de sites cationiques avec des populations diverses. Il reste cependant des sites de Na pur qui correspondent, dans la structure, à des clusters cycliques à 8 atomes de Na ou à des entités dimériques.

L'utilisation de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  comme sonde ponctuelle a mis en évidence une filiation structurale entre la forme  $\alpha$  de l'orthophosphate  $\text{NaCdPO}_4$  lithié, obtenue à  $520^\circ\text{C}$  par transformation polymorphique de la forme  $\beta$  par addition de  $\text{LiF}$ , et le fluorophosphate

$\text{Li}_4\text{Na}_{41}\text{Cd}_{30}\text{P}_{30}\text{O}_{117}\text{F}_{20}$  obtenu par un recuit à  $700^\circ\text{C}$  qui provoque l'incorporation simultanée de fluorure de sodium. L'élargissement global des transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2$  et  $4$ ) dans le cas de  $\text{Li}_4\text{Na}_{41}\text{Cd}_{30}\text{P}_{30}\text{O}_{117}\text{F}_{20}$  laisse supposer que l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  occupe une grande variété de sites cristallographiques, ce qui rejoint l'étude structurale de cette matrice.



# **Annexes**



## Annexe I

### I- Réactifs

Les réactifs commerciaux utilisés au cours du présent travail sont mentionnés dans le tableau I. Ces produits présentent des puretés égales ou supérieures à 99 %.

Tableau I : Principaux réactifs utilisés pour la synthèse des orthophosphates et des fluorophosphates.

Produits utilisés	Marque	Pureté
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (dihydrogénophosphate d'ammonium)	Acros Organics	99 %
$\text{Eu}_2\text{O}_3$ (oxyde d'euporium)	Rhodia	99,99 %
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (carbonate de lithium)	Aldrich	99 %
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (carbonate de sodium)	Panreac	99 %
$\text{CdCO}_3$ (carbonate de cadmium)	Aldrich	99 %
$\text{MnCO}_3$ (carbonate de magnésium)	Aldrich	99 %
$\text{NaF}$ (fluorure de sodium)	Aldrich	99 %
$\text{LiF}$ (fluorure de lithium)	Acros Organics	99 %

## II- Identification et détermination structurale des échantillons

### II. 1. Diffraction des rayons X

Cette technique de base pour la caractérisation structurale de la matière repose sur le fait que les longueurs d'onde des rayons X sont de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Les rayons X, qui sont des ondes électromagnétiques, interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi les données de la diffraction des rayons X permettent d'avoir accès aux cartes de densité électronique dans la maille cristalline. A chaque électron d'un atome correspond une densité électronique propre, donc pour un atome donné de numéro atomique  $Z$ , comportant  $Z$  électrons, correspond un facteur de forme atomique (facteur de diffusion atomique) qui est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome.

Sur l'ensemble de la maille cristalline, l'amplitude diffractée pour tous les atomes est appelée facteur de structure et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j \cdot f_j \cdot \exp\left(-B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right) \cdot \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$$

où  $N_j$  : nombre d'atomes.

$f_j$  : facteur de diffusion de l'atome  $j$ .

$B_j$  : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$ .

$x_j$ ,  $y_j$  et  $z_j$  : coordonnées réduites de l'atome  $j$ .

L'intensité diffractée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure :

$$I_{hkl} = k \cdot |F_{hkl}|^2 \quad \text{ou} \quad I_{hkl} = k \cdot |F_{hkl}| \cdot |F_{hkl}^*|$$

### II.1.1. Diffraction sur monocristal

L'enregistrement des cristaux étudiés lors de ce travail a été effectué avec un diffractomètre automatique Bruker *APEX II (image plate)* équipé d'une caméra CCD présenté ci-dessous (Figure I) :



Figure I: Diffractomètre automatique Bruker *APEX II*.

Le diffractomètre Bruker *APEX II* est équipé :

- d'un détecteur CCD 2 dimensions fonctionnant à la température de  $-60^\circ\text{C}$ , laquelle est atteinte par un dispositif à effet Peltier.
- d'une caméra vidéo CCD pour visualisation directe du monocristal.
- d'une station de travail avec écran plat 19" Pentium IV.
- d'un logiciel incluant les programmes de contrôle et d'acquisition des images *APEX II* par interface utilisateur graphique, stratégies de mesure,

algorithmes 3D d'intégration des données générant les images et les jeux de données pour la résolution des structures cristallographiques et leurs affinements.

### **II.1.2. Choix du monocristal**

Les cristaux ont été sélectionnés à la loupe binoculaire puis examinés au microscope, en lumière polarisée, pour essayer de détecter la présence d'une macle.

Les cristaux déclarés "aptes" à l'étude cristallographique ont été ensuite choisis par ordre de priorité sur la base de leur volume diffractant qui se devait d'être le plus important possible pour assurer une bonne qualité d'enregistrement. Signalons à cet égard que les cristaux examinés avaient des dimensions assez homogènes de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres tout au plus. Ces caractéristiques faisaient que la totalité du cristal était irradiée par le faisceau de rayons X en sortie de collimateur. Dans ces conditions nous avons obtenu la plupart du temps, à l'issue de l'intégration des images, des facteurs de corrélation de 80% ou plus.

#### ***a) Enregistrement des intensités et traitement des données***

Pour la collecte des données le système définit une stratégie qui consiste à optimiser les conditions de la collecte.

On obtient ainsi un compromis entre l'intégralité des données accessibles, leur redondance et la durée de l'enregistrement. Le système définit encore la nature des balayages à effectuer pour atteindre la stratégie prédéfinie et détermine la distance cristal-détecteur pour enregistrer les images.

Les images sont ensuite intégrées à l'aide du logiciel *SAINTE* (Bruker, 2008) interne à la configuration. Cette procédure permet de convertir les données en intensités intégrées et de déterminer un facteur d'échelle.

Les données sont alors traitées, éventuellement corrigées de l'absorption et les intensités équivalentes sont moyennées pour donner une série de réflexions uniques. Un facteur de fiabilité,  $R_{\text{sym}}$ , permet d'évaluer la qualité du traitement et de confirmer le groupe de Laüe.

L'examen des données conduit ensuite à la détermination du groupe d'espace et permet de préparer les fichiers nécessaires pour procéder à la détermination et à l'affinement des structures.

### b) *Résolution et affinement de la structure*

La résolution de la structure peut se faire selon les cas soit par les méthodes directes, soit par la méthode de Patterson qui permet la localisation des atomes lourds. L'affinement est réalisé, sur les carrés des facteurs de structure  $F_{hkl}$  à l'aide du programme *SHELXL97* par la méthode des moindres carrés. Les positions des atomes les plus légers sont alors déduites par des synthèses de Fourier ou Fourier-différence successives. Au cours de l'affinement, la progression des résultats est contrôlée par deux facteurs de reliabilité,  $R$  et  $R_w$ , définis respectivement par :

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}|_{obs} - |F_{hkl}|_{calc} \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}|_{obs}} \quad \text{et} \quad R_w = \left[ \frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \left( (F_{hkl}^2)_{obs} - (F_{hkl}^2)_{calc} \right)^2}{\sum_{hkl} w_{hkl} (F_{hkl}^2)_{obs}} \right]^{1/2}$$

$(F_{hkl})_{obs}$  et  $(F_{hkl})_{calc}$  désignent les facteurs de structure observés et calculés,  $w_{hkl}$  est le facteur de pondération.

#### II.1.3. *Diffraction sur poudre*

Les diffractogrammes de poudre ont été effectués à l'aide de deux diffractomètres *Data-MP Siemens D 501* et *Philips X'Pert Pro*.

Le diffractomètre *Siemens D 501* se compose d'un goniomètre monté verticalement sur un générateur de Rayons X *Kristalloflex 800* et des infrastructures nécessaires à la mesure. Ce goniomètre positionne l'échantillon qui subit une rotation à vitesse angulaire constante.

Le rayonnement issu du tube à rayons X est diffracté par l'échantillon puis capté par un détecteur (compteur à scintillations de type NIM avec lequel les rayonnements de longueurs d'onde de 0,01 à 0,27 nm peuvent être mesurés). Ce détecteur raccordé à l'électronique de mesure tourne autour de l'échantillon à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon. Nous avons utilisé la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) sélectionnée à l'aide d'un monochromateur arrière à lame de graphite.

Les mesures courantes d'identification de phase effectuées ont été réalisées sur une plage angulaire allant de 10 à 70° en 2 $\theta$ .

Les conditions d'acquisition des données sont un compromis acceptable entre la durée des mesures, une résolution suffisante par rapport à la largeur moyenne des raies et une bonne statistique de comptage rendue nécessaire par l'existence d'un fond continu relativement important.

Le diffractomètre *Philips X'Pert Pro* (Fig. 2) possède aussi une géométrie *Bragg – Brentano* (radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre). Des enregistrements lents ont été réalisés en mode pas à pas (pas de  $0,028^{\circ}$ ) avec des temps d'acquisition de 10 à 11 s par pas. Les réglages optiques (fentes de Soller et fentes de réception) ont été optimisés pour maximiser la résolution. Les diffractogrammes ainsi obtenus ont permis, de par leur résolution, d'effectuer des affinements de structure cristalline par la méthode de Rietveld.

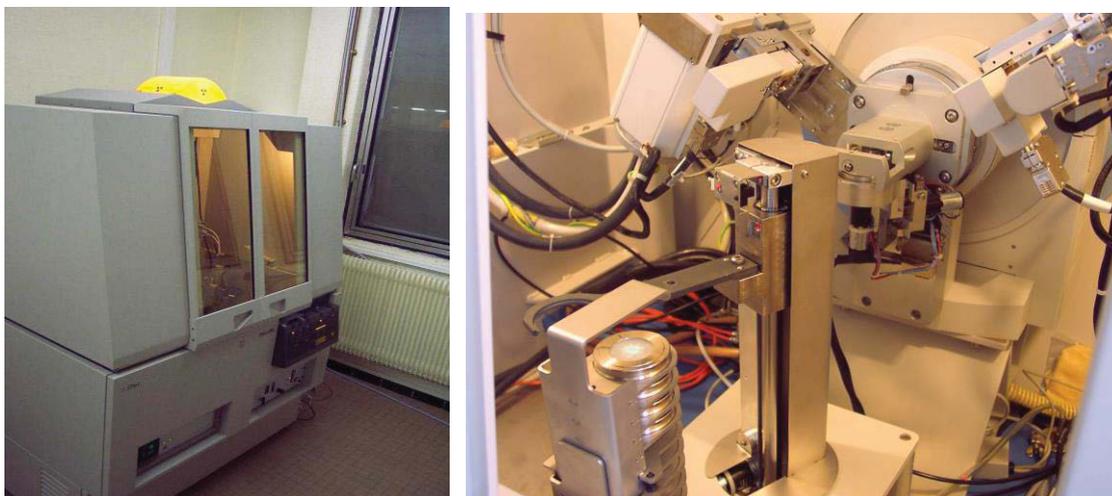


Figure 1 : image du diffractomètre *Philips X'Pert Pro*.

#### **a) Affinement des DRX sur poudre par la méthode de Rietveld**

Cette méthode d'analyse des diffractogrammes X (et de neutrons) consiste à comparer le profil observé avec un profil calculé. Les variables employées dans l'affinement sont les caractéristiques instrumentales (courbe de résolution du diffractomètre) et les paramètres structuraux de l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques et paramètres thermiques).

Le programme Fullprof, développé par J. Rodriguez-Carvajal, permet de traiter, par la méthode de Rietveld, les diffractogrammes de rayons X et les diagrammes de neutrons.

Le diffractogramme est considéré comme la somme des contributions des réflexions hkl.

L'intensité  $y_i^{\text{cal}}$  en chaque point  $i$  se formule de la manière suivante :

$$y_i^{cal} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^{phases} S_{\Phi} \sum_{k=1}^n j_{\Phi k} \cdot LP_{i\Phi k} \cdot \Theta_{\Phi k} \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k}$$

- $y_{bi}$  est la valeur du fond continu. Elle peut être soit modélisée par un polynôme, soit évaluée manuellement. Le fond continu provient de la diffusion incohérente due à l'environnement de l'échantillon et aux défauts cristallins.
- $\Phi$  représente le nombre de phases cristallines présentes dans l'échantillon.
- $S$  est le facteur d'échelle.
- $j_k$  est le facteur de multiplicité de la  $k^{ième}$  réflexion.
- $L$  et  $P$  sont des corrections géométriques liées au dispositif instrumental. Le facteur de Lorentz  $L$  est proportionnel au temps pendant lequel un cristallite est en position de réflexion de Bragg. C'est une fonction de l'angle. Le facteur de polarisation  $P$  vient du fait que le rayonnement diffracté est polarisé, son intensité est donc variable avec l'angle. Le facteur  $LP$  ne dépend donc que des angles (angle de Bragg) et  $\theta_{mono}$  (angle propre du monochromateur).

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_{mono} \cdot \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_{mono}}$$

- $\Theta$  est une fonction décrivant les orientations préférentielles.
- $F$  est le facteur de structure
- $\Omega$  est la fonction de Cagliotti décrivant le profil des raies. Elle inclut les paramètres  $U, V$  et  $W$  caractéristiques de la largeur à mi-hauteur FWHM ( $2\theta$ ) et un paramètre de mélange des fonctions gaussienne et lorentzienne utilisé dans la fonction pseudo-Voigt. Elle est en effet avec les fonctions Pearson VII et Thomson-Cox-Hasting la plus utilisée pour la modélisation de pics de diffraction de rayons X ou de neutrons.

$$FWHM(2\theta) = (U \tan^2\theta + V \tan\theta + W)^{1/2}$$

$$pV(\theta) = \eta L(\theta) + (1-\eta) G(\theta)$$

où les fonctions gaussienne et lorentzienne s'écrivent :

- ❖ Fonction gaussienne  $G$  :

$$Y(\theta) = Y_0 \cdot \exp[-C_G(2\theta - 2\theta_0)^2]$$

avec  $C_G = \frac{4 \ln}{H^2}$

❖ Fonction lorentzienne L :

$$Y(\theta) = \frac{Y_0}{[1 + C_L(2\theta - 2\theta_0)^2]}$$

avec  $C_L = \frac{4}{H^2}$

Le programme Fullprof fonctionne en minimisant la quantité suivante où  $\beta = \{\beta_1 \dots \beta_n\}$  représente l'ensemble des paramètres affinés.

$$\sum_i w_i [y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}(\beta)]^2$$

La qualité de l'accord entre le modèle structural utilisé et l'expérience est indiquée par les facteurs suivants :

♦ Profil pondéré :

$$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}(\beta)|^2}{\sum_i w_i \cdot (y_i^{\text{obs}})^2}}$$

♦ Profil :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}(\beta)|}{\sum_i y_i^{\text{obs}}}$$

♦ "Bragg" :

$$R_B = \frac{\sum_i |I_k^{\text{obs}} - I_k^{\text{calc}}(\beta)|}{\sum_i I_i^{\text{obs}}}$$

♦ "Expected" :

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i \cdot (y_i^{\text{obs}})^2}}$$

♦  $\chi^2$  :

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i [y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}(\beta)]^2}{N - P + C} = \frac{R_{\text{wp}}^2}{R_{\text{exp}}^2}$$

Les facteurs de profil pondéré  $R_{\text{wp}}$  et  $\chi^2$  sont les plus représentatifs de la convergence de l'affinement car leur numérateur contient la quantité minimisée par moindres carrés.  $R_{\text{exp}}$  représente la valeur minimale attendue pour  $R_{\text{wp}}$ .  $N$  est le nombre de points enregistrés,  $P$  le nombre de paramètres affinés et  $C$  le nombre de contraintes imposées aux systèmes.

$R_p$  et  $R_{\text{wp}}$  caractérisent l'accord entre les diffractogrammes calculés et observés. Le facteur de Bragg  $R_B$  décrit l'accord entre la structure et les intensités observées, il dépend beaucoup moins des paramètres non structuraux que les autres facteurs.

## II.2. Calcul de valences électrostatiques

Des calculs de valence électrostatique ont été réalisés sur les différentes structures présentées dans ce travail afin d'en dégager un indice de qualité ou simplement une confirmation de l'environnement des ions. La théorie de la valence électrostatique a été établie par Zachariasen pour les cristaux ioniques et met en relation les longueurs de liaison  $D(N_1)$  et  $D(N_2)$  et les coordinences cationiques des atomes  $N_1$  et  $N_2$  :

$$D(N_2) = D(N_1) \cdot \left( \frac{N_2 A_1}{N_1 A_2} \right)^{\frac{1}{n}}$$

où  $(n+1)$  est l'exposant du terme de répulsion de Born dans l'énergie du réseau et  $A_1/A_2$  est le rapport des constantes de Madelung.

En reprenant le concept de la force de liaison « s » introduit par Pauling, Zachariasen a montré par la suite que la variation de  $D$  en fonction de « s » pour les cristaux ioniques suit la relation :

$$D(S_2) = D(S_1) \cdot \left( \frac{S_2 A_1}{S_1 A_2} \right)^{\frac{1}{n}}$$

Ainsi selon Zachariasen, la longueur de toute liaison entre deux atomes  $i$  et  $j$  est fonction de la seule force électrostatique de liaison entre deux atomes  $i$  et  $j$  est fonction de la seule force électrostatique de liaison :

$$D(s) = D(1) \cdot (1 - A \ln s) = D(1) - B \ln s$$

Dans cette équation,  $D(s)$  représente la longueur de liaison séparant deux atomes, « s » étant la force de cette liaison. Le paramètre  $D(1)$  correspond, quant à lui, à la longueur de la

liaison pour une force de liaison idéale selon Pauling. Cette dernière est définie par le rapport  $s = z/N$  de la charge du cation sur sa coordinence (par exemple :  $s = 3/8 = 0,375$  pour l'ion  $Y^{3+}$  en coordinence huit).

En pratique, les calculs ont été réalisés à l'aide de la théorie étendue de Brese et O'Keefe qui permet d'évaluer les valences de liaison dans des structures dont le caractère n'est pas purement ionique. Les forces de liaisons sont alors remplacées par les valences de liaison  $v_{ij}$  et la charge formelle de l'ion par sa valence. Les deux relations fondamentales de cette théorie deviennent alors :

$$v_{ij} = \exp\left(\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right) \text{ et } V_i = \sum_j v_{ij}$$

- $d_{ij}$  est la distance en Å séparant l'atome  $i$  de l'atome  $j$ .
- $R_{ij}$  est un paramètre dépendant de la nature de  $i$  et de  $j$  dont la valeur est déterminée à partir de structures connues, il est généralement exprimé en Å.
- $b$  est une constante universelle déterminée empiriquement. Sa détermination entreprise par Brown et Altermatta conduit à la valeur universelle de  $0,37$  Å.

### III- Méthodes de caractérisation physico-chimiques

#### III.1. Spectroscopie Infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (*IRTF*) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

La nécessité de réaliser de telles analyses sur des films, matériaux polymères notamment, a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en

Réflexion Totale Atténuée (*ATR*). Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr. Elle requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon. Ce cristal doit être à haut indice de réfraction afin de minimiser l'« angle critique » et d'assurer une profondeur de pénétration du faisceau suffisante.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5700 (Fig. III) fonctionnant dans le domaine  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Les enregistrements des spectres ont été réalisés dans les conditions suivantes:

- La résolution spectrale est de  $4\text{ cm}^{-1}$ .
- Le nombre d'accumulations de balayages est de 32.



Figure III : Spectromètre Nicolet 5700 (mode transmission et A.T.R).

### III.2. Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une des principales méthodes non destructives d'analyse chimique. Elle consiste à soumettre le matériau à un faisceau de lumière monochromatique. Cette radiation peut ensuite être transmise, réfléchiée absorbée et/ou diffusée dans toutes les directions.

Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que la radiation incidente. Les autres sont de fréquences différentes en raison de l'effet Raman. L'écart de fréquence étant caractéristique de la molécule, la spectrographie des photons diffusés permet d'analyser le matériau étudié.

Plus précisément, ce phénomène, qui résulte d'une interaction lumière matière, met en jeu différents niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule. Après excitation par la lumière et passage à un niveau de plus haute énergie, le système revient sur le niveau électronique initial, soit sur le niveau vibrationnel de départ, soit un autre niveau vibrationnel. Si le système revient sur le niveau vibrationnel de départ, les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents et sont donc à la même fréquence. Si le système revient sur un niveau vibrationnel plus faible, les photons diffusés ont plus d'énergie que les photons incidents et sont donc à une fréquence plus élevée (Effet Raman Stokes).

Enfin, si le système revient sur un niveau vibrationnel plus élevé, les photons diffusés ont perdu de l'énergie par rapport aux photons incidents, ils sont donc à une fréquence plus faible (Effet Raman anti-Stokes).

Les deux effets Raman (Stokes et anti-Stokes) n'apparaissent pas dans les mêmes proportions car ils ne concernent pas les mêmes populations de molécules. À l'équilibre thermique, la relation de distribution de Boltzmann permet de mesurer la quantité de molécules dans chaque niveau vibrationnel (en fonction de son énergie). On observe alors que la population décroît exponentiellement en fonction de l'énergie considérée. L'effet Raman Stokes partant d'un niveau d'énergie moins élevé concerne donc une population beaucoup plus grande que celle de l'effet Raman anti-Stokes.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation structurale des molécules. Elles sont basées sur le même principe physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule. Toutefois, leurs règles de sélection sont différentes : pour que la diffusion Raman se produise, il faut que la polarisabilité de la molécule change pendant la vibration.

De ce fait, certaines vibrations peuvent être actives en infrarouge et inactives en Raman et inversement ou encore actives dans les deux cas.

L'étude Raman a été réalisée sur un spectromètre micro Raman Confocal T64000 de Jobin-Yvon équipé d'un microscope Olympus et d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide (Fig. IV). La raie d'un laser cohérent Innova Ar 70C5 fonctionnant à la puissance d'émission de 200 mW et située à 514,53 nm a été employée pour l'excitation électronique. La surface sondée est de  $1 \mu\text{m}^2$ .

Les conditions de travail choisies pour l'enregistrement des spectres ont été les suivantes:

- Le nombre d'accumulations de balayages est de 3, avec des durées de 60 secondes chacun.
- La gamme de fréquences étudiée est comprise entre 150 et  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

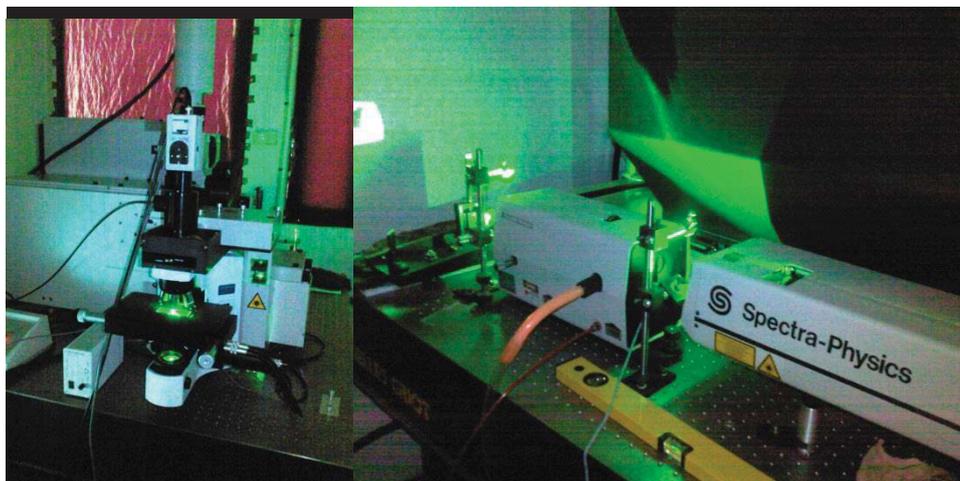


Figure IV : Spectromètre Raman T64000.

### III.3. Appareillages utilisés pour les mesures de luminescence

#### III.3.1. Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés en utilisant comme source excitatrice une lampe à xénon de 450 W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX 180 Jobin-Yvon/Horiba équipé de deux réseaux 600 tr/mm et 1400

tr/mm. La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur un faisceau de fibres optiques relié à un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon/Horiba équipé de trois réseaux (600 tr/mm, 1200 tr/mm et 2400 tr/mm) puis analysée aussi bien par un photomultiplicateur R928 Hamamatsu que par une caméra CCD SYMPHONY 1024x256 pixels refroidie à l'azote liquide. L'ensemble du dispositif est donc adapté pour l'excitation entre 200 et 800 nm et pour la détection en émission entre 250 et 1000 nm. La résolution spectrale en excitation est de l'ordre de 0,1 nm et elle est de 0,01 nm en émission. Les spectres d'excitation sont obtenus en balayant le rayonnement de la lampe à xénon à travers le TRIAX 180 et en monitorant la fluorescence issue de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Afin d'éviter le rayonnement diffusé de la lampe, un jeu de filtres passe-bande sont ajoutés à la sortie du TRIAX 180.

### III.3.2. Calcul des coordonnées trichromatiques dans les phosphates $\beta\text{-NaCdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$

En 1931, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) standardise le système de mesure des couleurs en se basant sur un principe très simple. En effet, trois acteurs sont nécessaires pour la perception des couleurs :

- une source de lumière
- un objet dont on veut déterminer la couleur
- un observateur.

La CIE a donc mesuré les paramètres décrivant ces trois acteurs pour chaque longueur d'onde du spectre lumineux, à savoir :

- l'intensité de la source lumineuse notée Y
- la quantité de lumière réfléchiée notée X
- la réaction d'un observateur à une excitation lumineuse notée Z

Ces coordonnées XYZ peuvent être calculées comme suit:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z}; z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

Les valeurs trichromatiques peuvent être calculées par la suite en faisant une intégration sur l'ensemble du spectre visible :

$$X = \int \bar{r}(\lambda)s(\lambda)d\lambda$$

$$Y = \int \bar{g}(\lambda)s(\lambda)d\lambda$$

$$Z = \int \bar{b}(\lambda)s(\lambda)d\lambda$$

où  $s(\lambda)$  est le spectre d'émission d'intérêt.  $\bar{r}(\lambda)$ ,  $\bar{g}(\lambda)$  et  $\bar{b}(\lambda)$  sont des fonctions de correspondance des couleurs normalisées qui modélisent la réponse des photorécepteurs de l'œil humain. Ces fonctions sont représentées sur la figure 8. La figure 9 représente le diagramme de chromaticité CIE.

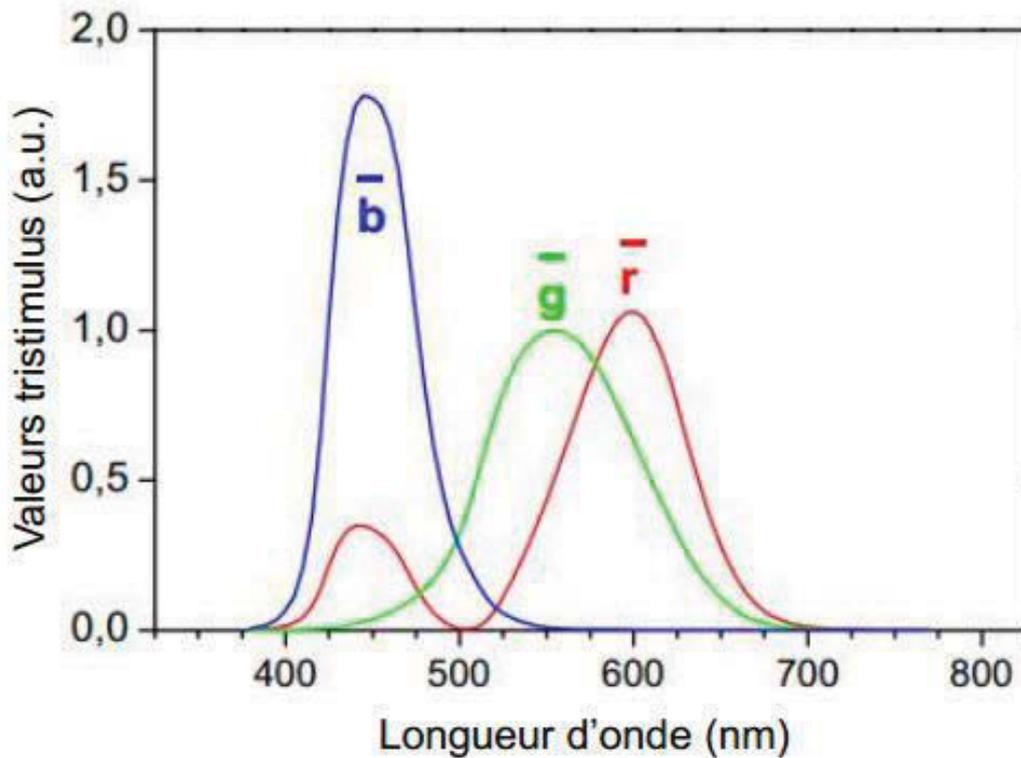


Figure V. Fonctions de correspondance des couleurs (CIE) (angle d'observation 2°)

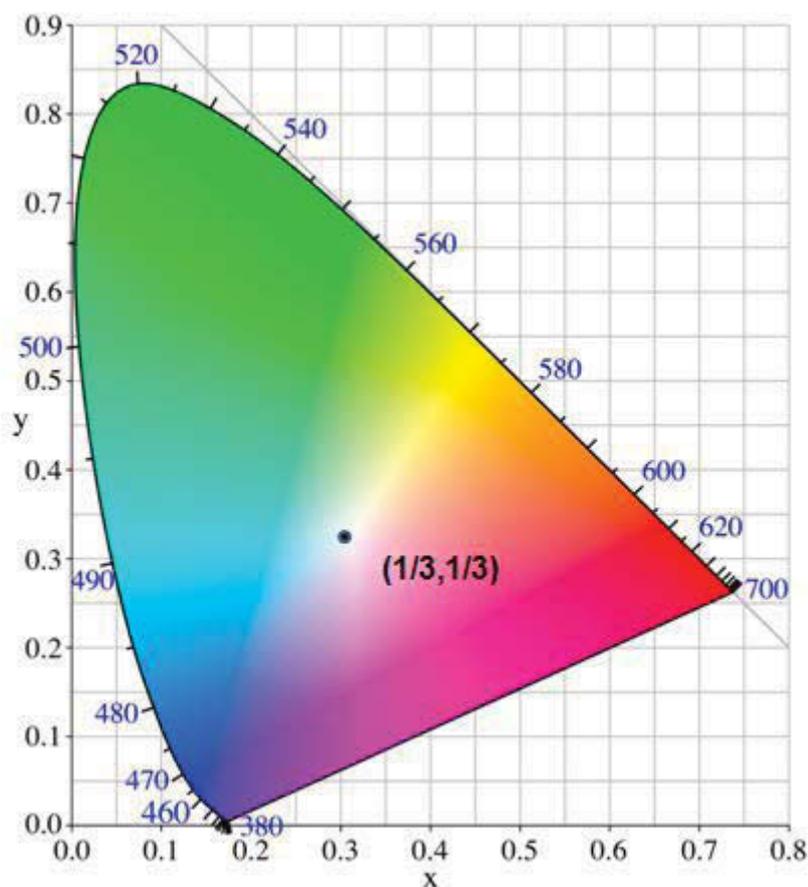


Figure VI. Diagramme de chromaticité CIE 1931 (blanc idéal de coordonnées  $x=1/3$ ,  $y=1/3$ )

### III.3.3. Mesure des rendements de fluorescence

Les rendements quantiques interne et externe sont estimés en utilisant un mesureur de rendement C9920-02G PL-QY de Hamamatsu. Le système comprend une lampe à Xe monochromatisée de 150 W, une sphère intégrante Spectralon<sup>®</sup> Coating (diamètre = 3.3 pouces) et un spectromètre CCD de haute sensibilité pour la détection de l'ensemble de la luminescence émise. Le spectre d'émission de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est intégré de 576 à 728 nm. Le système permet un balayage automatiquement contrôlé de la longueur d'onde d'excitation dans un domaine compris entre 250 et 950 nm avec une résolution de bande de 5 nm. Les rendements quantiques absolus de luminescence sont obtenus en excitation en balayant l'excitation et en monitorant l'intégralité de la luminescence émise par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

### III.4. Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une spectroscopie moléculaire qui met à profit l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs locaux créés par les électrons entourant les noyaux et les moments magnétiques de spins voisins.

La RMN permet donc de mettre en évidence les différents environnements chimiques du noyau considéré dans la structure étudiée. Tout noyau de nombre de spin  $I$  différent de zéro est théoriquement observable en RMN (exemples:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  pour lesquels  $I = 1/2$  contrairement à  $^{16}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}$  caractérisés par  $I = 0$ ).

Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique statique, chacun des noyaux de nombre de spin non nul est alors soumis à une interaction dite « interaction Zeeman ». Elle résulte du couplage entre le moment magnétique associé au spin et le champ externe  $B_0$ , et se traduit par une levée de dégénérescence et par conséquent la création de  $2I + 1$  niveaux énergétiques. C'est entre ces niveaux que l'on induit les  $2I$  transitions à une fréquence donnée par la relation de Larmor :  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  ( $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau observé). L'interaction Zeeman ne dépend que du champ externe et du rapport gyromagnétique  $\gamma$  qui est une grandeur intrinsèque au noyau considéré: elle ne donne pas accès à une information moléculaire. Par contre, l'influence du milieu environnant (au niveau de la molécule) sur le noyau observé crée des champs locaux (par opposition au champ statique  $B_0$  qui est externe) qui viennent apporter une contribution au champ magnétique effectivement vu par le noyau. Ceci se traduit par des déplacements en fréquence (déplacements chimiques) et des éclatements de raies. Ces interactions supplémentaires sont à l'origine de la richesse des informations que peut apporter une expérience de RMN.

A l'état solide, les mouvements sont plus lents et plus anisotropes qu'en phase liquide; ils ne peuvent pas, dans la plupart des cas, moyenniser complètement les interactions anisotropes qui sont parties intégrantes du spectre RMN : la présence simultanée de plusieurs interactions isotropes conduit donc à un élargissement considérable des transitions observées. Cet effet peut être éliminé ou sensiblement réduit (sauf dans des cas d'effets du second ordre dus à la présence d'un noyau quadripolaire) par la procédure de rotation à l'angle magique (M.A.S: Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à orienter l'échantillon, mis en rotation, suivant un angle de  $54,74^\circ$  (angle magique) par rapport au champ magnétique

statique  $B_0$ , le but étant de simuler le mouvement moléculaire isotrope possible en phase liquide. Ceci conduit à une nette amélioration du rapport signal/bruit et à une meilleure résolution des spectres.

### **III.5. Principes de base de fonctionnement d'une batterie rechargeable**

#### **III.5.1. Réalisation des cellules électrochimiques**

Les électrodes utilisées dans les cellules électrochimiques, sont élaborées sous forme de dépôt sur des supports en acier inox. L'électrode est constituée de 75% (en masse) de matériau à tester, 15% de noir d'acétylène pour assurer la conductivité et 10% de polyfluorure de vinylidène (PVDF Aldrich), servant de liant. Ce mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté dans du carbonate de propylène (PC), puis déposé sur les supports en inox de 1 cm de diamètre. Après évaporation du solvant sur une plaque chauffante portée à environ 80°C, les dépôts sont dégazés sous vide à 100°C pendant huit heures afin d'éliminer toutes traces de solvant et d'humidité. La masse active du dépôt dans le mélange est généralement de l'ordre de 2 à 5 mg.

Les cellules électrochimiques utilisées sont de type piles boutons à deux électrodes en acier inox constituées d'un piston à chaque extrémité. Le montage des cellules est réalisé en boîte à gant sous atmosphère inerte (Ar) pour éviter toute oxydation ou/et nitruration de la surface du sodium avec des traces d'humidité, d'oxygène ou d'azote.

L'électrode négative de la cellule est un disque de sodium métallique de diamètre 8 mm alors que le séparateur choisi est constitué d'un film polymérique en PVDF d'une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  et d'une porosité moyenne de 0,064  $\mu\text{m}$ . L'électrode positive est le dépôt précédemment présenté.

L'électrolyte utilisé est préparé à partir de sel de sodium  $\text{NaClO}_4$  concentré à 1M dans le solvant PC, préalablement distillé deux fois.

#### **III.5.2. Décharge galvanostatique**

L'ensemble des tests électrochimiques est réalisé grâce à un potentiostat/galvanostat multicanal VMP2/Z selon le mode galvanostatique.

Cette technique consiste à imposer un courant  $I$  d'intensité constante et à suivre l'évolution de la tension de la pile en fonction du temps.

Les courbes de charge- décharge (courant d'oxydation puis de réduction) permettent d'accéder à des valeurs caractéristiques d'une électrode en matériau actif telles que le potentiel à circuit ouvert (OCV en V), la capacité  $Q = d \times t$  ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) avec  $d$  la densité de courant massique en  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $t$  la durée en heure de la décharge jusqu'au potentiel limite (0,7V en réduction et 4,5 V en oxydation). Il est également possible d'évaluer le potentiel de décharge  $E_{1/2}$  en V.  $E_{1/2}$  est le plus souvent obtenu directement par lecture du potentiel à mi-décharge ( $Q/2$ ) et sera souvent représentatif du potentiel moyen de décharge.

Avant toute décharge galvanostatique, les cellules sont mises en relaxation pendant au moins 5 heures jusqu'à ce que le potentiel se stabilise. Le potentiel est donné par rapport au couple électrochimique  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . La densité de courant appliquée  $d$  est systématiquement de  $5 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ . Cette faible valeur de densité est habituellement utilisée en laboratoire pour s'affranchir des effets cinétiques.

## Annexe 2

### I- Check CIF $\beta$ -NaCdPO<sub>4</sub>

#### checkCIF/PLATON report

You have not supplied any structure factors. As a result the full set of tests cannot be run.  
THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

#### Datablock: phase1\_

Bond precision: P- O = 0.0110 A Wavelength=1.54180

Cell: a=9.3118(2) b=7.04589(16) c=5.18496(11)

alpha=90 beta=90 gamma=90

Temperature: 298 K

Calculated Reported

Volume 340.185(13) 340.183(13)

Space group P n m a P n m a

Hall group -P 2ac 2n -P 2ac 2n

Moiety formula Cd<sub>2</sub> O<sub>8</sub> P<sub>2</sub>, 2(Na) Cd Na O<sub>4</sub> P

Sum formula Cd<sub>2</sub> Na<sub>2</sub> O<sub>8</sub> P<sub>2</sub> Cd Na O<sub>4</sub> P

Mr 460.74 230.41

Dx,g cm<sup>-3</sup> 4.498 0.000

Z 2 4

Mu (mm<sup>-1</sup>) 56.129 0.000

F000 424.0 0.0

F000' 427.47

h,k,lmax

Nref

Tmin,Tmax

Tmin'

Correction method= Not given

Data completeness= Theta(max)=

R(reflections)= wR2(reflections)=

S = Npar=

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

**test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level.**

Click on the hyperlinks for more details of the test.

#### Alert level C

REFI015\_ALERT\_1\_C \_refine\_ls\_shift/su\_max is missing

Maximum shift/s.u. ratio after final refinement cycle.

The following tests will not be performed

SHFSU\_01

PLAT732\_ALERT\_1\_C Angle Calc 129.77(19), Rep 129.8(6) ..... 3.16 s.u.-R

CD -01 -P 1.555 1.555 1.555 # 26

#### Alert level G

PLAT004\_ALERT\_5\_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 3 Info

PLAT042\_ALERT\_1\_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check

PLAT045\_ALERT\_1\_G Calculated and Reported Z Differ by a Factor ... 0.50 Check

PLAT982\_ALERT\_1\_G The Cd-f' = -0.079 Deviates from the IT-value 0.119 Check

PLAT982\_ALERT\_1\_G The Na-f' = 0.129 Deviates from the IT-value 0.135 Check

PLAT982\_ALERT\_1\_G The O-f' = 0.047 Deviates from the IT-value 0.049 Check

PLAT982\_ALERT\_1\_G The P-f' = 0.283 Deviates from the IT-value 0.296 Check

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain

0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully  
 2 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
 7 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected  
 8 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
 0 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
 0 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
 0 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
 1 ALERT type 5 Informative message, check

## II- Check CIF Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F

### checkCIF/PLATON report

You have not supplied any structure factors. As a result the full set of tests cannot be run.  
 THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

### Datablock: phase1\_

Bond precision: Cd- F = 0.0095 A Wavelength=1.54180  
 Cell: a=5.37308(9) b=6.85297(11) c=12.2691(2)  
 alpha=90 beta=90 gamma=90  
 Temperature: 298 K  
 Calculated Reported  
 Volume 451.767(13) 451.768(13)  
 Space group P n m a P n m a  
 Hall group -P 2ac 2n -P 2ac 2n  
 Moiety formula Cd2 F2 O8 P2, 4(Na) Cd F Na2 O4 P  
 Sum formula Cd2 F2 Na4 O8 P2 Cd F Na2 O4 P  
 Mr 544.72 272.36  
 Dx,g cm-3 4.004 0.000  
 Z 2 4  
 Mu (mm-1) 43.716 0.000  
 F000 504.0 0.0  
 F000' 508.22  
 h,k,lmax  
 Nref  
 Tmin,Tmax  
 Tmin'  
 Correction method= Not given  
 Data completeness= Theta(max)=  
 R(reflections)= wR2(reflections)=  
 S = Npar=

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

**test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level.**

Click on the hyperlinks for more details of the test.

#### Alert level C

REFI015\_ALERT\_1\_C \_refine\_ls\_shift/su\_max is missing  
 Maximum shift/s.u. ratio after final refinement cycle.  
 The following tests will not be performed  
 SHFSU\_01

#### Alert level G

PLAT004\_ALERT\_5\_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 3 Info  
 PLAT042\_ALERT\_1\_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check  
 PLAT045\_ALERT\_1\_G Calculated and Reported Z Differ by a Factor ... 0.50 Check  
 PLAT982\_ALERT\_1\_G The Cd-f' = -0.079 Deviates from the IT-value 0.119 Check  
 PLAT982\_ALERT\_1\_G The F-f' = 0.069 Deviates from the IT-value 0.073 Check

PLAT982\_ALERT\_1\_G The Na-f'= 0.129 Deviates from the IT-value 0.135 Check  
PLAT982\_ALERT\_1\_G The O-f'= 0.047 Deviates from the IT-value 0.049 Check  
PLAT982\_ALERT\_1\_G The P-f'= 0.283 Deviates from the IT-value 0.296 Check  
0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain  
0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully  
1 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
8 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected  
8 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
0 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
0 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
0 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
1 ALERT type 5 Informative message, check

## Annexe 3

Paramètres de déplacement thermique anisotrope  $\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{1,315}\text{Cd}_{1,044}\text{PO}_{3,933}\text{F}_{0,667}$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Cd1	0.0086 (3)	0.0074 (3)	0.0130 (3)	0.000	0.0030 (2)	0.000
Na1	0.0086 (3)	0.0074 (3)	0.0130 (3)	0.000	0.0030 (2)	0.000
Cd2	0.0094 (3)	0.0069 (3)	0.0084 (3)	0.000	-0.0003 (2)	0.000
Na2	0.0094 (3)	0.0069 (3)	0.0084 (3)	0.000	-0.0003 (2)	0.000
Cd3	0.0147 (2)	0.0072 (2)	0.0127 (2)	0.00075 (14)	0.00065 (14)	0.00099 (14)
Na3	0.0147 (2)	0.0072 (2)	0.0127 (2)	0.00075 (14)	0.00065 (14)	0.00099 (14)
Cd4	0.0080 (4)	0.0086 (4)	0.0098 (4)	0.000	0.0012 (2)	0.000
Na4	0.0080 (4)	0.0086 (4)	0.0098 (4)	0.000	0.0012 (2)	0.000
Cd5	0.0141 (2)	0.0079 (2)	0.0159 (2)	-0.00085 (16)	0.00359 (16)	-0.00049 (16)
Na5	0.0141 (2)	0.0079 (2)	0.0159 (2)	-0.00085 (16)	0.00359 (16)	-0.00049 (16)
Cd6	0.0172 (2)	0.0080 (2)	0.0131 (2)	0.00127 (16)	0.00119 (16)	-0.00058 (15)
Na6	0.0172 (2)	0.0080 (2)	0.0131 (2)	0.00127 (16)	0.00119 (16)	-0.00058 (15)
Cd7	0.0099 (5)	0.0076 (5)	0.0084 (5)	0.000	-0.0008 (3)	0.000
Na7	0.0099 (5)	0.0076 (5)	0.0084 (5)	0.000	-0.0008 (3)	0.000
Cd8	0.0095 (3)	0.0076 (3)	0.0254 (4)	-0.0010 (2)	0.0043 (2)	0.0011 (2)
Na8	0.0095 (3)	0.0076 (3)	0.0254 (4)	-0.0010 (2)	0.0043 (2)	0.0011 (2)
Cd9	0.0064 (4)	0.0104 (4)	0.0085 (4)	0.000	0.0000 (3)	0.000
Na9	0.0064 (4)	0.0104 (4)	0.0085 (4)	0.000	0.0000 (3)	0.000
Cd10	0.0087 (5)	0.0108 (5)	0.0096 (5)	0.000	0.0009 (3)	0.000
Na10	0.0087 (5)	0.0108 (5)	0.0096 (5)	0.000	0.0009 (3)	0.000
Cd11	0.0122 (3)	0.0104 (3)	0.0158 (4)	-0.0002 (2)	-0.0024 (2)	0.0012 (2)
Na11	0.0122 (3)	0.0104 (3)	0.0158 (4)	-0.0002 (2)	-0.0024 (2)	0.0012 (2)
Cd12	0.0119 (4)	0.0087 (4)	0.0181 (5)	-0.0012 (3)	0.0012 (3)	0.0001 (3)
Na12	0.0119 (4)	0.0087 (4)	0.0181 (5)	-0.0012 (3)	0.0012 (3)	0.0001 (3)
Cd13	0.0284 (5)	0.0119 (4)	0.0104 (4)	0.000	-0.0039 (3)	0.000
Na13	0.0284 (5)	0.0119 (4)	0.0104 (4)	0.000	-0.0039 (3)	0.000
Cd14	0.0106 (7)	0.0110 (7)	0.0078 (6)	0.000	0.0025 (4)	0.000
Na14	0.0106 (7)	0.0110 (7)	0.0078 (6)	0.000	0.0025 (4)	0.000
Cd15	0.0119 (5)	0.0138 (5)	0.0073 (5)	0.000	-0.0023 (3)	0.000
Na15	0.0119 (5)	0.0138 (5)	0.0073 (5)	0.000	-0.0023 (3)	0.000
Na16	0.0171 (7)	0.0117 (7)	0.0286 (9)	-0.0003 (5)	0.0024 (5)	0.0046 (5)
Cd16	0.0171 (7)	0.0117 (7)	0.0286 (9)	-0.0003 (5)	0.0024 (5)	0.0046 (5)
Cd17	0.0101 (7)	0.0138 (8)	0.0116 (8)	0.000	0.0036 (5)	0.000
Na17	0.0101 (7)	0.0138 (8)	0.0116 (8)	0.000	0.0036 (5)	0.000
Cd18	0.0284 (7)	0.0132 (6)	0.0179 (6)	0.0009 (4)	0.0027 (4)	-0.0021 (4)
Na18	0.0284 (7)	0.0132 (6)	0.0179 (6)	0.0009 (4)	0.0027 (4)	-0.0021 (4)
Na19	0.0146 (6)	0.0103 (6)	0.0261 (7)	-0.0018 (4)	0.0056 (4)	-0.0038 (4)
Cd19	0.0146 (6)	0.0103 (6)	0.0261 (7)	-0.0018 (4)	0.0056 (4)	-0.0038 (4)
Na20	0.0123 (19)	0.018 (2)	0.016 (2)	0.0016 (15)	0.0024 (14)	0.0004 (15)
Na21	0.0076 (14)	0.0137 (15)	0.0192 (16)	0.000	0.0018 (12)	0.000
Na22	0.034 (2)	0.030 (2)	0.024 (2)	0.000	-0.0035 (17)	0.000
Na23	0.0369 (17)	0.0353 (17)	0.0319 (16)	0.0011 (14)	0.0047 (13)	0.0011 (13)
Na24	0.0293 (15)	0.0318 (16)	0.0311 (15)	-0.0012 (12)	0.0020 (12)	-0.0008 (13)
Na25	0.0144 (15)	0.0107 (15)	0.0149 (15)	0.000	0.0066 (12)	0.000
P1	0.0061 (8)	0.0080 (8)	0.0116 (8)	0.000	0.0003 (6)	0.000
P2	0.0143 (9)	0.0046 (8)	0.0098 (8)	0.000	-0.0053 (7)	0.000
P3	0.0072 (8)	0.0085 (8)	0.0073 (8)	0.000	0.0018 (6)	0.000
P4	0.0055 (8)	0.0053 (8)	0.0146 (9)	0.000	0.0016 (6)	0.000
P5	0.0047 (7)	0.0095 (8)	0.0075 (8)	0.000	0.0006 (6)	0.000
P6	0.0128 (9)	0.0069 (8)	0.0087 (8)	0.000	0.0050 (7)	0.000
P7	0.0078 (8)	0.0102 (9)	0.0077 (8)	0.000	-0.0004 (6)	0.000
P8	0.0057 (8)	0.0065 (8)	0.0178 (9)	0.000	0.0020 (7)	0.000

P9	0.0157 (9)	0.0051 (8)	0.0093 (8)	0.000	-0.0039 (7)	0.000
P10	0.0203 (10)	0.0096 (9)	0.0073 (8)	0.000	0.0034 (7)	0.000
P11	0.0120 (8)	0.0059 (8)	0.0077 (8)	0.000	0.0025 (6)	0.000
P12	0.0040 (8)	0.0093 (9)	0.0178 (9)	0.000	0.0009 (7)	0.000
P13	0.0117 (9)	0.0061 (8)	0.0106 (8)	0.000	0.0031 (7)	0.000
P14	0.0059 (8)	0.0141 (9)	0.0060 (8)	0.000	0.0006 (6)	0.000
P15	0.0036 (9)	0.075 (2)	0.0057 (9)	0.000	0.0001 (7)	0.000
F1	0.009 (2)	0.0067 (19)	0.018 (2)	0.000	0.0049 (16)	0.000
F2	0.014 (2)	0.006 (2)	0.016 (2)	0.000	0.0011 (17)	0.000
F3	0.015 (2)	0.007 (2)	0.0080 (19)	0.000	0.0031 (16)	0.000
F4	0.011 (2)	0.011 (2)	0.011 (2)	0.000	-0.0003 (16)	0.000
F5	0.014 (2)	0.007 (2)	0.025 (2)	0.000	0.0108 (19)	0.000
F6	0.025 (2)	0.006 (2)	0.011 (2)	0.000	0.0077 (18)	0.000
F7	0.012 (2)	0.009 (2)	0.014 (2)	0.000	-0.0037 (17)	0.000
F8	0.018 (2)	0.007 (2)	0.014 (2)	0.000	0.0013 (18)	0.000
F9	0.015 (2)	0.007 (2)	0.015 (2)	0.000	0.0009 (17)	0.000
F10	0.120 (15)	0.071 (11)	0.171 (19)	-0.041 (10)	0.057 (14)	-0.070 (12)
O1	0.027 (4)	0.047 (5)	0.050 (5)	0.000	0.022 (4)	0.000
O2	0.013 (3)	0.056 (5)	0.022 (3)	0.000	-0.001 (2)	0.000
O3	0.025 (4)	0.063 (6)	0.021 (3)	0.000	-0.001 (3)	0.000
O4	0.024 (4)	0.056 (6)	0.040 (5)	0.000	0.003 (3)	0.000
O5	0.012 (3)	0.092 (7)	0.017 (3)	0.000	0.008 (2)	0.000
O6	0.055 (4)	0.042 (4)	0.046 (4)	-0.015 (3)	0.007 (3)	-0.007 (3)
O7	0.013 (3)	0.020 (3)	0.025 (3)	0.000	0.005 (2)	0.000
O8	0.040 (4)	0.017 (3)	0.011 (3)	0.000	0.005 (3)	0.000
O10	0.024 (3)	0.041 (4)	0.012 (3)	0.000	-0.006 (2)	0.000
O11	0.005 (2)	0.015 (3)	0.032 (3)	0.000	0.006 (2)	0.000
O15	0.026 (2)	0.0070 (17)	0.0126 (17)	0.0007 (16)	0.0081 (15)	-0.0017 (14)
O16	0.0199 (19)	0.0043 (16)	0.0193 (19)	-0.0006 (15)	-0.0065 (15)	-0.0010 (15)
O17	0.015 (3)	0.018 (3)	0.012 (3)	0.000	0.001 (2)	0.000
O18	0.0088 (16)	0.0084 (17)	0.024 (2)	-0.0007 (14)	0.0015 (15)	-0.0018 (16)
O19	0.0153 (18)	0.0068 (17)	0.024 (2)	0.0024 (15)	-0.0008 (15)	0.0014 (16)
O20	0.013 (2)	0.015 (3)	0.008 (2)	0.000	0.0044 (19)	0.000
O21	0.013 (3)	0.017 (3)	0.027 (3)	0.000	-0.007 (2)	0.000
O22	0.009 (2)	0.014 (3)	0.010 (2)	0.000	-0.0017 (19)	0.000
O23	0.0184 (19)	0.0097 (18)	0.024 (2)	0.0024 (16)	-0.0034 (16)	0.0038 (16)
O24	0.007 (2)	0.032 (4)	0.012 (3)	0.000	0.000 (2)	0.000
O25	0.018 (3)	0.010 (3)	0.021 (3)	0.000	-0.004 (2)	0.000
O26	0.0168 (19)	0.0090 (18)	0.024 (2)	-0.0024 (15)	0.0032 (16)	0.0017 (16)
O27	0.020 (2)	0.0091 (18)	0.027 (2)	0.0014 (16)	0.0096 (17)	-0.0024 (16)
O28	0.037 (3)	0.0062 (18)	0.019 (2)	0.0002 (18)	-0.0006 (18)	-0.0022 (16)
O29	0.027 (2)	0.0051 (17)	0.020 (2)	-0.0006 (16)	0.0033 (17)	-0.0002 (15)
O30	0.006 (3)	0.020 (3)	0.043 (4)	0.000	0.001 (3)	0.000
O31	0.016 (3)	0.022 (3)	0.019 (3)	0.000	0.007 (2)	0.000
O32	0.022 (3)	0.011 (3)	0.010 (2)	0.000	0.002 (2)	0.000
O33	0.012 (3)	0.014 (3)	0.023 (3)	0.000	0.006 (2)	0.000
O34	0.015 (3)	0.024 (3)	0.016 (3)	0.000	0.000 (2)	0.000
O35	0.020 (3)	0.018 (3)	0.028 (3)	0.000	0.010 (3)	0.000
O36	0.034 (4)	0.013 (3)	0.012 (3)	0.000	0.009 (2)	0.000
O37	0.017 (3)	0.016 (3)	0.014 (3)	0.000	-0.007 (2)	0.000
O38	0.026 (3)	0.035 (4)	0.009 (3)	0.000	0.007 (2)	0.000
O39	0.019 (3)	0.033 (4)	0.010 (3)	0.000	0.002 (2)	0.000
O40	0.027 (2)	0.017 (2)	0.021 (2)	-0.0084 (18)	-0.0038 (17)	0.0074 (18)
O41	0.009 (3)	0.059 (5)	0.019 (3)	0.000	-0.002 (2)	0.000
O42	0.0131 (18)	0.014 (2)	0.031 (2)	-0.0008 (16)	-0.0011 (16)	-0.0137 (18)
O43	0.016 (3)	0.062 (5)	0.008 (3)	0.000	-0.003 (2)	0.000
O44	0.010 (3)	0.019 (3)	0.041 (4)	0.000	-0.006 (3)	0.000

---

O45	0.014 (3)	0.033 (4)	0.022 (3)	0.000	-0.013 (2)	0.000
O46	0.043 (3)	0.020 (2)	0.025 (2)	0.017 (2)	0.014 (2)	0.0053 (19)
O47	0.029 (3)	0.024 (3)	0.012 (3)	0.000	0.000 (2)	0.000
O48	0.029 (4)	0.094 (8)	0.036 (5)	0.000	0.003 (4)	0.000
O49	0.049 (3)	0.036 (3)	0.038 (3)	-0.013 (3)	-0.005 (3)	0.000 (3)
Li01	0.0105 (13)	0.0175 (14)	0.0118 (13)	0.000	0.0018 (9)	0.000
Cd20	0.0105 (13)	0.0175 (14)	0.0118 (13)	0.000	0.0018 (9)	0.000
Li02	0.023 (10)	0.13 (3)	0.020 (9)	0.000	-0.005 (7)	0.000



## **Title: Structural and physical-chemical study of cadmium based phosphates and fluorophosphates**

### **Résumé**

Ce travail est consacré à l'étude cristallographique et aux propriétés électrochimiques et optiques de phosphates et fluorophosphates de cadmium. L'exploration du système NaF – CdO – NaPO<sub>3</sub> a mis en évidence un nouveau fluorophosphate de formule Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F et a permis de reconsidérer le polymorphisme du phosphate NaCdPO<sub>4</sub>. Les structures cristallines de ces deux phases ont été résolues grâce à des données de diffraction des rayons X, à partir de matériaux obtenus sous forme pulvérulente par voie céramique. La caractérisation du fluorophosphate Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F a également menée par spectroscopie infrarouge, diffusion Raman et Résonance Magnétique Nucléaire. L'étude électrochimique, menée sur des solutions solides de type Na<sub>2</sub>(Cd/Mn)PO<sub>4</sub>F, a révélé que la présence simultanée de deux cations divalents était bénéfique pour l'amélioration des taux de sodation/désodation. Les propriétés de luminescence des matériaux NaCdPO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F dopés en ions Eu<sup>3+</sup>, ion émetteur d'une fluorescence rouge, sont étroitement corrélées aux propriétés structurales. Certaines formulations de type NaCdPO<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> sont intéressantes en vue d'une application comme composante rouge dans des dispositifs d'émission de lumière. L'étude du système LiF – CdO – NaPO<sub>3</sub> a révélé l'existence d'un fluorophosphate inédit de formule Li<sub>4</sub>Na<sub>41</sub>Cd<sub>30</sub>P<sub>30</sub>O<sub>117</sub>F<sub>20</sub>. Sa structure cristalline, déterminée sur monocristal, est caractérisée par la présence d'une entité inédite PO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, où le phosphore admet une coordinence 5.

**Mots-clés :** Phosphates, structures cristallines, cadmium, luminescence, électrochimie.

### **Summary**

This work is devoted to the crystallographic study and the electrochemical and optical properties of cadmium phosphates and fluorophosphates. The investigation of the NaF - CdO - NaPO<sub>3</sub> system revealed a new fluorophosphate of formula Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F and the polymorphism of the phosphate NaCdPO<sub>4</sub>. The crystal structures of these two phases were solved using XRD powder diffraction data, from materials obtained by a ceramic route. The characterization of the fluorophosphate Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F was also carried out by infrared spectroscopy, Raman scattering and Nuclear Magnetic Resonance. The electrochemical study, carried out on solid solutions of the Na<sub>2</sub>(Cd/Mn)PO<sub>4</sub>F type, revealed that the simultaneous presence of two divalent cations was beneficial for the improvement of the sodation/desodation rates. The luminescence properties of the red emitters NaCdPO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> and Na<sub>2</sub>CdPO<sub>4</sub>F: Eu<sup>3+</sup> are closely correlated with the structural properties. Some formulations of NaCdPO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> type are of interest for application as red components in light emitting devices. The study of the LiF - CdO - NaPO<sub>3</sub> system revealed the existence of an original fluorophosphate of formula Li<sub>4</sub>Na<sub>41</sub>Cd<sub>30</sub>P<sub>30</sub>O<sub>117</sub>F<sub>20</sub>. Its crystal structure, determined on monocystal, is characterized by the presence of a novel entity PO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, where the phosphorus admits a five-fold coordination.

**Keywords:** Phosphates, crystal structures, cadmium, luminescence, electrochemistry.