



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln=Eu³⁺,Sm³⁺). Etude des propriétés de luminescence sous excitation VUV-UV

Sihem Sebai

► **To cite this version:**

Sihem Sebai. Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln=Eu³⁺,Sm³⁺). Etude des propriétés de luminescence sous excitation VUV-UV. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020]; Université de Tunis El Manar, 2018. Français. NNT: 2018CLFAC067. tel-02128368

HAL Id: tel-02128368

<https://theses.hal.science/tel-02128368>

Submitted on 14 May 2019

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.

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

UNIVERSITE TUNIS EL MANAR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES

FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Science des Matériaux

Par **Sihem SEBAI**

(Master en chimie analytique de l'université Tunis El Manar)

Synthèse et caractérisation de polyphosphates

(Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

Etudes des propriétés de luminescence sous excitation VUV-UV

Soutenue publiquement le 29/10/2018, devant la commission d'examen :

Président

Mr. Mohamed TAIEB BEN DHIA

Professeur FST - Université de Tunis El Manar

Rapporteurs

Mme Christelle GOUTAUDIER

Professeure - Université Lyon1

Mr. Habib ELHOUCHE

Professeur FST - Université de Tunis El Manar

Examinatrice

Mme Malika EL GHOZZI

Maitre de Conférences - Université Clermont-Auvergne

Directeurs de thèse

Mr. Rachid MAHIOU

Directeur de Recherche - CNRS - Université Clermont-Auvergne

Mr. Adel MEGRICHE

Maitre de Conférences FST - Université de Tunis El Manar

Invité

Mr. Daniel ZAMBON

Professeur - Université Clermont-Auvergne

Dédicaces

Je dédie ce travail en signe de reconnaissance :

A la mémoire de mon père

Qui a été toujours dans mon esprit
et dans mon cœur, je te dédie aujourd'hui
ma réussite. Que Dieu, le miséricordieux,
t'accueille dans son éternel paradis.

A ma mère

Ton soutien sans limite ainsi que l'attention particulière que
tu me portes me renforcent énormément, sans cela, je ne
serais jamais arrivée là où je suis, tu es une maman
formidable et exceptionnelle
Merci pour ton soutien et tes intarissables encouragements.

Mon frère et ma sœur

Aucune phrase ne saurait exprimer
toute l'affection et l'amour que j'ai
pour vous.

A tous ceux et celles qui me sont chère(s)

Je vous dédie ce travail en témoignage de l'affection que je porte pour vous.

Remerciements

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées dans le cadre d'une collaboration entre l'unité de recherche de chimie minérale appliquée (URCMA), sous la direction **Mr Adel MEGRICHE**, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Tunis, et le groupe Matériaux Luminescents de l'équipe Matériaux Inorganiques de l'institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF, UCA, CNRS), sous la direction de **Mr Rachid MAHIOU** et **Mr Daniel ZAMBON**. Ces groupes de recherches m'ont donné les moyens d'entreprendre mon travail de thèse dans les meilleures conditions possibles.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Que Madame **Christelle GOUTAUDIER**, Professeure à l'Université Lyon 1, Monsieur **Habib ELHOUCHE**, Professeur à la FST - Université de Tunis El Manar, trouvent ici toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux, ainsi que pour leur participation à ce jury.

Je remercie **Mr Taieb BEN DHIA**, Professeur à l'Université de Tunis El Manar, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait **Mme Malika EL GHOZZI**, Maître de Conférences à l'université Clermont Auvergne, pour avoir consacré son temps à juger ce travail et pour avoir participé à ce jury de thèse. Je la prie d'accepter mes sincères remerciements.

Mes remerciements très vifs s'adressent aussi à **Rachid MAHIOU**. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller. Sans son soutien, ses conseils, son aide et ses commentaires, cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Je tiens également à le remercier pour la pleine confiance qu'il m'a accordée dès le début de ce projet, pour le temps qu'il m'a consacré, la patience et le soutien indéfectible qu'il m'a exprimé.

Je voudrais remercier grandement mon directeur de thèse **Adel MEGRICHE** qui a cru en moi et qui m'a donné la chance de la réaliser. Merci pour vos conseils si précieux, vos encouragements et votre constant soutien tout au long de mon travail. Je le remercie également pour son humanité, sa gentillesse et son soutien moral qu'il m'a apporté à tout instant. Il m'a laissé beaucoup de liberté dans mon travail et en même temps il s'est toujours montré disponible, à l'écoute et efficace.

Je remercie aussi sincèrement mon co-directeur de thèse **Daniel ZAMBON** à l'université de Clermont-Ferrand, son encadrement a été porteur pour moi d'un enrichissement certain, tant sur le plan des connaissances acquises que sur le plan humain. Pour son soutien dans la réalisation de cette thèse, pour son immense aide et ses conseils lors de la rédaction de ce manuscrit sans oublier l'aide qu'il m'a apportée pour les démarches administratives et l'accomplissement de mes inscriptions à l'université.

J'ai vraiment eu beaucoup de chance d'avoir travaillé avec Adel, Rachid et Daniel, encore merci.

J'ai grand plaisir à remercier **M. Daniel AVIGNANT**, Professeur à l'Université Clermont Auvergne, pour son aide sur les aspects structuraux et pour sa grande disponibilité.

Je voudrais également remercier le personnel technique de l'ICCF et de la FST : **Rodolphe THIROUARD, Nathalie CAPERAA, Elodie PETIT et Khaled NASRI.**

Je tiens à remercier chaleureusement mes amis et collègues de bureau en Tunisie et également en France pour leurs coopérations efficaces. Il m'est impossible de dresser la liste exhaustive de tous mes collègues et amis d'équipe, présents ou déjà partis sans risquer d'en oublier. Qu'ils sachent simplement que je les associe à ce travail et que je n'oublierai pas ces années passées en leurs compagnies.

Enfin, ils ont été toujours à mes côtés, c'est à eux que je dédie ce rapport de thèse. A ma mère, je te vois la maman parfaite, toujours prête à se sacrifier pour le bonheur de ses enfants. Merci pour tout. A ma sœur, à mon frère et surtout à la mémoire de mon père qui a souhaité me voir docteur mais qui n'a pas réussi à nous partager cette joie. Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'avais comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'avais cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu étais toujours présent à mes côtés pour me consoler quand il fallait. Et aujourd'hui tu n'es pas là, en ce jour mémorable, pour moi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime.

Table des matières

Introduction Générale	17
Chapitre I: Etude Bibliographique	23
I- Introduction.....	25
II- Propriétés spectroscopiques des ions de terres rares	26
II-1- L'ion libre	26
II-2- L'ion dans son environnement chimique	27
II-2-1- Influence du champ cristallin	27
II-2-2- Transitions entre niveaux-règles de sélection	28
II-3- Principales caractéristiques optiques des ions lanthanidiques	29
II-3-1- Principales caractéristiques de l'ion Sm^{3+}	31
II-3-2- Principales caractéristiques de l'ion Eu^{3+}	32
III- Applications des ions de terres rares dans le domaine de l'optique	35
III-1- Les lampes fluorescentes	35
III-2- Les écrans plats	37
III-2-1- Les écrans passifs	37
III-2-2- Les écrans émissifs.....	37
III-2-3- Cas particulier des écrans plasma.....	37
III-3- Les diodes électroluminescentes	38
IV- Classification et propriétés structurales des phosphates	40
IV-1- Phosphates basiques et monophosphates	40
IV-1-1- Les phosphates basiques : $\text{O/P} > 4$	41
IV-1-2- Les monophosphates : $\text{O/P}=4$	41
IV-2- Les phosphates condensés : $\text{O/P} < 4$	41
IV-2-1- Classification et nomenclature	41
IV-2-2- Les phosphates condensés : diagramme de répartition	43
IV-3- Description structurale des polyphosphates à longue chaîne $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ (M^{I} éléments alcalins; Ln=lanthanides, Y).....	44
IV-3-1- Généralités.....	44
IV-3-2- Etude cristallographique des types I, II, III et IV	48
• IV-3-2-1- Les polyphosphates de type I	49
• IV-3-2-2- Les polyphosphates de type II.....	53
• IV-3-2-3- Les polyphosphates de type III	61
• IV-3-2-4- Les polyphosphates de type IV	65

• IV-3-2-5- Comparaison des distorsions des polyèdres cationiques dans les formes I, II, III et IV.....	69
V- Propriétés optiques des polyphosphates de terres rares.....	71
V-1- Avant-propos.....	71
V-2- Polyphosphates dopés en ions Eu^{3+}	74
V-3- Polyphosphates dopés en ions Sm^{3+}	76
Chapitre II: Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K) (Y,La,Ln) $(\text{PO}_3)_4$: (Ln=Eu^{3+}, Sm^{3+}).....	83
I- Protocoles de synthèse en voie solide.....	87
I-1- Composés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ dopés en ions Eu^{3+}	88
I-2- Composés stoechiométriques $\text{M}^{\text{I}}\text{Eu}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Li}$, Na et K).....	89
I-3- Composés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$ dopés en ions Eu^{3+}	89
I-4- Composés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ dopés en ions Eu^{3+}	90
I-5- Composés stœchiométriques $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$	91
I-6- Composés $\text{M}^{\text{I}}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Li}$, Na, K) tri-dopés en ions Tb^{3+} , Sm^{3+} et Tm^{3+}	92
II- Caractérisation des polyphosphates.....	93
II-1- Diffraction des rayons X.....	93
II-1-1- Etude particulière des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10 % Eu^{3+} ($x=0$; 0,5; 1).....	94
II-1-2- Etude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ($x=0$; 0,25; 0,5; 0,75; 1).....	96
II-1-3- Etude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$: 5% Eu^{3+} ($x=0$; 0,5; 1).....	100
II-1-4- Etude des phases $\text{M}^{\text{I}}\text{La}(\text{PO}_3)_4$	101
• II-1-4-1- Etude des phases $\text{M}^{\text{I}}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5% Eu^{3+} ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Li}$, Na, K).....	101
• II-1-4-2- Etude des phases $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5% Eu^{3+} ($x=0$, 0,1; 0,2; 0,8; 0,9; 1) ..	103
• II-1-4-3- Etude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5% Eu^{3+} ($x=0$; 0,1; 0,2; 0,8; 0,9; 1)	105
II-1-5- Etude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x=0$; 0,5; 1).....	106
II-1-6- Etude des phases $\text{M}^{\text{I}}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: Tb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Li}$, Na et K).....	108
II-2- Evolution thermique des phases $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$	111
II-2-1- Evolution thermique de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$	111
II-2-2- Evolution thermique de $\text{M}^{\text{I}}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Li}$, Na, K).....	113
II-3- Analyses thermogravimétriques.....	114
II-4- Spectroscopie Infrarouge et diffusion Raman.....	120
II-4-1- Spectroscopie infrarouge.....	120
II-4-2- Spectroscopie de diffusion Raman.....	122
II-4-3- Etude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10 % Eu^{3+} ($x=0$; 0,5; 1).....	122

II-4-4-	Etude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$ ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$)	125
II-4-5-	Etude des phases $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=0; 0,1;0,2;0,8;0,9; 1$)	129
II-4-6-	Etude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=0; 0,1;0,2;0,8;0,9; 1$).....	129
II-4-7-	Etude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x=0; 0,5; 1$).....	130
II-4-8-	Etude des phases $\text{M}^{\text{I}}\text{La}(\text{PO}_3)_4 : \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Li}$ et Na)	131
II-5-	Microscopie Electronique à Balayage couplé à EDX.....	133
Chapitre III: Etude optique de polyphosphates (Li/Na/K) (Y,La,Ln) (PO₃)₄: (Ln=Eu³⁺,Sm³⁺)		
I- Propriétés de luminescence de polyphosphates		139
II-	Travaux antérieurs: Luminescence de l'ion Eu^{3+} dans les polyphosphates.....	139
III-	Etude de la luminescence de l'ion Eu^{3+} incorporé dans les matrices $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4:10\%\text{Eu}^{3+}$ (avec $x=0;0,5$ et 1).....	141
III-1-	Excitation dans l'ultraviolet du vide (VUV).....	141
III-2-	Emission de la fluorescence	144
III-3-	Déclin de la fluorescence	147
III-4-	Etude de l'environnement de l'ion Eu^{3+} : Calcul des paramètres de Judd-Ofelt	148
IV-	Etude de la luminescence de l'ion Eu^{3+} incorporé dans les matrices $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ ($x=0; 0,25; 0,75; 1$) dopées 1%, 5%, 10%, 20% et 50% Eu^{3+} et dans les matériaux concentrés $\text{MEu}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)	155
IV-1-	Emission de la fluorescence de $\text{Li}(\text{Y,Eu})(\text{PO}_3)_4$	155
IV-2-	Emission de la fluorescence de $\text{Li}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{Y}_{1-y}\text{Eu}_y(\text{PO}_3)_4$	158
IV-3-	Emission de la fluorescence de $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{0,75}\text{Y}_{(1-y)}\text{Eu}_{(y)}(\text{PO}_3)_4$	161
IV-4-	Emission de la fluorescence de $\text{NaY}_{(1-y)}\text{Eu}_y(\text{PO}_3)_4$	162
IV-5-	Etude des matrices concentrées $\text{MEu}(\text{PO}_3)_4 : \text{M}=\text{Li}; \text{K}; \text{Na}$	163
IV-6-	Emission de la fluorescence dans $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Gd}(\text{PO}_3)_4: 5\%\text{Eu}^{3+}$ ($x=0; 1; 0,5$)	165
V-	Etude de la luminescence de l'ion Eu^{3+} incorporé dans les matrices $\text{MLa}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$ et $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{La}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$ et $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{La}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$ ($x=0; 0,0,1; 0,2; 0,8; 0,9$ et 1). 166	
V-1-	Etude de la luminescence de l'ion Eu^{3+} incorporé dans les matrices $\text{MLa}(\text{PO}_3)_4$	166
V-1-1-	Effet de la température sur la photoluminescence des phases $\text{MLa}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ et K).....	166
V-1-2-	Application de la théorie de Judd-Ofelt aux matrices $\text{MLa}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ et K).....	170
•	V-1-2-1- Etude de l'environnement de l'ion Eu^{3+} : calcul du rapport R	170
•	V-1-2-2- Etude de l'environnement de l'ion Eu^{3+} : calcul des paramètres de Judd-Ofelt.....	171
V-2-	Etude de la luminescence de l'ion Eu^{3+} incorporé dans les matrices $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{La}(\text{PO}_3)_4: \text{Eu}^{3+}$ et $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{La}(\text{PO}_3)_4: \text{Eu}^{3+}$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,8; 0,9 ; 1$).....	172

VI- Etude de la luminescence de l'ion Sm^{3+} incorporé dans les matrices $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x=0; 0.5; 1$)	174
VI-1- Excitation dans l'ultraviolet de vide (VUV)	175
VI-2- Emission de la fluorescence	178
VI-3- Déclin de fluorescence	180
VI-4- Transitions radiatives et non radiatives.....	181
VII- Etude de la fluorescence de $\text{MLa}(\text{PO}_3)_4$ ($M=\text{Li,Na,K}$) tridopées par $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	185
Conclusion Générale	193
Annexes.....	197

Liste des figures

Figure 1 : Séquence des interactions conduisant à un niveau d'énergie de l'ion TR^{3+} dans un cristal (d'après [7]).	28
Figure 2 : Configuration électronique de quelques ions de terres rares.	30
Figure 3 : Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+} dans YAM.	32
Figure 4 : Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans un cristal de $LaCl_3$.	33
Figure 5 : Spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe.	37
Figure 6 : Combinaison LED UV ou bleue et matériaux luminescents pour la génération de la lumière blanche.	40
Figure 7 : Diagramme de répartition des phosphates condensés dans les systèmes ternaires de type $P_2O_5-A_2O-M_2O_3$.	44
Figure 8 : Principales caractéristiques cristallographiques des polyphosphates $M^I Ln(PO_3)_4$ (M^I = éléments monovalents ; Ln = lanthanides, yttrium).	47
Figure 9 : Projection de la structure de $LiSm(PO_3)_4$ le long de l'axe b.	50
Figure 10 : Projection de la structure de $LiY(PO_3)_4$ le long de l'axe c.	50
Figure 11 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $LiY(PO_3)_4$ de type I.	52
Figure 12 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $LiLa(PO_3)_4$ de type I.	52
Figure 13 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $LiSm(PO_3)_4$ de type I.	53
Figure 14 : (a) Positionnement relatif des chaînes dans la structure. (b) Détails de la chaîne crénelée infinie $(PO_3)_\infty$.	55
Figure 15 : Détails des connexions entre les chaînes $(PO_3)_\infty$ et les antiprismes LnO_8 dans les polyphosphates de type II.	56
Figure 16 : Détails des connexions entre les chaînes $(PO_3)_\infty$ et les antiprismes LnO_8 dans les polyphosphates de type II.	57
Figure 17 : Projection de la structure selon la direction $[010]$.	57
Figure 18 : Projection de la structure de $NaSm(PO_3)_4$ le long de la direction b.	58
Figure 19 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $NaY(PO_3)_4$ de type II.	59
Figure 20 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $NaLa(PO_3)_4$ de type II.	60
Figure 21 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $NaSm(PO_3)_4$ de type II.	60
Figure 22 : Schéma montrant les connexions entre les antiprismes LnO_8 et les chaînes infinies $(PO_3)_\infty$. (a) Connexions tridentate et monodentate de deux chaînes, (b) Connexions bidentates des deux autres chaînes orthogonales aux précédentes.	62
Figure 23 : Vue d'ensemble de la structure $KPr(PO_3)_4$ projetée suivant $[0\ 1\ 0]$.	62
Figure 24 : Enchaînement des polyèdres cationiques dans la structure $KPr(PO_3)_4$ de type III.	63
Figure 25 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $KY(PO_3)_4$ de type III.	64
Figure 26 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $KLa(PO_3)_4$ de type III.	65
Figure 27 : Schémas représentant les différents modes de connexion des chaînes sur les antiprismes LnO_8 dans les polyphosphates $M^I Ln(PO_3)_4$ de type IV.	67

Figure 28 : Vue d'ensemble de la structure du polyphosphate $\text{KEu}(\text{PO}_3)_4$ de type IV projetée suivant la direction $[1\ 0\ 0]$	68
Figure 29 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10 % Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,5 ; 1$)..	94
Figure 30 : Diffractogrammes de rayons X de (a) $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ; (b) $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ; (c) $\text{Li}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ; (d) $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{0,75}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ; (e) $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} respectivement.....	97
Figure 31 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{PO}_3)_4$	99
Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$) recuits à $T = 500^\circ\text{C}$	100
Figure 33 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 1$) recuits à $T = 600^\circ\text{C}$	100
Figure 34 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Gd}(\text{PO}_3)_4$: 5% Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,5 ; 1$) .	101
Figure 35 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$, $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ non dopés élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$	102
Figure 36 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{LiLa}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{PO}_3)_4$ élaboré par voie solide à 400, 450, 700 $^\circ\text{C}$	103
Figure 37 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5% Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2$) élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$ et 600°C	104
Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5% Eu^{3+} ($x = 0,9 ; 0,8 ; 1$) élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$ et 600°C	104
Figure 39 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5% Eu^{3+} ($x = 0,8 ; 0,9 ; 1$) élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$ et 700°C	105
Figure 40 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5% Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2$) élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$ et 600°C	106
Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$)	107
Figure 42 : Diffractogrammes de rayons X des phosphates $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$: Tb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$	109
Figure 43 : Diffractogrammes de rayons X des phosphates $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$: Tb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$	110
Figure 44 : Diffractogrammes de rayons X des phosphates $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$: Tb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$	110
Figure 45 : Evolution thermique du diffractogramme X de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ élaboré par voie solide	112
Figure 46 : Evolution thermique des diffractogrammes X de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ élaboré par voie solide	115
Figure 47 : Evolution thermique des diffractogrammes X de $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ élaboré par voie solide	116
Figure 48 : Evolution thermique des diffractogrammes X de $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ élaboré par voie solide	117
Figure 49 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles enregistrées sur les poudres $\text{NaLa}_{0,97}\text{Tb}_{0,01}\text{Sm}_{0,01}\text{Tm}_{0,01}(\text{PO}_3)_4$ élaborées par voie solide	119

Figure 50 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles enregistrées sur les poudres $\text{LiLa}_{0.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_3)_4$ élaborées par voie solide.....	119
Figure 51 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles enregistrées sur les poudres $\text{KLa}_{0.97}\text{Sm}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}(\text{PO}_3)_4$ élaborées par voie solide	120
Figure 52 : Spectres IR des polyphosphates $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10 % Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,5 ; 1$)	124
Figure 53 : Spectres Raman des polyphosphates non dopés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: (1) phase au Li; (2) phase au Na; (3) phase mixte $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}$	124
Figure 54 : Spectres IR des polyphosphates : (a) $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ; (b) $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ; (c) $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ; (d) $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ; (e) $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} respectivement.....	126
Figure 55 : Spectres IR $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$:10% Eu^{3+} élaborés par voie solide à $T = 500^\circ\text{C}$	127
Figure 56 : Spectres IR $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$:10% Eu^{3+} élaborés par voie solide à $T = 600^\circ\text{C}$	127
Figure 57 : Spectres IR des composés $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5 % Eu^{3+} ($x = 0,8 ; 0,9 ; 1$) élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$ et 700°C	128
Figure 58 : Spectres IR des composés $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5 % Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2$) élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$ et 700°C	128
Figure 59 : Spectres IR des composés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5 % Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2$) élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$ et 600°C	129
Figure 60 : Spectres IR des composés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4$: 5 % Eu^{3+} ($x = 0,8 ; 0,9 ; 1$) élaborés par voie solide à $T = 400^\circ\text{C}$ et 600°C	129
Figure 61 : Spectres IR des polyphosphates $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x=0; 0,5; 1$).....	131
Figure 62 : Spectres Raman des polyphosphates $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$)	131
Figure 63 : Spectres IR de $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$: Tb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+}	132
Figure 64 : Spectres IR de $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$: Tb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+}	132
Figure 65 : Clichés MEB couplés à EDX des phases $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} , $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} et $\text{Na}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+}	133
Figure 66 : Spectres d'excitation VUV-UV de $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$:10% Eu^{3+} (avec $x = 0 ; 0,5$ et 1).....	141
Figure 67 : Spectres d'émission des composés $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,5 ; 1$).....	144
Figure 68 : Spectres d'émission haute résolution des fluorescences $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de l'ion Eu^{3+} dans les phases $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$:10% Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,5 ; 1$).....	145
Figure 69 : Déclins de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans les composés $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$)	147
Figure 70 : Spectres d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$ élaborée par voie solide.....	156
Figure 71 : Variation de l'intensité d'émission de la fluorescence $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} dans $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+}	158
Figure 72 : Spectres d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ élaborée par voie solide.....	159

Figure 73 : Variation de l'intensité d'émission de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} dans $Li_{0.75}Na_{0.25}Y(PO_3)_4 : Eu^{3+}$	161
Figure 74 : Spectres d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $Li_{0.25}Na_{0.75}Y(PO_3)_4$ élaborée par voie solide	161
Figure 75 : Spectres d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $NaY(PO_3)_4$ élaborée par voie solide	163
Figure 76 : Variation de l'intensité d'émission de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} dans $NaY(PO_3)_4 : Eu^{3+}$	163
Figure 77 : Spectres d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans les matrices $MEu(PO_3)_4$ ($M = Li, Na, K$) élaborées par voie solide à $400^\circ C$	164
Figure 78 : Spectres de photoluminescence de $Li_xNa_{(1-x)}Gd(PO_3)_4$ dopés à 5% Eu^{3+} ($x = 0 ; 1 ; 0,5$) synthétisés à $T = 400^\circ C$	165
Figure 79 : Spectres d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} (5%) dans la matrice $MLa(PO_3)_4$ ($M = Li, K$) élaborée par voie solide à différentes températures ($T = 350^\circ C$; $T = 450^\circ C$)	167
Figure 80 : Spectre d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $NaLa_{0.95}Eu_{0.05}(PO_3)_4$ élaborée par voie solide à $600^\circ C$	167
Figure 81 : Spectre d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $KLa_{0.95}Eu_{0.05}(PO_3)_4$ élaborée par voie solide à $T = 700^\circ C$	168
Figure 82 : Spectre d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $LiLa_{0.95}Eu_{0.05}(PO_3)_4$ élaborée par voie solide à $T = 700^\circ C$	168
Figure 83 : Spectres d'émission de $Li_xNa_{(1-x)}La_{0.95}Eu_{0.05}(PO_3)_4$ ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2$) élaborés par voie solide à $400^\circ C$ ($600^\circ C$ pour $NaLa(PO_3)_4 : Eu^{3+}$)	172
Figure 84 : Spectres d'émission de $Li_xNa_{(1-x)}La_{0.95}Eu_{0.05}(PO_3)_4$ ($x = 1 ; 0,8 ; 0,9$) élaborés par voie solide à $400^\circ C$ ($700^\circ C$ pour $LiLa(PO_3)_4 : Eu^{3+}$)	173
Figure 85 : Spectres d'émission de $K_xNa_{(1-x)}La_{0.95}Eu_{0.05}(PO_3)_4$ ($x = 1 ; 0,8 ; 0,9$) élaborés par voie solide à $400^\circ C$ ($700^\circ C$ pour $LiLa(PO_3)_4 : Eu^{3+}$)	173
Figure 86 : Spectres d'émission de $Na_xK_{(1-x)}La_{0.95}Eu_{0.05}(PO_3)_4$ ($x = 1 ; 0,9 ; 0,8$) élaborés par voie solide à $400^\circ C$ ($600^\circ C$ pour $NaLa(PO_3)_4 : Eu^{3+}$)	174
Figure 87 : Spectres d'excitation de Sm^{3+} dans $NaSm(PO_3)_4$: Sm1, $LiSm(PO_3)_4$: Sm2 et $Na_{0.5}Li_{0.5}Sm(PO_3)_4$: Sm3	175
Figure 88 : Spectres d'émission de Sm^{3+} dans $NaSm(PO_3)_4$: Sm1, $LiSm(PO_3)_4$: Sm2 et $Na_{0.5}Li_{0.5}Sm(PO_3)_4$: Sm3 à température ambiante sous excitation à 162 nm	179
Figure 89 : Courbes de déclin de fluorescence de l'état excité $^4G_{5/2}$ des ions Sm^{3+} dans Sm1 : $NaSm(PO_3)_4$, Sm2 : $LiSm(PO_3)_4$ et Sm3 : $Na_{0.5}Li_{0.5}Sm(PO_3)_4$	180
Figure 90 : Diagramme d'énergie de l'ion Sm^{3+} : mécanisme de relaxation croisée	184
Figure 91 : Spectres d'excitation de $LiLa(PO_3)_4$ tridopés Tb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+}	187
Figure 92 : Spectres d'émission de $NaLa(PO_3)_4$ tridopés $xTb^{3+}/ySm^{3+}/zTm^{3+}$ à différentes longueurs d'onde d'excitation élaborés par voie solide	188
Figure 93 : Spectres d'émission de $LiLa(PO_3)_4$ tridopés $xTb^{3+}/ySm^{3+}/zTm^{3+}$ à différentes longueurs d'onde d'excitation élaborés par voie solide	188

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques des principales transitions observées pour Eu^{3+}	34
Tableau 2 : Principales caractéristiques cristallochimiques des polyphosphates à longues chaînes de formule générale $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ (M^{I} =éléments alcalins, Tl, NH_4 et Ln=lanthanides, Y).....	48
Tableau 3 : Données cristallographiques sur les polyphosphates de type I étudiés dans ce travail (groupe d'espace $\text{C}2/\text{c}$).....	49
Tableau 4 : Distorsion des polyèdres $[\text{LiO}_4]$ et $[\text{LnO}_8]$ dans les composés $\text{LiLn}(\text{PO}_3)_4$ de type I.....	51
Tableau 5 : Données cristallographiques sur les polyphosphates de type II étudiés dans ce travail (groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$).....	54
Tableau 6 : Distorsion des polyèdres $[\text{NaO}_6]$ et $[\text{LnO}_8]$ dans les composés $\text{NaLn}(\text{PO}_3)_4$ de type II.....	59
Tableau 7 : Données cristallographiques sur les polyphosphates de type III étudiés dans ce travail (groupe d'espace $\text{P}2_1$).....	61
Tableau 8: Distorsion des polyèdres $[\text{KO}_8]$ et $[\text{LnO}_8]$ dans les composés $\text{KLn}(\text{PO}_3)_4$ de type III.....	64
Tableau 9 : Données cristallographiques sur $\text{KY}(\text{PO}_3)_4$ de type IV étudié dans ce travail (groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$).....	65
Tableau 10 : Distorsion des polyèdres $[\text{KO}_8]$ (type III) et $[\text{KO}_9]$ (type IV) et $[\text{LnO}_8]$ dans les composés $\text{KEu}(\text{PO}_3)_4$ de type III et IV.....	69
Tableau 11 : Données cristallographiques pour les polyphosphates $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ (M^{I} =Li, Na, K; Ln=La, Sm, Eu, Y).....	70
Tableau 12 : Principaux réactifs utilisés pour la synthèse des polyphosphates.....	88
Tableau 13 : Formulations des polyphosphates dopés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{1-y}\text{Eu}_y(\text{PO}_3)_4$ élaborés par voie solide.....	89
Tableau 14 : Formulations des polyphosphates dopés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{PO}_3)_4$ élaborés par voie solide.....	91
Tableau 15 : Formulations des polyphosphates dopés $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{PO}_3)_4$ élaborés par voie solide.....	91
Tableau 16 : Formulations des polyphosphates $\text{M}^{\text{I}}\text{La}(\text{PO}_3)_4$ (M^{I} =Li, Na, K) tri-dopés en ions Tb^{3+} , Sm^{3+} et Tm^{3+} élaborés par voie solide.....	92
Tableau 17 : Données cristallographiques des composés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} ($x=0; 0,5; 1$).....	96
Tableau 18 : Données cristallographiques des composés $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$, $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ et $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$	108
Tableau 19 : Positions des différentes bandes et transitions d'excitation de $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} (avec $x=0; 0,5$ et 1).....	141
Tableau 20: Variation du rapport d'asymétrie R dans les trois échantillons.....	146
Tableau 21 : Constantes de temps de déclin mesurées pour les échantillons étudiés	147
Tableau 22: Carré des éléments de matrice réduits de l'ion Eu^{3+}	150
Tableau 23 : Intensités intégrées d'émission et rapports d'intensité dans les composés $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+}	152
Tableau 24: Valeurs calculées pour les paramètres de Judd-Ofelt à partir des spectres d'émission pour $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10 % Eu^{3+} (avec $x=0; 0,5$ et 1).....	153
Tableau 25 : Paramètres d'intensité J-O (Ω_2) et (Ω_4) de Eu^{3+} dans divers matrices hôtes	153

Tableau 26 : Rapport de branchement et durée de vie radiative calculés pour $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} (avec $x=0;0,5$ et 1).....	154
Tableau 27 : Position des transitions d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1, 2, 4$) pour les matrices $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ($T=300$ K).....	157
Tableau 28: Position des transitions d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0 -4$) pour les matrices $\text{Li}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: Eu^{3+} ($T=300$ K)	160
Tableau 29: Eclatement du multiplet $^7\text{F}_1$ et barycentre des transitions Stark de l'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{MLa}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{PO}_3)_4$ ($M=\text{K}, \text{Na}, \text{Li}$) à 300 K.	169
Tableau 30: Variation du rapport d'asymétrie R pour les 3 échantillons étudiés	170
Tableau 31: Valeurs calculées à partir des spectres d'émission pour les paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 et Ω_4 pour les 3 composés $\text{MLa}(\text{PO}_3)_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ ($M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)	171
Tableau 32: Rapports de branchement et durée de vie radiative calculés pour les échantillons étudiés.....	171
Tableau 33 : Position de la bande de transfert de charge CTB dans quelques phosphates	176
Tableau 34: Energie de l'état de transfert de charge ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$) dans les échantillons synthétisés	177
Tableau 35: La position des principaux pics d'émission de Sm^{3+} dans $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ (Sm1), $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ (Sm2) et $\text{Na}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ (Sm3) à température ambiante sous une excitation dans le VUV à 162 nm	179

Introduction Générale

Les matériaux luminescents, particulièrement les matériaux dopés ou stœchiométriques en ions de terres rares, font aujourd'hui partie intégrante de notre environnement journalier. Ils présentent une histoire riche de succès en termes d'applications; de nombreuses études ont été réalisées en raison de leur diversité de structures et de leur diversité de domaines d'applications tels que les lampes fluorescentes qui présentent l'avantage de couvrir tout le domaine spectral visible, les dispositifs d'affichage à excitation plasma dans le VUV, les lasers dans les domaines UV et infrarouge qui ouvrent la perspective de générer des émissions visibles intenses pour les systèmes à projection [1] par conversion Stokes (ou Down-Conversion-DC) ou anti-Stokes (ou Up-Conversion-UC) [2; 3].

Parmi ces matériaux, on trouve les phosphates de terres rares qui forment une grande famille de composés cristallisés ou vitreux, qui focalisent, depuis plusieurs années, l'attention des chercheurs à travers le monde [4; 5; 6].

Ces travaux ont montré que les matrices phosphatées, répondent favorablement aux conditions requises pour être employées dans les différentes applications mentionnées quand ils sont dopés par des ions de terres rares. Parmi ces composés inorganiques on trouve les polyphosphates condensés de formule générale $M^I Ln(PO_3)_4$ contenant des cations monovalent ($M^I = Li, Na, K, \dots$) et lanthanides ($Ln = Eu, La, Ce, Nd, \dots$). Ils sont particulièrement intéressants vues leurs potentialités optiques particulières. Notamment, depuis la découverte de l'effet laser dans les matériaux NdP_5O_{14} [7; 8] et $LiNd(PO_3)_4$ [9], les travaux de recherche sur les éléments de terres rares et les phosphates condensés de ces cations, se sont intensifiés aussi bien sur le plan fondamental et du point de vue spectroscopique [10; 11], que dans le domaine de la recherche vers le développement de nouvelles applications [12; 13]. Parmi les domaines d'application concernés on trouve l'éclairage domestique (lampes fluorescentes, diodes électroluminescentes, LEDs...) la visualisation (écrans électroluminescents, panneaux à plasma) ...

En effet, la grande variété structurale de ces matrices permet d'obtenir des composés dont les propriétés optiques peuvent être optimisées. Ces matrices hôtes sont appropriées pour accueillir les ions de terres rares qui sont caractérisés par des propriétés spectroscopiques intéressantes, surtout par leurs spectres uniques de raies d'émission fines, qui couvrent la quasi-totalité du domaine spectral UV-Visible-IR.

Nous exposerons les résultats de nos recherches en trois chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit comporte une étude bibliographique qui reporte des généralités sur les matrices phosphates en focalisant l'attention sur les matériaux de type polyphosphates $M\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ concentrés, dopés et tridopés qui nous ont intéressés.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la méthode de synthèse par voie solide que nous avons choisie pour la préparation de toutes les phases de formulation $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$, $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75$ et 1), et les phosphates condensés mixtes $M\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ et $M^I_xM^{II}_{1-x}\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ avec M^I et $M^{II} = \text{Li}, \text{Na}$ et K et $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$. Deux ions lanthanides structuraux sont considérés pour la synthèse, à savoir l'yttrium et le lanthane sur lesquels on a introduit les ions dopants Eu^{3+} . En effet la possibilité de mixer des cations monovalents comme $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ offre la possibilité de générer toute une famille de composés aux propriétés de luminescence modulables. Les caractérisations physico-chimiques de ces matériaux sont également reportées dans ce deuxième chapitre. Les matériaux ont été caractérisés par diverses techniques, telles que la diffraction des rayons X, les spectroscopies infrarouge et Raman, la microscopie électronique à balayage et les analyses thermiques (ATD/ATG). Ces techniques ont permis de confirmer la pureté des matériaux synthétisés.

Le troisième chapitre expose les propriétés optiques des polyphosphates élaborés, en relation étroite avec les caractéristiques structurales des matériaux. L'intention de cette partie était d'avoir un aperçu proche de la structure des centres émetteurs dans ces matériaux sous excitation VUV. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des propriétés spectroscopique de l'ion samarium (Sm^{3+}) dans ce type de phosphates qui, à cause de leur structure en chaîne $(\text{PO}_3)^n$, assurent l'isolement de ces ions grâce à des distances Sm-Sm relativement longues empêchant l'apparition du phénomène d'extinction de fluorescence par effet de concentration. D'autre part l'ion europium trivalent Eu^{3+} a été utilisé non seulement comme ion générateur de fluorescence, mais également pour obtenir des informations sur la symétrie de site, permettant ainsi de relier les résultats de l'étude optique aux données cristallographiques par le biais de ses propriétés de sonde structurale. Une dernière partie mineure de ce troisième chapitre est consacrée à une brève étude de luminophores émettant une lumière blanche. Trois ions de terres rares ont été utilisés à savoir Tb^{3+} , Sm^{3+} et Tm^{3+} introduits simultanément dans les différentes matrices de type polyphosphates $M^I\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ avec $M^I = \text{Li}$ et Na .

Introduction Générale

Ce manuscrit s'achève par une conclusion dans laquelle nous résumons l'essentiel des résultats obtenus et proposons des perspectives à ce travail.

L'éventail des techniques instrumentales utilisées tout au long de ce travail est décrit en annexe.

Références bibliographiques

- [1] Y. K. Su, Y.M. Peng, R.Y. Yang, J.L. Chen, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1598-1602.
- [2] A. Jouini. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [3] M. Bagieu, Thèse, Université Scientifique et Médicale et Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1980.
- [4] P. Dorenbos, T. Shalapska, G. Stryganyuk, A. Gektin, A. Voloshinovskii, *J. Lumin.* 131 (2011) 633-639.
- [5] M. Saito, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *Solid State Sciences* 6 (2004) 1013-1018.
- [6] J. Zhu, W.D. Cheng, D.S. Wu, H. Zhang, Y.J. Gong, H.N. Tong, D. Zhao, *J. Alloys Compds.* 454 (2008) 419-426.
- [7] H.G. Danielmeyer, H. P. Weber, *IEEE J. Quantum Elec.* 8 (1972) 805-808.
- [8] H.P. Weber, T.C. Damen, H.G. Danielmeyer, B.C. Tofield, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 534-536.
- [9] J. Nakano, T. Yamada, *J. Amer. Ceram. Soc.* 59 (1976) 172-173.
- [10] F. Auzel, *J. Lumin.* 45 (1990) 341-345.
- [11] X.B. Chen, G.Y. Zhang, Y.H. Mao, Y.B. Hou, Y. Feng, Z. Hao, *J. Lumin.* 69 (1996) 151-160.
- [12] V.P. Gapontsev, S.M. Matitsin, A.A. Isineev, V.B. Kravchenko, *J. Opt. Laser Technol.* 14 (1982) 189-196.
- [13] S. Taccheo, P. Laporta, S. Longhi, O. Svelto, C. Svelto, *Appl. Phys. B* 63 (1996) 425-436.

Chapitre I:
Etude Bibliographique

I- Introduction

Depuis la découverte de l'effet laser dans un phosphate condensé concentré en néodyme au début des années 70 [1,2], la recherche orientée vers les composés phosphatés de terres rares suscite un engouement toujours très fort dans les laboratoires de recherche, le but étant toujours de trouver le meilleur candidat pour des applications optiques diverses, tout en balayant le domaine des longueurs d'onde de l'ultraviolet à l'infrarouge, d'autant plus que la richesse spectroscopique des éléments de terres rares est immense. La grande variété structurale des phosphates permet d'obtenir des composés dont les propriétés optiques peuvent être optimisés. De manière générale, ces matériaux ont des potentialités dans les lampes fluorescentes et dans les LED, mais aussi dans les dispositifs d'affichage à excitation plasma dans le VUV car ils présentent l'avantage de couvrir tout le domaine spectral visible. D'autre part, l'avènement de diodes laser dans le domaine UV et infrarouge ouvre la perspective de générer des émissions visibles [3] par conversion Stokes (ou Down-conversion-DC) ou anti-Stokes (ou up-conversion-UC) [4,5]. Dans ce contexte, de nombreux travaux sont menés en vue de rechercher des nouvelles formulations de phosphates à base de métaux monovalents (M^I) et de terres rares (Ln) présentant des propriétés physiques intéressantes dans les domaines variés.

La compréhension des mécanismes à l'origine de l'émission de fluorescence est primordiale car elle permet d'orienter le choix des matériaux, leur composition et les taux de dopage en centres émetteurs compatibles avec des rendements de conversion lumineux optimaux.

Le travail abordé dans cette thèse s'établit dans le cadre des recherches menées au sein de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand sur les matériaux phosphatés. Cette étude est placée dans une approche globale de l'élaboration de polyphosphates de terres rares et de leur caractérisation. Les phosphates condensés mixtes de formulation $M^I Ln(PO_3)_4$ où M^I est un cation monovalent et Ln un élément lanthanidique ou plus généralement une terre rare suscitent beaucoup d'intérêt en raison de l'importance de leurs applications. D'autre part, la possibilité de mixer des cations monovalents comme Li, Na et K offre la possibilité de générer une famille importante de composés aux propriétés de luminescence modulables. Deux ions structuraux (Ln) sont considérés : l'yttrium (Y) et le lanthane (La) sur lesquels seront introduits l'ion dopant Eu^{3+} pour son utilisation comme sonde structurale optique ses

propriétés d'émission dans le rouge. Nous considérons également la fluorescence de l'ion Sm^{3+} dans des matériaux concentrés en cet ion.

Ce chapitre nous permettra d'exposer les généralités sur les propriétés spectroscopiques de terres rares et les grandes tendances des applications des terres rares dans le domaine de l'optique. Nous aborderons également une brève étude cristallographique sur les polyphosphates étudiés qui nous permettra de dégager les principales caractéristiques structurales. Quelques exemples issus de la littérature sur les propriétés optiques des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} introduits comme dopants dans ces matrices nous permettront de situer l'état de l'art sur cette catégorie particulière de matériaux fluorescents.

II- Propriétés spectroscopiques des ions de terres rares

II-1- L'ion libre

Les niveaux d'énergie des ions de terre rare peuvent être décrits par l'hamiltonien de l'ion libre, car ils sont indépendants du réseau cristallin. La détermination des niveaux d'énergie est possible à l'aide d'un hamiltonien qui regroupe toutes les interactions entre les électrons 4f et leur environnement, H_{il} est l'hamiltonien de l'ion libre. Les interactions les plus importantes sont associées aux hamiltoniens notés respectivement : H_{conf} , $H_{\text{repulsion}}$, H_{SO} , donc l'hamiltonien d'un ion à N électrons dans la sous couche incomplète 4f s'écrit :

$$H_{il} = H_{\text{conf}} + H_{\text{repulsion}} + H_{\text{SO}}$$

Cet hamiltonien contient trois termes du même ordre de grandeur. H_{conf} est l'hamiltonien de configuration électronique comprenant l'énergie cinétique des électrons et leur énergie potentielle, calculées pour un champ central créé par le noyau :

$$H_{\text{conf}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_i^2}{2m} + V(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right)$$

$\frac{P_i^2}{2m}$ est l'énergie cinétique de l'électron et $-\frac{Ze^2}{r_i}$ représente l'interaction de l'électron

i avec le noyau de charge Ze et écrantée du noyau, et r_i la position de l'électron i par rapport au noyau. Dans le cas des ions lanthanides, seuls les électrons de la sous couche 4f contribuent à la structure énergétique, les autres couches étant pleines. Les électrons de cette couche seront considérés comme indépendants.

$H_{\text{repulsion}}$ est l'hamiltonien de répulsion électronique entre le $i^{\text{ème}}$ et le $j^{\text{ème}}$ électron, où :

$$H_{\text{répulsion}} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ j>i}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j>i}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} = K \sum_{\substack{i,j=1 \\ j>i}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} = K \sum_{\substack{i,j=1 \\ j>i}}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

avec : $\vec{r}_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

r_{ij} → représente la distance entre l'électron i et l'électron j , avec $j > i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$, est

l'opérateur de répulsion coulombienne entre $i^{\text{ème}}$ et le $j^{\text{ème}}$ électron.

H_{S-O} est caractéristique du couplage spin-orbite et lève la dégénérescence des niveaux ^{2S+1}L en J niveaux avec $L - S \leq J \leq L + S$, il s'écrit :

$$H_{S-O} = \lambda_i \sum S_i \cdot J_i$$

Avec λ_i : coefficients de couplage spin-orbite.

II-2- L'ion dans son environnement chimique

II-2-1- Influence du champ cristallin

Lorsque l'ion libre est introduit dans une matrice vitreuse ou cristalline, de façon qu'on puisse négliger les interactions entre les ions de terres rares, Dans la plupart des cas, l'ion de terre rare trivalent TR^{3+} se substitue à un cation dans un ou plusieurs sites spécifiques, est entouré d'anions (oxygène, fluor, soufre, chlore ou brome etc...). Il devient nécessaire de prendre en compte l'interaction entre l'ion de terre rare et le champ électrique créé par les ligands : il s'agit du champ cristallin.

La première action du champ cristallin est de briser la symétrie sphérique de l'ion libre de terre rare. Cette symétrie est alors remplacée par la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par l'ion de terre rare. Cet abaissement de symétrie se traduit par une levée de dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ qui se décomposent en $(2J+1)$ sous niveaux Stark si J est entier, et en $(J+1/2)$ sous niveaux si J est demi-entier. Le nombre des sous niveaux Stark attendus dépend d'une part de la nature de l'ion de terre rare et d'autre part de la symétrie ponctuelle [6].

Cependant, la couche $4f^n$ étant isolée de l'environnement extérieur à l'ion dopant par les couches $5s^2$ et $5p^6$, l'effet du champ cristallin restera assez faible. Ce phénomène

d'écrantage permet d'étudier le champ cristallin comme une perturbation appliquée à l'ion libre. L'hamiltonien d'un ion TR^{3+} dans une matrice est alors :

$$H = H \text{ ion libre} + H \text{ champ cristallin}$$

La figure 1 représente dans le cas des ions de terres rares, l'ordre de grandeur des différentes interactions mises en jeu (répulsion électronique, configuration, spin-orbite et éclatement du au champ cristallin). Les levées de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet de ces perturbations ainsi que les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentées sur la figure 1 où H_{cd} est l'interaction coulombienne, H_{so} est l'interaction spin orbite, H_{cc} est celui du champ cristallin.

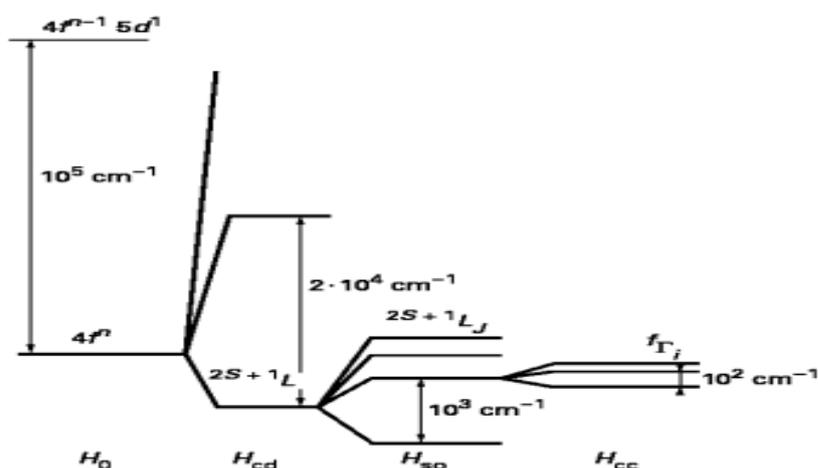


Figure 1 : Séquence des interactions conduisant à un niveau d'énergie de l'ion TR^{3+} dans un cristal (d'après [7]).

II-2-2- Transitions entre niveaux-règles de sélection

L'interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions entre les niveaux d'énergie $^{2S+1}L_J$, transitions régies par des règles de sélection. L'interaction des électrons de la terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [8]: les transitions dipolaires électriques et les transitions dipolaires magnétiques. Ces transitions et leurs intensités sont régies par des règles de sélection.

Les règles de Laporte stipulent que :

- Les transitions dipolaires électriques sont permises uniquement entre des états de parités opposées, par exemple $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$.

- Les transitions dipolaires magnétiques sont permises entre configurations de même parité dans les transitions intraconfigurationnelles, $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ par exemple.

Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelés *transitions dipolaires forcées*.

- Les règles de sélection pour ces transitions dipolaires électriques sont alors :

$$\Delta l = \pm 1 \quad \Delta L \leq 6 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta J| \leq 6$$

Notons que ces transitions dipolaires électriques restent strictement interdites dans le cas d'un site possédant un centre d'inversion.

- Les règles de sélection pour les transitions dipolaires magnétiques sont :

$$\Delta S = 0 \quad \text{et} \quad |\Delta J| = 0; \pm 1 \quad (\text{les transitions } 0 \leftrightarrow 0 \text{ sont toutefois interdites}).$$

II-3- Principales caractéristiques optiques des ions lanthanidiques

Depuis la découverte du laser YAG : Nd^{3+} en 1964 par Geusic, une recherche intense a été consacrée d'abord au néodyme et ensuite à d'autres terres rares comme Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} et Yb^{3+} . Les lanthanides représentent un groupe constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de $Z = 57$ (lanthane) au $Z = 71$ (lutécium). Le groupe des terres rares est constitué des lanthanides auxquels on ajoute l'yttrium et le scandium.

Plus particulièrement, l'yttrium possède la même valence 3 que les ions lanthanidiques, un rayon ionique et une électronégativité similaire à l'holmium et à l'erbium. Il possède des propriétés physico-chimiques analogues à ces derniers. Cet ion est intéressant du fait qu'il est non luminescent et peut donc servir, comme le lanthane et le lutécium, d'ion d'accueil pour les ions de terres rares luminescents.

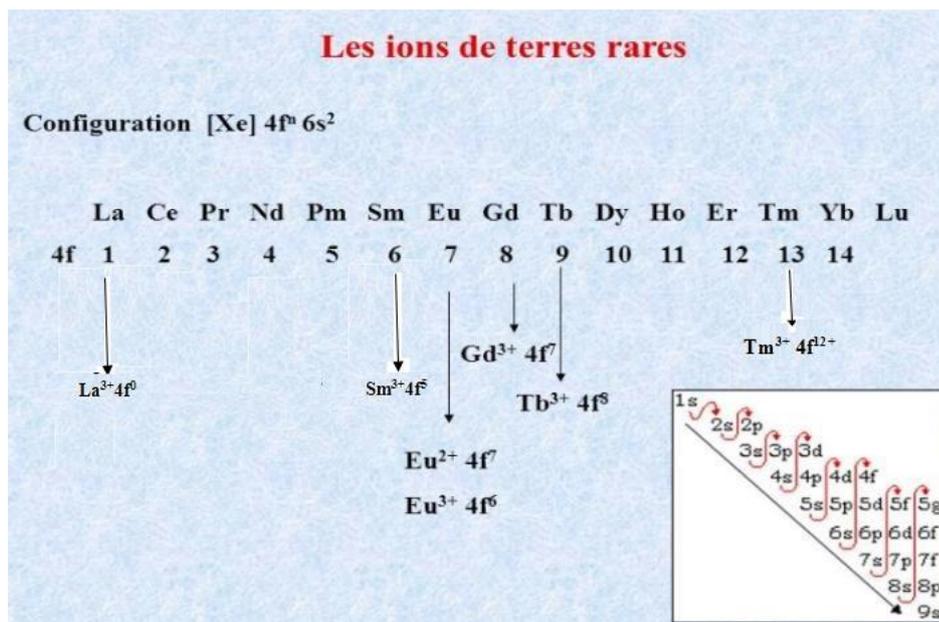


Figure 2 : Configuration électronique de quelques ions de terres rares.

La particularité des ions lanthanides réside dans leur structure électronique. Leur configuration électronique s'écrit comme suit : [Xe] 4fⁿ 6s² (Fig. 2). Ces structures électroniques ne diffèrent donc que par le nombre d'électrons f qui jouent un rôle primordial dans les propriétés optiques. Les ions de terre rare trivalents peuvent exister dans une matrice cristalline sous deux formes :

- ❖ Soit comme un constituant non luminescent dans la matrice, lorsque l'ion Ln³⁺ présente une couche 4fⁿ vide (La³⁺) ou saturée (Lu³⁺). Les configurations 4f⁰ (La³⁺) et 4f¹⁴ (Lu³⁺) sont particulièrement stables et ne permettent que des transitions interconfigurationnelles 4f-5d. Par ailleurs, le premier niveau excité de l'ion Gd³⁺, pour lequel la configuration électronique est à moitié remplie, est situé à environ 6,2 eV du niveau fondamental. Cet ion est connu pour présenter essentiellement une fluorescence dans le domaine de l'ultraviolet.
- ❖ Soit comme un centre optiquement actif si dans la configuration 4fⁿ, n étant différent de 0 et 14. Dans ce cas, les ions trivalents sont très fortement fluorescents lorsqu'on les soumet à une excitation, le retour à l'état fondamental étant accompagné de l'émission d'un rayonnement sous forme de raie fine (à l'exclusion des ions Ce³⁺ et Eu²⁺ par exemple connus pour leur émission sous forme de bande) ce qui conduit à une grande pureté de couleur.

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 $4f^n$ ($5s^2, 5p^6$), 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 faibles. Or, comme nous venons de le dire dans le paragraphe précédent, ce sont les électrons $4f$ qui jouent un rôle primordial dans les propriétés spectroscopiques de ces ions. Ainsi les spectres de luminescence se composent de raies très fines qui caractérisent des transitions entre états électroniques purs.

Les ions qui ont principalement retenu notre attention pour cette étude sont les suivants :

- Sm^{3+} : émission dans le rouge-orange vers 600 nm.
- Eu^{3+} : émission dans le rouge vers 615-620 nm.

Nous décrirons de manière plus précise les caractéristiques optiques de ces deux ions ci-après.

II-3-1- Principales caractéristiques de l'ion Sm^{3+}

Comme dans le cas de l'élément europium, l'élément samarium possède deux degrés d'oxydation stables, le degré +2 et le degré +3. L'existence de ces degrés d'oxydation est liée à plusieurs facteurs comme par exemple la nature de la matrice hôte (par exemple des environnements oxygénés ou fluorés), la méthode de synthèse (notamment sous flux réducteur) et les précurseurs de départ.

L'ion Sm^{3+} présente la configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^5$. Le diagramme énergétique de l'ion Sm^{3+} est représenté sur la figure 3 dans le cas du composé dopé $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+}$ ($\text{YAM} : \text{Sm}^{3+}$) [9]. Sm^{3+} est un ion activateur qui présente principalement une émission due aux transitions ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ et $11/2$). La transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ est située dans le domaine 550-575 nm, la transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ dans le domaine 580-610 nm, la transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ dans le domaine 625-660 nm et la transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ dans le domaine 680-720 nm. La transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ est souvent la plus intense et confère aux matériaux dopés en ions Sm^{3+} une fluorescence orange-rouge.

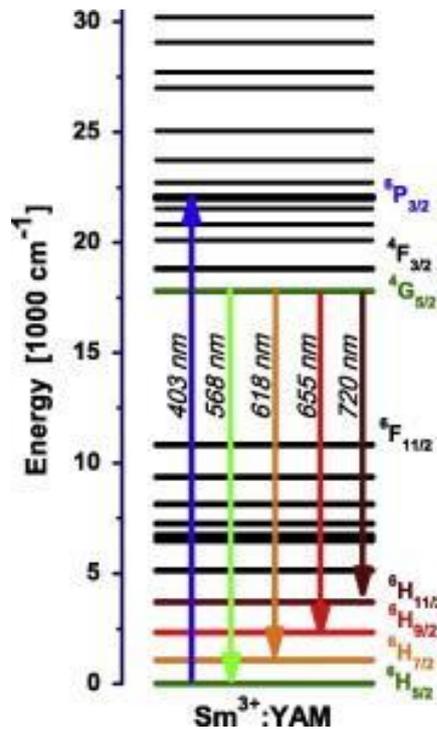


Figure 3 : Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+} dans YAM.

L'ion Sm^{3+} trouve ainsi de nombreuses applications dans le domaine de l'optique. Un effet laser a été observé dans quelques composés notamment $\text{TbF}_3 : \text{Sm}^{3+}$ [10], $\text{LiTbF}_4 : \text{Sm}^{3+}$ [11] et dans des fibres de verre de silice [12]. Plus récemment l'oxyde Gd_2O_3 ainsi que des verres à base de fluorozirconate dopés en ions Sm^{3+} ont été étudiés, dans le cadre d'applications dans le domaine du photovoltaïque, pour leur possibilité d'augmentation du rendement de conversion des cellules solaires par le biais de phénomène de down-conversion du spectre solaire [13; 14]. De plus le composé $\text{YAG} : \text{Sm}^{3+}$ présente des applications potentielles comme capteur de pression, notamment dans le domaine des très hautes pressions [15; 16] dans une large gamme de températures.

II-3-2- Principales caractéristiques de l'ion Eu^{3+}

Parmi les ions lanthanides, l'ion trivalent Eu^{3+} , de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^6$, 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 et de la visualisation mais également pour la scintillation et l'imagerie et d'autre part pour son extrême sensibilité au champ de 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 cristalllographique 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* [17] 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 Eu^{3+} est représenté sur la Figure 4. Le terme fondamental est constitué de sept niveaux 7F_J , J variant de 0 à 6, le niveau 7F_0 étant le niveau le plus bas.

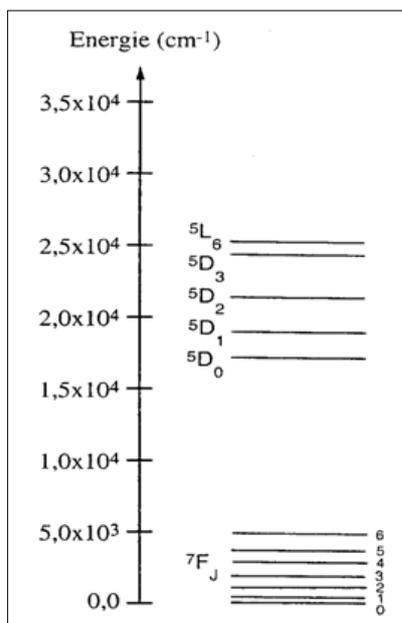


Figure 4 : Diagramme partiel des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans un cristal de LaCl_3 .

L'écart énergétique entre le premier état excité (5D_0) et le plus haut niveau de l'état fondamental (7F_6) étant élevé en comparaison avec leurs énergies de vibration, l'ion Eu^{3+} possède un niveau émetteur d'une fluorescence intense. Notamment, la transition d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ 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 Eu^{3+} et dépendent de la structure cristalline, en particulier de la symétrie du site occupé par 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.

Le tableau 1 présente la nature des principales transitions de l'ion Eu^{3+} et les couleurs associées. Les intensités relatives de ces transitions dépendent de la nature du site cristallographique de l'ion Eu^{3+} . Dans un site centro-symétrique les principales transitions observées sont de nature dipolaire magnétique, au contraire 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 complexation de l'ion ce qui est le cas de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Tableau 1 : Caractéristiques des principales transitions observées pour Eu^{3+}

Transitions	Nature	ΔJ	Couleur	Symétrie du site
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	Dipolaire Magnétique	1	Verte	Centro-symétrique
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	Dipolaire Magnétique	1	Orange	Centro-symétrique
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	Dipolaire Electrique	2	Rouge	Non Centro-symétrique
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	Dipolaire Electrique	4	Rouge-Proche IR	Non Centro-symétrique

La spectroscopie de l'ion 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 l' Eu^{3+} .

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 radio-cristallographiques qui sont des méthodes globales caractéristiques de l'ordre moyen.

L'ion 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 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 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- Applications des ions de terres rares dans le domaine de l'optique

Les matériaux luminescents présentent des applications extrêmement variées qui couvrent des domaines comme l'éclairage (lampes fluocompactes qui sont des sources d'éclairage à économie d'énergie), la visualisation (sous forme de panneaux plasma) et les écrans d'affichage de grandes dimensions, les scintillateurs et les lasers.

De nombreuses études ont été et sont encore 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, γ ... Cet engouement a été aussi 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 respectueuses de l'environnement, les supports de numérisation et d'imageries médicales susceptibles de remplacer à terme les films radiologiques par exemple ou les marqueurs fluorescents. On note aussi des applications comme les lampes fluorescentes compactes, les écrans à excitation plasma, la microtomographie numérique ou l'apparition de marqueurs à conversion infrarouge : les documents administratifs ou les billets de banque en sont le parfait exemple.

La conception de tels dispositifs luminescents passe par l'identification des centres émetteurs de la lumière, des interactions avec l'environnement structural, des mécanismes de transfert d'énergie et d'optimisation de la fluorescence de l'ion actif pour arriver à des rendements d'émission de lumière acceptable. Dans ce cadre, les ions de terres rares possèdent des propriétés optiques particulièrement intéressantes dont les applications sont très nombreuses. Nous allons présenter ci-après les principales d'entre elles.

III-1- Les lampes fluorescentes

Parmi les technologies relatives à l'éclairage, nous trouvons les lampes fluorescentes dites 'basse consommation' qui occupent une place importante et sont actuellement largement utilisées pour l'éclairage. Dans ce cas, la face interne de la lampe est tapissée d'un mélange de trois luminophores excités par un rayonnement UV provenant du mercure gazeux (excitation

à 254 nm) : les matériaux les plus souvent rencontrés sont $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (BAM) pour le bleu, $\text{Ce}_{0,65}\text{Tb}_{0,35}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ pour le vert et $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ pour le rouge. La composante verte peut être assurée par des orthophosphates type $\text{LaPO}_4 : \text{Ce, Tb}$.

En 1980, les tubes fluorescents contenaient environ 1 gramme de mercure. Cette quantité a été notablement réduite puisque les dernières générations contiennent moins de 5 mg de mercure par tube [18]. Le principal inconvénient de ces lampes provient donc de l'utilisation du mercure gazeux comme source excitatrice, d'où les nombreuses contraintes environnementales liées à sa nocivité qu'il faut prendre en considération, notamment en fin de vie des lampes.

Les recherches menées depuis plusieurs années [19; 20] s'orientent vers des solutions s'appuyant sur des sources d'excitation « propres » autre que le mercure et sur des matériaux luminescents excitables par ces sources. Autrement dit afin d'éviter l'utilisation de mercure nocif, des lampes fluorescentes sans mercure sont proposées, dans lesquelles les luminophores convertissent l'excitation VUV dont la longueur d'onde est inférieure à 200 nm (énergie supérieure à 50000 cm^{-1}).

Sur le spectre caractéristique d'un plasma Ne-Xe (Figure 5), on note l'existence de deux signaux : une raie fine à 147nm résultant de la désexcitation de l'atome de xénon porté dans l'état excité $^3\text{P}_1$ vers l'état fondamental ^1S et d'une bande plus large centrée à 173 nm correspondant à la désexcitation radiative de l'excimère (Xe_2^*) [19]. Sous l'excitation VUV, la plupart des photons sont absorbés par le cristal hôte, puis l'énergie absorbée est transférée de la matrice aux ions de terres rares et leurs permet d'émettre de la lumière visible [21; 22]. Par conséquent, l'efficacité d'absorption de la matrice d'accueil et l'efficacité du transfert d'énergie sont très importantes pour les luminophores excités sous VUV.

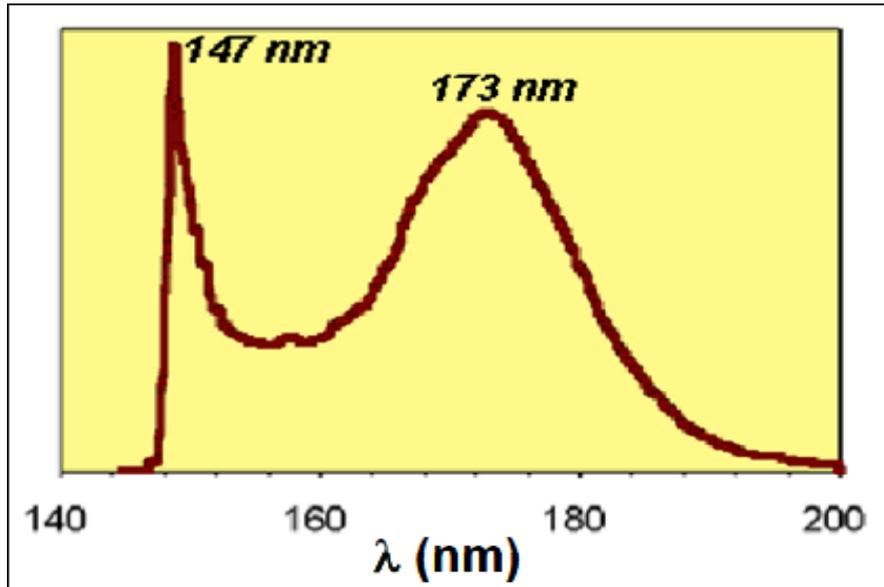


Figure 5 : Spectre d'émission caractéristique d'un plasma Ne-Xe.

III-2- Les écrans plats

III-2-1- Les écrans passifs

La caractéristique fondamentale des écrans passifs est qu'ils ne produisent pas de lumière et doivent être éclairés par une source extérieure. Ils sont représentés par les écrans à cristaux liquides (LCD) qui est la technologie d'écran plat la plus répandue. Elle est très au point dans l'application des ordinateurs portables en particulier.

III-2-2- Les écrans émissifs

Ils génèrent eux-mêmes leur propre lumière via l'excitation de luminophores de deux façons :

- La cathodoluminescence : ce sont des électrons qui viennent exciter les luminophores. C'est le cas des écrans à émission de champs (FED) ou des tubes cathodiques (CRT).
- La photoluminescence : ce sont des photons UV qui viennent exciter les luminophores. C'est le cas des panneaux à plasma (PAP) et des écrans électroluminescents (EL).

III-2-3- Cas particulier des écrans plasma

Les luminophores utilisés pour les écrans plasma doivent remplir un certain nombre de conditions :

- Le temps de déclin de l'émission du luminophore doit être inférieur ou égal à 10ms. Ceci est imposé par la fréquence d'image télévisuelle, une bonne stabilité sous irradiation VUV.
- Le rendement de conversion des photons VUV en photons visibles (ou rendement quantique) du luminophore doit être supérieur à 80 % afin d'obtenir une émission lumineuse visible la plus intense possible.
- Le point-couleur correspondant à l'émission du luminophore doit se situer au plus proche de la périphérie du diagramme des couleurs CIE 1931 afin d'obtenir la gamme de couleurs la plus étendue possible.

Les matériaux luminescents commercialisés dans les dispositifs plasma sont principalement $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ pour le bleu, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ ou $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Mn}^{2+}$ pour le vert et $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ou $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ pour le rouge. Certains de ces luminophores sont les mêmes que ceux utilisés dans les anciens écrans à tube cathodique, comme BAM pour le bleu, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ pour le vert et $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ pour le rouge. Mais sous une excitation VUV (excitation caractéristique du plasma Ne-Xe à 147 et 172 nm), les matériaux des tubes cathodiques ne sont plus adaptés aux écrans plasma (rendement de conversion VUV-visible, effet de saturation, vieillissement prématuré, déclin de fluorescence trop long), ce qui implique que les dispositifs plasma sont réservés aux écrans de grande taille [23]. Les études récentes sur les propriétés de luminescence de polyphosphates, sous une excitation VUV, dont on connaît par ailleurs les stabilités chimique et thermiques, ont démontré qu'ils possédaient un rendement lumineux et des durées de vie acceptable. Ces résultats permettent d'envisager une future utilisation de ces matériaux dans ces dispositifs.

III-3- Les diodes électroluminescentes

Au cours des dernières années, les diodes électroluminescentes (LED), notamment les diodes blanches (WLED), ont focalisé une grande partie de la recherche concernant l'éclairage. Elles présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux lampes fluocompactes notamment une grande stabilité mécanique de l'ensemble (résistance aux chocs), une source excitatrice sans mercure donc respectueuse de l'environnement, une absence de radiations ultra-violettes importantes, une grande efficacité de conversion de l'énergie comparée à la conversion VUV – visible, un bon indice de rendu des couleurs (IRC),

une faible consommation électrique, des durées de vie élevées (plus de 10000 h de fonctionnement), une bonne recyclabilité [24; 25; 26].

Il existe plusieurs possibilités d'association diode-luminophore permettant de générer de la lumière blanche à partir d'une diode électroluminescente UV ou bleue [27; 28; 29], schématisées sur la Figure 6 [30].

Le dispositif commercial le plus connu consiste à recouvrir une LED bleue d'un luminophore émettant dans le jaune, souvent l'aluminate $Y_3Al_5O_{12}$ dopé au Ce^{3+} , plus communément appelé YAG : Ce. L'ion Ce^{3+} présente une large bande d'absorption localisée dans le bleu, caractéristique de la transition $4f \rightarrow 5d$ de l'ion Ce^{3+} dans la matrice YAG [31]. Dans la plupart des matrices l'émission du Ce^{3+} se situe dans la région spectrale bleue ou UV, tandis que dans le cas de la matrice YAG cette émission est observée dans le vert/jaune sous l'effet du champ cristallin. Elle conduit alors à une émission jaune (centrée vers 550 nm) se combinant très bien avec la lumière bleue non convertie de la LED (~460 nm) pour générer de la lumière blanche [32].

Cependant, cette association LED bleue/YAG : Ce présente un manque de contribution spectrale dans le domaine du rouge ($650 < \lambda < 750$ nm). La lumière blanche ainsi obtenue présente des caractéristiques de température de couleur (blanc froid) et d'indice de rendu de couleurs IRC qui ne sont pas optimales pour des applications comme l'éclairage grand public (Indice de rendu des couleurs (IRC): est la capacité d'une source lumineuse à restituer 8 couleurs normalisées sans en altérer les teintes. La lumière naturelle du jour présente un IRC de 100). La température de couleur (T(K)) d'une source lumineuse caractérise la teinte du blanc. Elle décrit la couleur apparente émise et s'exprime en degrés Kelvin par référence au corps noir de Planck. Une teinte bleutée est dite « froide » tandis qu'une teinte jaunâtre sera dite « chaude »).

D'une manière générale, pour contrer la déficience en rouge dans le spectre global LED bleue/luminophore jaune, il peut aussi être envisagé de mélanger le luminophore jaune avec un autre luminophore émettant dans le rouge : des nitrures [33; 34] de formulation $M_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ (M = Ca, Sr, Ba) [35] ou $Sr_xCa_{1-x}AlSiN_3 : Eu^{2+}$ [36] sont souvent employés.

Pour obtenir de la lumière blanche, il est également possible de combiner les couleurs rouges, vertes et bleues (RGB), issues de trois luminophores distincts excités par une diode UV, et aussi de combiner une diode bleue avec deux luminophores émettant dans le vert et dans le rouge (Figure 6).

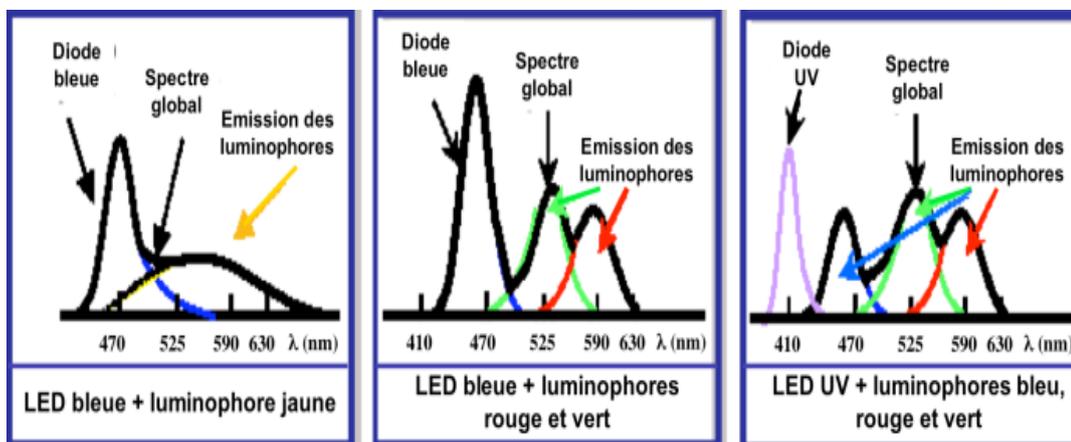


Figure 6 : Combinaison LED UV ou bleue et matériaux luminescents pour la génération de la lumière blanche.

Une bonne partie de la recherche est également focalisée sur l'obtention de lumière blanche à partir d'une diode UV-bleue excitant un unique luminophore judicieusement multi-dopé. De multiples matériaux de type phosphates sont connus ; nous en reparlerons dans le paragraphe V.

IV- Classification et propriétés structurales des phosphates

IV-1- Phosphates basiques et monophosphates

La classification des phosphates a été effectuée en se basant sur le rapport des nombres d'atomes d'oxygène et d'atomes de phosphore (O/P) dans l'anion phosphate, le tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$ est considéré comme unité de base pour construire l'édifice structural de l'anion. L'enchaînement progressif de ces tétraèdres partant de l'anion $(\text{PO}_4)^{3-}$ isolé et allant jusqu'au terme final des anions $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ à longues chaînes, en cycles ou ramifiées, permet une nomenclature commode des phosphates établie sur leur degré de condensation et sur leurs caractéristiques structurales [2]. On distingue ainsi :

IV-1-1- Les phosphates basiques : O/P > 4

Ils sont aussi appelés aussi oxyphosphates. Ce sont les phosphates les plus riches en oxygène. Leur arrangement atomique est tel que certains atomes d'oxygène ne sont pas lié au phosphore.

IV-1-2- Les monophosphates : O/P=4

Les sels dérivés de l'acide H_3PO_4 sont nommés monophosphates, Ils présentent le rapport atomique O/P = 4. Ils sont aussi connus sous l'ancien nom d'orthophosphates. Ils sont caractérisés par une partie anionique très simple : un groupement $(PO_4)^{3-}$ tétraédrique isolé [3]. Ces groupements se composent d'un atome de phosphore central entouré de quatre atomes d'oxygène localisés aux sommets d'un tétraèdre quasi régulier. Parmi les différentes classes de phosphates, les monophosphates sont les plus abondants non seulement parce qu'ils étaient les premiers étudiés, mais encore parce qu'ils sont les plus stables et en conséquence les seuls phosphates qui existent dans la nature.

IV-2- Les phosphates condensés : O/P < 4

IV-2-1- Classification et nomenclature

A l'heure actuelle le terme "polyphosphate" (anciennement métaphosphate) s'applique à une très large famille de phosphates condensés résultant d'un enchaînement linéaire de tétraèdres $(PO_4)^{3-}$ qui se caractérisent par la présence d'anions phosphatés de formule générale $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$ [37] où n est le nombre de tétraèdres constituant l'entité anionique. En d'autres termes un phosphate condensé est un phosphate contenant des anions au sein desquels s'établissent des ponts oxygénés du type P-O-P. Dans ces conditions, si l'atome de P se situe au centre d'un tétraèdre partageant deux atomes d'oxygène avec des tétraèdres $(PO_4)^{3-}$ voisins il est désigné par le terme d'atome de phosphore "interne", les autres atomes de phosphore étant des atomes de phosphore "terminaux".

Dans le cas particulier des polyphosphates linéaires, on adopte souvent le terme d'oligophosphates lorsque $2 < n < 5$. Dans ce cas, les appellations suivantes sont connues :

- n = 2 : anion $[P_2O_7]^{4-}$ appelé pyrophosphate (ou diphosphate en anglais),
- n = 3 : anion $[P_3O_{10}]^{5-}$ appelé triphosphate,
- n = 4 : anion $[P_4O_{13}]^{6-}$ appelé tétraphosphate,
- n = 5 : anion $[P_5O_{16}]^{7-}$ appelé pentaphosphate.

Lorsque le degré de condensation augmente, n peut devenir très grand et le rapport O/P tend vers la valeur limite 3. La géométrie de l'anion évolue alors vers une chaîne infinie dont l'enchaînement est souvent d'allure hélicoïdale et ce type d'anions est représenté par la formule $(\text{PO}_3)_n^{n-}$. Lorsque $n = 3$, on parle souvent de tripolyphosphates et lorsque $n = 4$ on parle de tétrapolyphosphates.

Le polymorphisme est très courant dans les polyphosphates linéaires. Ceci peut s'expliquer par la flexibilité de la charpente phosphatées, conduisant à une grande variabilité d'angles OPO et de distances P-O-P ce qui conduit à de nombreuses configurations. Nous en reparlerons dans le paragraphe IV-3.

A partir de $n = 3$, la condensation peut aussi engendrer des anions cycliques dont les tétraèdres de phosphates sont liés par des sommets, de formule générale $(\text{P}_n\text{O}_{3n})^{n-}$ [4]. A présent on connaît des anions cycliques pour les valeurs $n = 3, 4, 5, 6, 8, 10$ et 12 . Les polyphosphates correspondants sont appelés des cyclophosphates, par exemple cyclotriphosphate lorsque $n = 3$ $(\text{P}_3\text{O}_9)^{3-}$, cyclotétraposphate lorsque $n = 4$ $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$ ou cyclohexaphosphate lorsque $n = 6$ $(\text{P}_6\text{O}_{18})^{6-}$.

Au-delà de ces deux types de condensation où le tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$ partage un ou deux atomes d'oxygène avec des tétraèdres $(\text{PO}_4)^{3-}$ voisins, un troisième type de condensation peut se produire pour des phosphates très riches en P_2O_5 appelés ultraphosphates. Dans ce cas le tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$ de base peut partager trois de ses atomes d'oxygène avec des tétraèdres voisins pour générer de nouveaux anions avec des géométries variées allant de groupes finis à des rubans infinis, voire des couches infinies ou des assemblages tridimensionnels. Ainsi un atome de phosphore situé au centre d'un tétraèdre partageant trois de ses atomes d'oxygène avec des tétraèdres adjacents est appelé atome de phosphore de branchement ou ternaire.

Une définition chimique de ces ultraphosphates peut être conçue en disant que leurs anions sont plus riches en P_2O_5 que les anions des termes extrêmes des phosphates condensés classiques, qu'il s'agisse de polyphosphates à longues chaînes ou de cyclophosphates dont les entités anioniques sont caractérisées par un rapport O/P égal à 3. A partir de cette définition la formule générale des ultraphosphates peut s'écrire $n (\text{PO}_3)^- + m \text{P}_2\text{O}_5$ ou $[\text{P}_{(2m+n)}\text{O}_{(5m+3n)}]^{n-1}$ où m et n sont des nombres entiers. A l'heure actuelle les seuls ultraphosphates caractérisés sans ambiguïté correspondent à la valeur $m = 1$ et leurs anions possèdent la formule générique

$[P_{(m+2)}O_{(3n+5)}]^{n-}$ [4]. De tels anions sont connus pour $n = 2, 3, 4$ et 6 . L'anion le plus connu dans le cas des lanthanides est l'anion $P_5O_{14}^{3-}$ que l'on rencontre dans les ultraphosphates LnP_5O_{14} [5].

On constate donc que phosphates conduisent à une très grande variété de structures cristallographiques ce qui est dû à la grande richesse de formulations chimiques possibles, ce qui permet d'adapter facilement le matériau étudié à la propriété optique désirée.

L'avantage de cette grande famille des phosphates condensés réside par ailleurs dans leurs propriétés structurales. En effet les ions de terres rares incorporés dans ces matrices, formant le plus souvent des polyèdres LnO_n ($n = 6$ ou 8), se trouvent éloignés les uns des autres par des anions de grande taille, conduisant ainsi à des distances minimales entre les terres rares (Ln-Ln) importante et une quasi-absence d'extinction par concentration. Nous en reparlerons dans le paragraphe V dans le cas des polyphosphates.

Parmi tous ces phosphates condensés, notre étude s'orientera plus particulièrement vers les polyphosphates à longues chaînes $(PO_3)_n^{n-}$, n étant un nombre entier caractéristique de la période ou unité de répétition dans la chaîne. A présent on connaît des polyphosphates pour n allant de 2 à 6 par pas unitaire et pour n allant de 8 à 16 pour les valeurs paires de n .

IV-2-2- Les phosphates condensés : diagramme de répartition

La figure 7 permet de suivre l'évolution de la condensation des phosphates en fonction de la teneur en P_2O_5 et des proportions respectives entre les oxydes A_2O et Ln_2O_3 dans les systèmes ternaires du type $A_2O-Ln_2O_3-P_2O_5$.

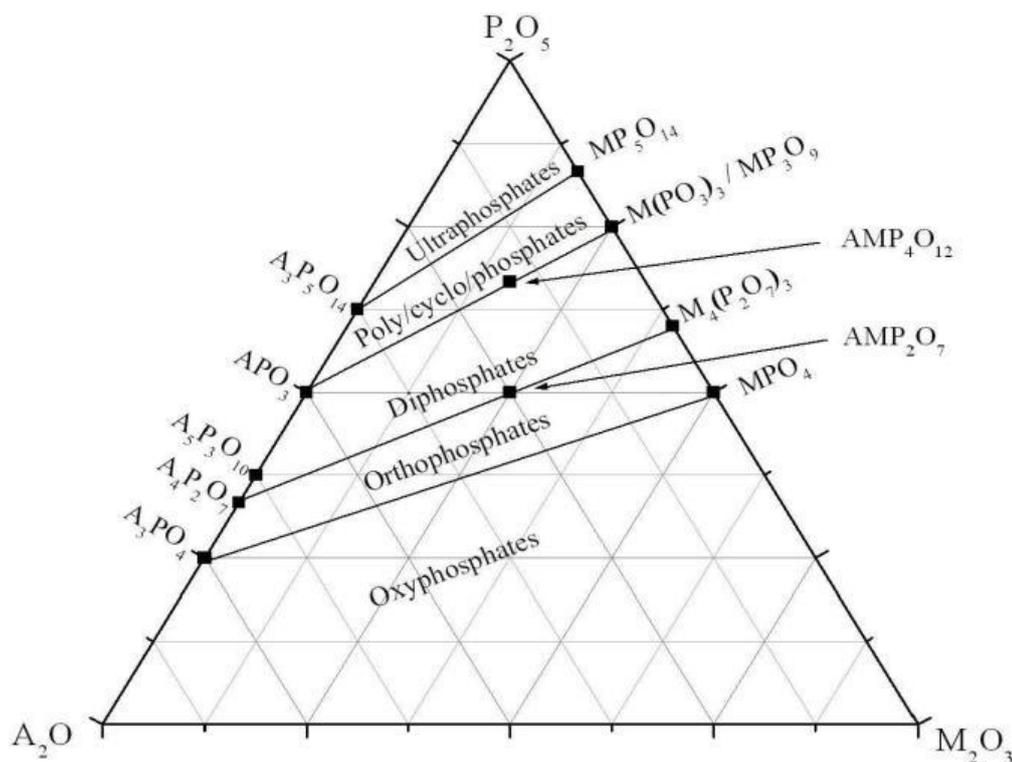


Figure 7 : Diagramme de répartition des phosphates condensés dans les systèmes ternaires de type P_2O_5 - A_2O - M_2O_3 .

IV-3- Description structurale des polyphosphates à longue chaîne $M^I Ln(PO_3)_4$ (M^I = éléments alcalins ; Ln = lanthanides, Y)

IV-3-1- Généralités

Comme nous l'avons déjà mentionné ci-dessus, les polyphosphates à longues chaînes correspondent à la formule générale $(PO_3)_n^{n-}$. Sur le plan structural ces anions polyphosphatés engendrent des chaînes phosphatées présentant une large variété de configurations allant de chaînes quasi linéaires dans $Zn(PO_3)_2$ [38] à des chaînes crénelées ou très plissées comme dans $BeK(PO_3)_3$ [39].

Moins fréquemment les chaînes phosphorées peuvent s'enrouler en hélice autour d'axes hélicoïdaux 2_1 ou 3_1 . Dans les polyphosphates cristallisés les chaînes infinies sont elles-mêmes caractérisées par une séquence de répétition appelée période de la chaîne.

Les polyphosphates à longues chaînes peuvent résulter de combinaisons cationiques nombreuses et variées. La littérature répertorie un nombre très important de formulations, dont les principales sont : $M^I PO_3$; $M^I M^I (PO_3)_2$; $M^{II} (PO_3)_2$; $M^I_2 M^I (PO_3)_3$; $M^I M^{II} (PO_3)_3$;

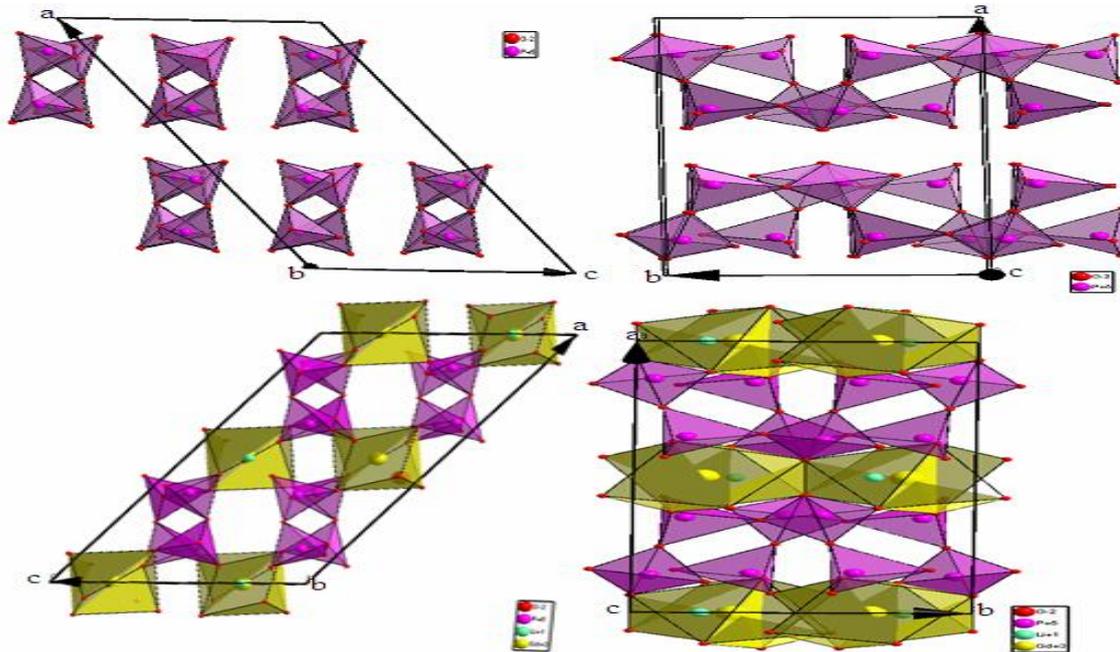
$M^{III}(PO_3)_3$; $M^I_2M^{II}(PO_3)_4$; $M^{II}M^{II}(PO_3)_4$; $M^{III}M^I(PO_3)_4$; $M^{IV}(PO_3)_4$; $M^IM^{II}_2(PO_3)_5$;
 $M^{II}_2M^{II}(PO_3)_6$; $M^{II}M^I_4(PO_3)_6$; $M^{II}_2M^I_3(PO_3)_7$ (avec : M^I , M^I = élément monovalent ; M^{II} ,
 M^{II} = élément divalent; M^{III} = élément trivalent; M^{IV} = élément tétravalent).

Les polyphosphates de formule générale $M^ILn(PO_3)_4$ (M^I = élément monovalent ; Ln = lanthanides et yttrium) se répartissent à l'heure actuelle en sept types structuraux désignés par des chiffres romains allant de I à VII. Cette nomenclature proposée initialement par Palkina et *al.* [40] a été reprise par M. Bagieu-Beucher et J.C. Guittel [41] puis par Jaouadi et *al.* [42] et semble définitivement adoptée. Le tableau 2 résume les principales caractéristiques cristallographiques et cristallographiques de ces sept types structuraux et la figure 8 complète ces informations pour les types I, II, III et IV qui correspondent aux matériaux que nous avons étudiés. Notons que les composés au lithium sont exclusivement de type I, ceux au sodium exclusivement de type II et ceux au potassium sont de type III si Ln = La-Tb, Y. Un phénomène de dimorphisme a été mis en évidence dans la littérature, notamment pour $KY(PO_3)_4$ que nous détaillerons par la suite [43].

Type I

Monoclinique $C2/c$,

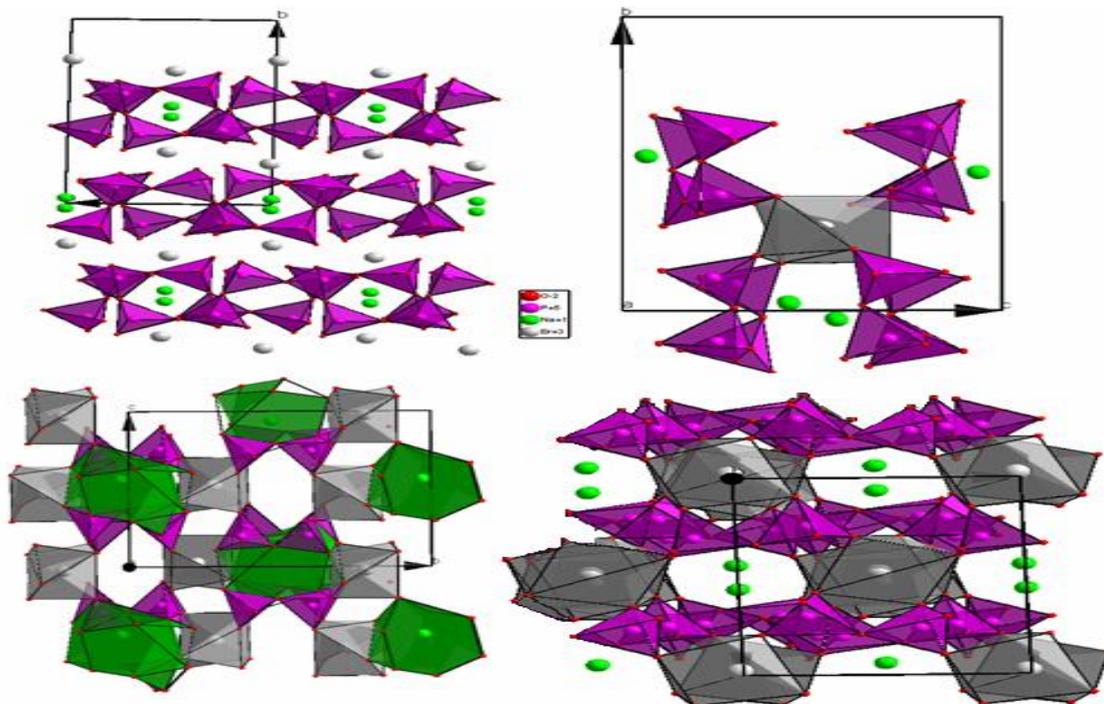
$LiLn(PO_3)_4$ ($Ln = Y, La, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Sm$).



Type II

Monoclinique $P2_1/n$,

$NaLn(PO_3)_4$ ($Ln = Y, La, Ce, Nd, Gd, Ho, Er$)



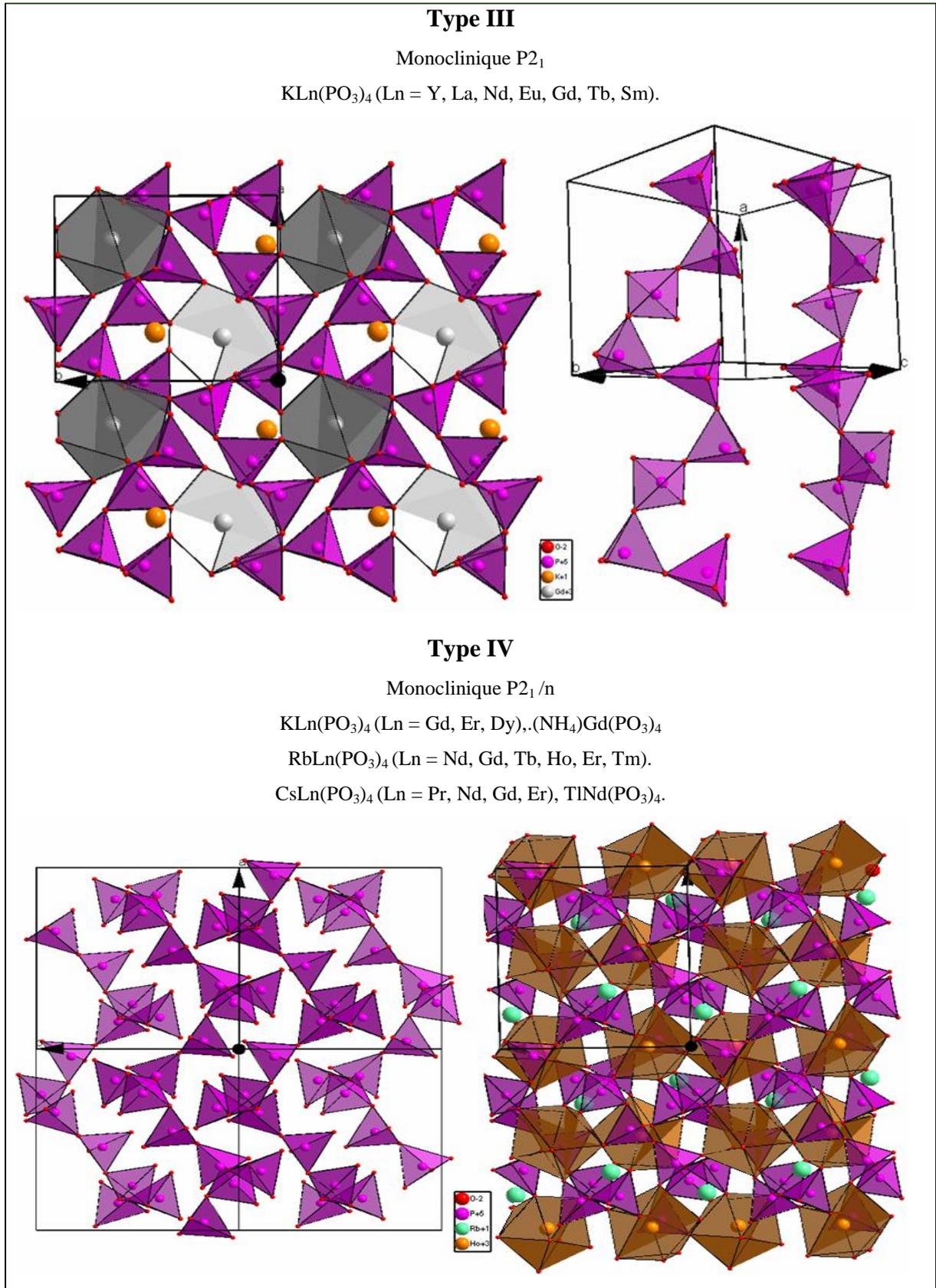


Figure 8 : Principales caractéristiques cristallographiques des polyphosphates $M^I Ln(PO_3)_4$ (M^I = éléments monovalents ; Ln = lanthanides, yttrium).

Tableau 2 : Principales caractéristiques cristallographiques des polyphosphates à longues chaînes de formule générale $M^I Ln(PO_3)_4$ (M^I = éléments alcalins, Tl, NH_4 et Ln = lanthanides, Y).

Formule	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Groupe d'espace	Z	Période de la chaîne	Type structural	Ref
LiNd(PO ₃) ₄	16,408(3)	7,035(4)	9,729(4)	126,38(5)	C2/c	4	4	I	[44]
NaNd(PO ₃) ₄	9,907(4)	13,100(1)	7,201(3)	90,51(3)	P2 ₁ /n	4	4	II	[45]
KNd(PO ₃) ₄	7,266(1)	8,436(1)	8,007(1)	91,97(1)	P2 ₁	2	4	III	[46]
TlNd(PO ₃) ₄	10,440(3)	8,950(2)	11,007(2)	105,86(2)	P2 ₁ /n	4	8	IV	[47]
KYb(PO ₃) ₄	7,766(1)	8,853(1)	14,831(2)	96,36(1)	P2 ₁ /n	4	8	V	[48]
CsPr(PO ₃) ₄	7,159(2)	9,190(2)	8,809(2)	99,66(2)	P2 ₁	2	8	VI	[49]
KEr(PO ₃) ₄	11,750(1)	10,325(2)	17,310(1)	-	C222 ₁	8	16	VII	[50]

IV-3-2- Etude cristallographique des types I, II, III et IV

De manière générale, les unités structurales de ces matériaux sont construites à partir de chaînes infinies de rubans hélicoïdaux de formulation $(PO_3)_n$ formés par mise en commun de sommets de tétraèdres $(PO_4)^{3-}$. Ces chaînes phosphatées sont reliées aux polyèdres distordus $[LnO_8]$ par mise en commun de sommets. Ces structures présentent toutes la même particularité, à savoir que les polyèdres des terres rares sont isolés les uns des autres puisqu'ils ne partagent aucun sommet oxygène commun, ce qui conduit à des distances minimales terre rare – terre rare au-delà de 5,5 Å. Cette caractéristique cristallographique constitue une des raisons à l'absence d'extinction de fluorescence par concentration dans ces matériaux, d'où les premières applications dans le domaine des micro-lasers IR.

La nomenclature actuelle implique que la formule anionique soit écrite $(PO_3)_n$, avec le groupement phosphaté entre parenthèses. Dans le cas de nos matériaux, l'écriture anionique qui convient est donc $(PO_3)_4^{4-}$ et permet d'éviter la confusion avec les tétracyclophosphates dont l'anion est écrit $P_4O_{12}^{4-}$ et dont les aspects cristallographiques sont différents. Nous allons exposer ci-après quelques informations sur les aspects structuraux des polyphosphates de type I à IV.

IV-3-2-1- Les polyphosphates de type I

Ce type structural ne correspond qu'à des composés au lithium. Ils sont isotypes de l'archétype $\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$ [44]. Nous reportons dans le tableau 3 les données cristallographiques des matériaux au lanthane, samarium et yttrium que nous avons étudiés (données sur monocristal). Nous constatons bien une évolution logique des paramètres et du volume de maille en fonction de la taille de l'élément trivalent. Le volume de maille le plus important est observé pour la phase au lanthane tandis que le plus faible est obtenu pour le composé à l'yttrium. Cet élément est bien connu pour être assimilé à un pseudo-lanthanide de par ses propriétés physico- et cristallographiques. Son numéro atomique fictif est souvent comparable à celui de l'holmium ($Z = 67$) ou de l'erbium ($Z = 68$). A noter que la distance minimale Sm – Sm dans $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$, seul matériau concentré que nous avons étudié, est de 5,615 (Å) [53].

Tableau 3 : Données cristallographiques sur les polyphosphates de type I étudiés dans ce travail (groupe d'espace C2/c).

Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β °	V (Å ³)	Carte ICSD	Ref
$\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$	16,236(5)	7,0183(16)	9,548(3)	125,98(3)	880,42	162784	[51]
$\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$	16,635(6)	7,130(3)	9,913(3)	126,37(4)	946,72	184917	[52]
$\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$	16,379(2)	7,0499(9)	9,6936(12)	126,138(2)	903,96	248138	[53]

La figure 9 reporte une projection de la structure de $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ le long de l'axe b et la figure 10 une projection de la structure de $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$ selon l'axe c. La structure cristalline de $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ [53] peut être décrite à partir de chaînes infinies $(\text{PO}_3)_\infty$ en zig-zag s'enroulant autour d'axes 2_1 dans la direction b avec une période de 4 tétraèdres (Figure. 9). Ces chaînes ont une symétrie interne 2_1 , par conséquent elles sont construites à partir de deux tétraèdres $(\text{PO}_4)^{3-}$ cristallographiquement indépendants. Les ions Li^+ et Ln^{3+} , respectivement en coordinence 4 et 8, sont situés sur des axes d'ordre 2 à la côte $z = 1/4$ et $3/4$. L'environnement du lithium forme un tétraèdre distordu, les distances Li-O étant toutefois égales deux à deux, tandis que l'environnement de la terre rare correspond à un dodécaèdre irrégulier, les distances Ln-O étant de même égales deux à deux. Zhao et al [51] évoquent plutôt la forme d'un anti-prisme déformé pour le polyèdre de la terre rare. Des chaînes unidimensionnelles le long de l'axe b impliquent également les polyèdres $[\text{YO}_8]$ et $[\text{LiO}_4]$ qui sont connectés par

leurs sommets. Les chaînes Y-Li et phosphate sont connectées par mise en commun de sommets et d'arêtes afin de former le réseau tridimensionnel du polyphosphate. Les cations monovalents se trouvent ainsi localisés dans des canaux ouverts délimités par les polyèdres respectifs des atomes de phosphore et de terre rare. Dans ces matériaux de type I, les ions de terre rare sont localisés dans un site unique de symétrie ponctuelle C_2 .

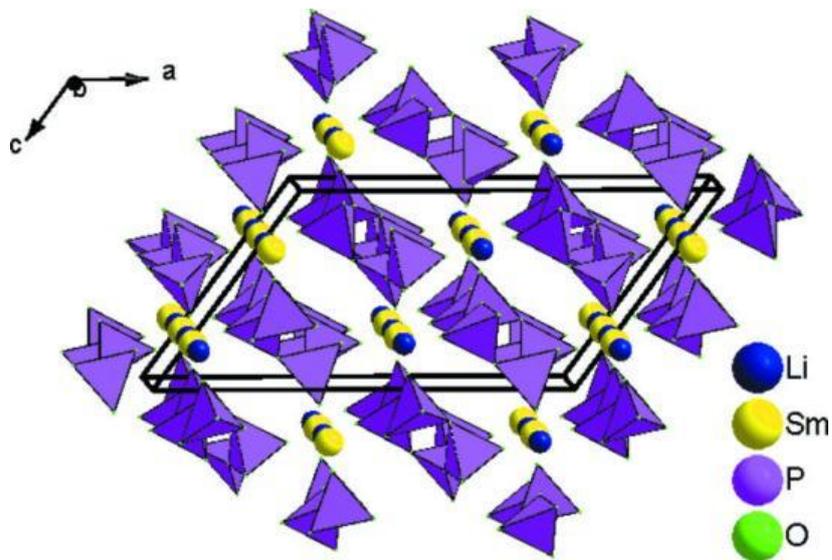


Figure 9 : Projection de la structure de $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ le long de l'axe b .

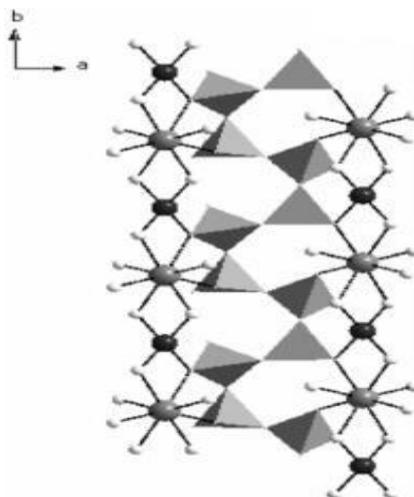


Figure 10 : Projection de la structure de $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$ le long de l'axe c .

Nous reportons dans le tableau 4 les valeurs des distorsions des polyèdres de coordination du lithium et de la terre rare déterminées en utilisant le logiciel VESTA [54].

Bien qu'il soit difficile de tirer des conclusions très générales avec uniquement trois représentants de la famille des structures de type I, nous remarquons toutefois à partir des données du tableau 4 que :

- Pour le tétraèdre [LiO₄], la distance moyenne Li-O augmente, tandis que l'écart distance maximale - distance minimale et la distorsion du tétraèdre diminuent, lorsque la taille de la terre rare diminue.
- Pour le polyèdre [LnO₈], la distance moyenne Ln-O diminue, tandis que l'écart distance maximale - distance minimale et la distorsion du polyèdre augmentent, lorsque la taille de la terre rare diminue.

Tableau 4 : Distorsion des polyèdres [LiO₄] et [LnO₈] dans les composés LiLn(PO₃)₄ de type I.

Composés	Distance moyenne Li-O (Å)	Ecart distance maximale - distance minimale dans [LiO ₄] (Å)	Distorsion du polyèdre [LiO ₄] (Å)	Distance moyenne Ln-O (Å)	Ecart distance maximale - distance minimale dans [LnO ₈] (Å)	Distorsion du polyèdre [LnO ₈] (Å)
LiY(PO ₃) ₄	1,9745	0,011	0,00278	2,3823	0,232	0,0306
LiLa(PO ₃) ₄	1,9685	0,035	0,00889	2,5298	0,199	0,0265
LiSm(PO ₃) ₄	1,9715	0,019	0,00482	2,4415	0,208	0,0272

Ces constatations sur les polyèdres du lithium et de la terre rare sont à l'inverse l'une de l'autre.

Les diffractogrammes de DRX simulés à partir des résultats de la littérature sont reportées sur les figures 11, 12 et 13.

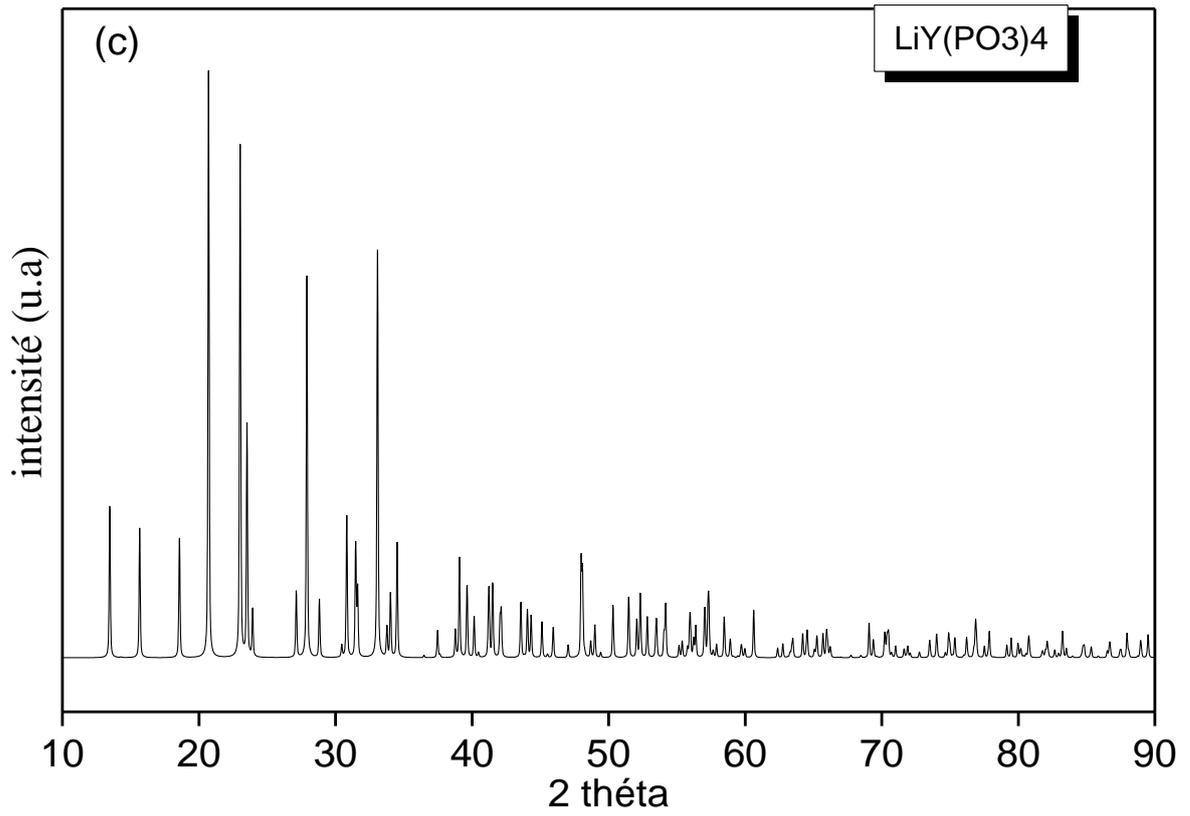


Figure 11 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate LiY(PO₃)₄ de type I.

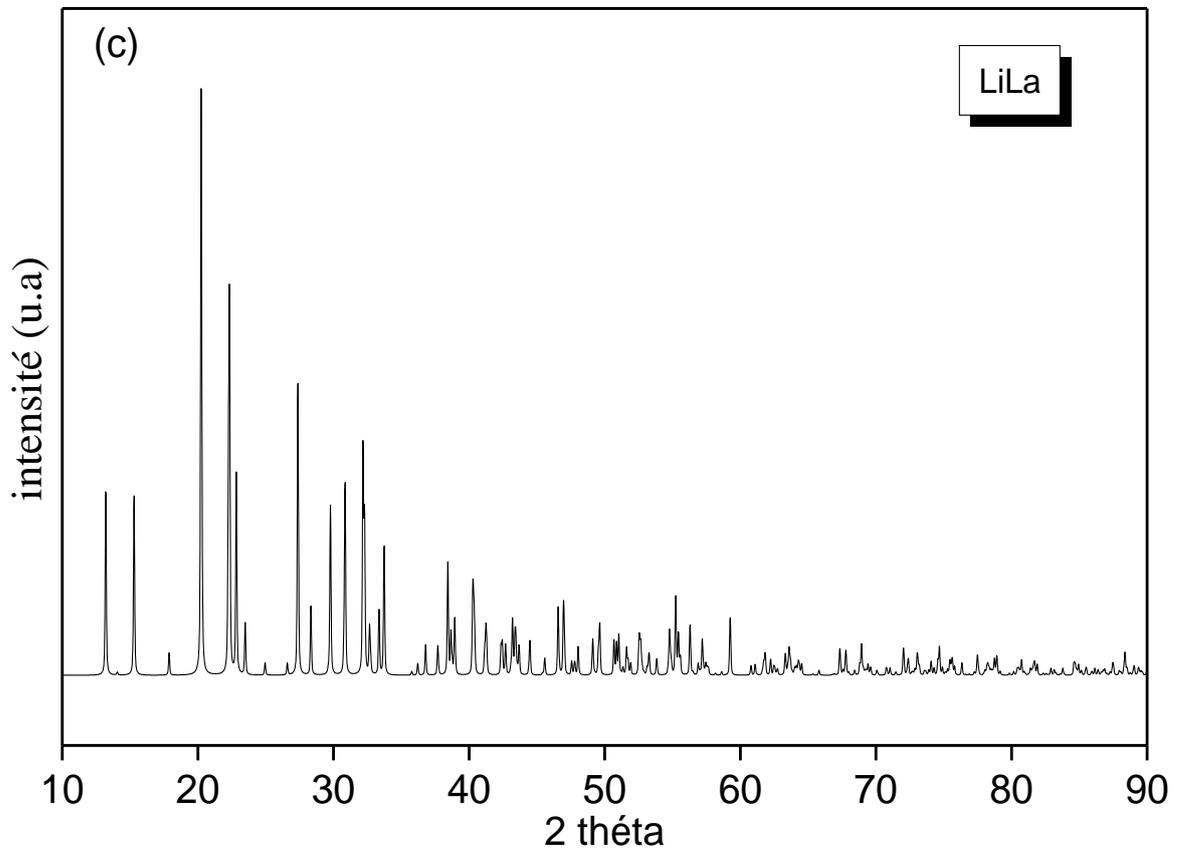


Figure 12 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate LiLa(PO₃)₄ de type I.

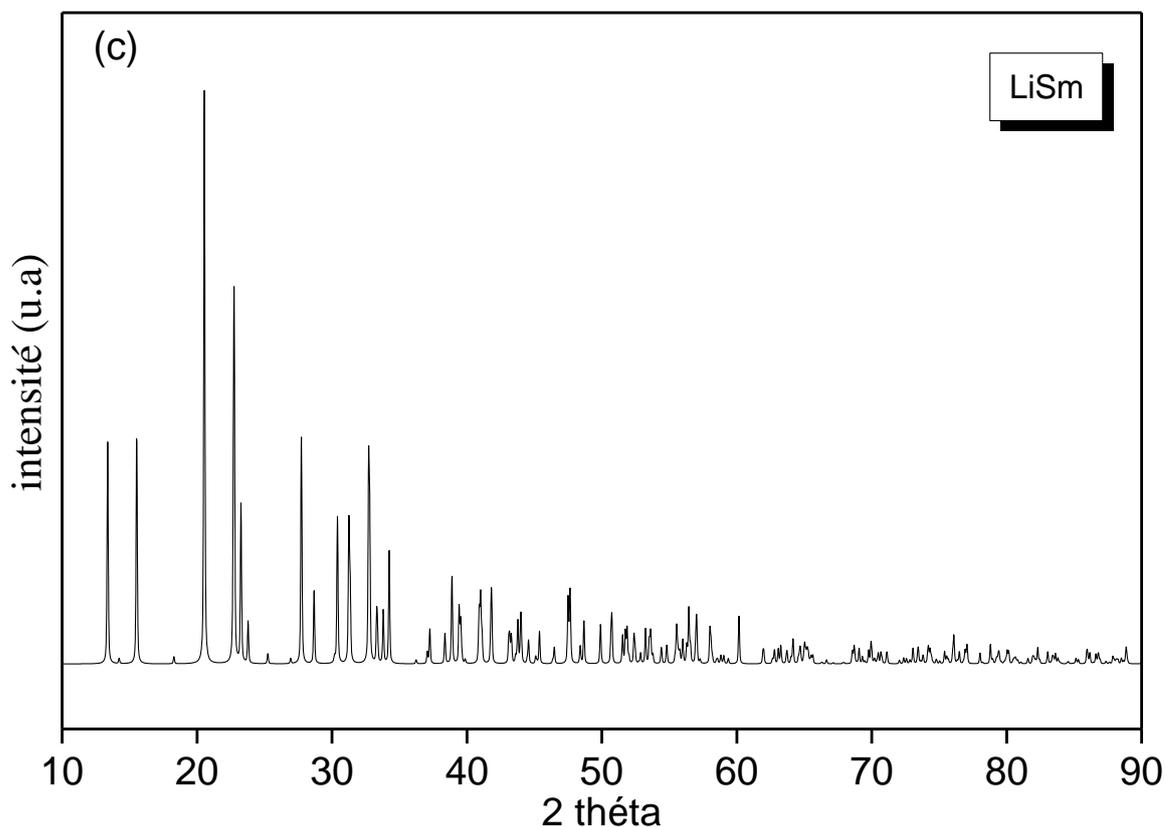


Figure 13 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ de type I.

IV-3-2-2- Les polyphosphates de type II

Les composés au sodium cristallisent uniquement dans ce type structural. Ils sont isotypes de l'archétype $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$ [45]. Nous reportons dans le tableau 5 les données cristallographiques des matériaux au lanthane, samarium et yttrium étudiés dans le cadre de ce travail (données sur monocristal).

De même que pour les matériaux de type I, nous constatons une évolution logique des paramètres et du volume de maille en fonction de la taille de l'élément trivalent. Le volume de maille le plus important est observé pour la phase au lanthane tandis que le plus faible est obtenu pour le composé à l'yttrium. La distance $\text{Sm} - \text{Sm}$ dans $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ qui est la phase concentrée que nous avons étudiée est de $5,732 \text{ \AA}$ [56] valeur légèrement supérieure à l'homologue au lithium.

Tableau 5 : Données cristallographiques sur les polyphosphates de type II étudiés dans ce travail (groupe d'espace $P2_1/n$).

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β °	V (Å ³)	Carte ICSD	Ref
NaY(PO ₃) ₄	7,1615(2)	13,0077(1)	9,7032(3)	90,55(1)	903,86	246197	[55]
NaLa(PO ₃) ₄	7,255(2)	13,186(3)	10,067(2)	90,40(2)	963,03	415535	[57]
	7,2655(3)	13,1952(5)	10,07600(10)	90,3820(10)	965,96	415682	[58]
NaSm(PO ₃) ₄	7,1924(13)	13,091(2)	9,8480(17)	90,396(10)	927,22	260825	[56]

Dans ce type structural, les atomes de phosphore se répartissent en quatre atomes cristallographiquement indépendants dont les environnements tétraédriques sont très similaires avec deux liaisons P-O courtes ($\sim 1,49$ Å) et deux liaisons longues ($\sim 1,59$ Å) engagées dans des ponts P-O-Ln et P-O-P respectivement. Par mise en commun de sommets, ces tétraèdres forment des chaînes infinies (PO₃)_∞ qui se développent parallèlement à la direction cristallographique [0 0 1]. Au sein de ces chaînes l'unité de répétition ou période est constituée de 4 tétraèdres qui correspondent aux quatre atomes de phosphore cristallographiquement indépendants.

La figure 14 montre la propagation des chaînes dans la structure et révèle leur forme crénelée.

Les composés NaLn(PO₃)₄ avec Ln = Y, La, Sm sont isotypes de NaTb(PO₃)₄ qui a été étudié au laboratoire [59].

Dans ces matrices, on peut considérer que les ions Ln³⁺ sont en coordination 8 et leurs polyèdres de coordination, tantôt décrits dans la littérature comme des dodécaèdres [45, 60, 61] tantôt comme des antiprismes d'Archimède [62], sont en fait des antiprismes d'Archimède distordus.

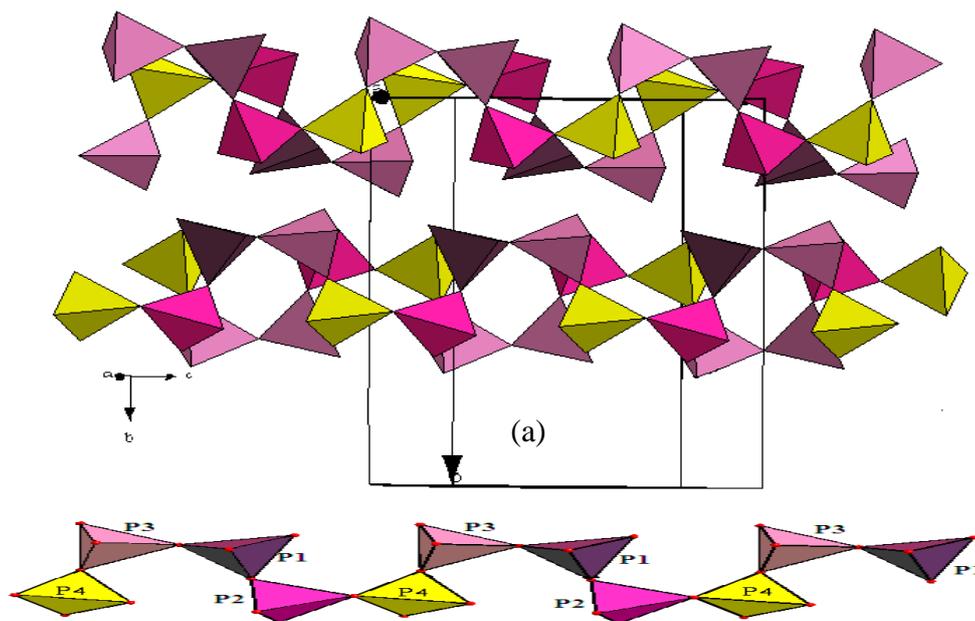


Figure 14 :(a) Positionnement relatif des chaînes dans la structure.
 (b) Détails de la chaîne crénelée infinie $(\text{PO}_3)_\infty$.

Les chaînes infinies sont reliées entre elles par l'intermédiaire des antiprismes LnO_8 par mise en commun de sommets exclusivement (Figure 15). Du fait de la forme crénelée des chaînes, l'unité de répétition, qui est elle-même en forme de fer à cheval, se greffe comme un ligand bidentate sur les antiprismes en impliquant alternativement les tétraèdres P(2) et P(4) d'un côté de la chaîne et les tétraèdres P(1) et P(3) de l'autre côté. Comme le montre la figure 16, les paires de tétraèdres P(1)-P(3) et P(2)-P(4) sont les tétraèdres terminaux et les tétraèdres internes de l'unité de répétition et peuvent devenir les tétraèdres internes et les tétraèdres terminaux respectivement en se décalant d'une demi-période.

Les antiprismes LnO_8 sont isolés les uns des autres dans la mesure où ils ne mettent aucun atome d'oxygène en commun. Chaque antiprisme est relié à 4 chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$. Cet enchaînement conduit à un édifice tridimensionnel qui laisse apparaître des canaux parallèles à la direction cristallographique $[0\ 1\ 0]$ dans lesquels se situent les ions Na^+ (Figure 17). Nous considérons ici, comme dans bien d'autres cas, que les ions alcalins assurent seulement la neutralité électrique de l'édifice tridimensionnel.

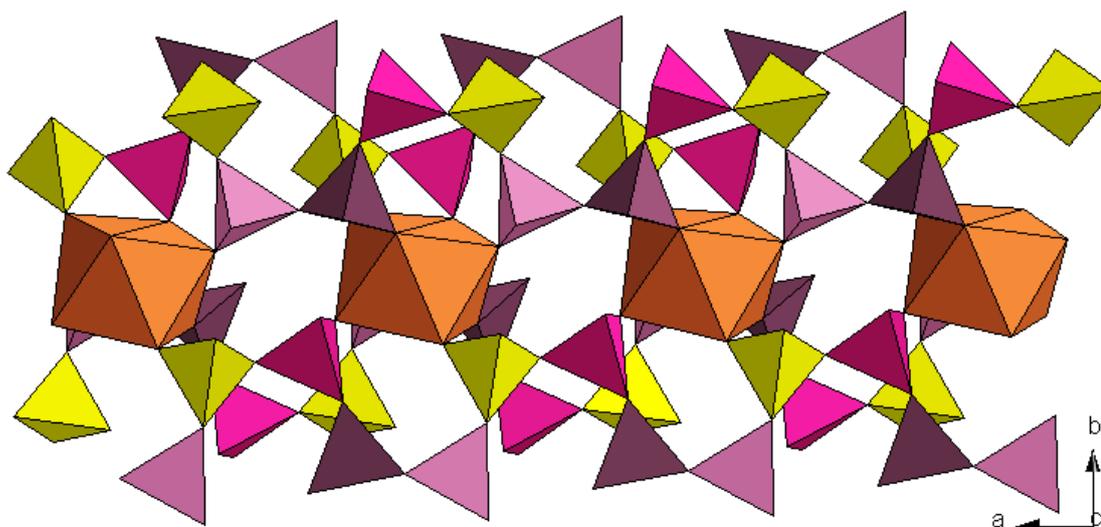


Figure 15 : Détails des connexions entre les chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ et les antiprismes LnO_8 dans les polyphosphates de type II.

Si les différentes descriptions structurales reportées dans la littérature s'accordent sur les chaînes phosphatées et sur leur enchaînement avec les polyèdres de terres rares, elles diffèrent sur la coordinence de l'élément alcalin et sur les enchaînements polyédriques mettant en jeu les polyèdres correspondants. La coordinence exacte de l'ion Na^+ est difficile à déterminer et fait l'objet de discordances dans la littérature. Ainsi Zhu *et al.* [58] lui attribuent une coordinence de 6, alors que Amami *et al.* [60], Zhu *et al.* [63], Maksimova *et al.* [64] et Masloumi *et al.* [55] optent pour une coordinence 8.

Certains auteurs proposent une coordinence 7 [57, 61, 65]. Au sens strict de la définition de la coordinence, la coordinence du sodium devrait être égale à 6, puisque la 7^{ème} distance en termes de longueur de liaison correspond en fait à une distance Na-P. La prise en compte d'une 7^{ème} voire d'une 8^{ème} distance Na-O dans le polyèdre de coordination de l'élément alcalin contribue à l'amélioration des charges formelles calculées par la méthode de la valence électrostatique (modèle de Brese et O'Keeffe que nous ne développerons pas ici). Pour les études optiques ultérieures, nous considérons que la coordinence du sodium est égale à 6.

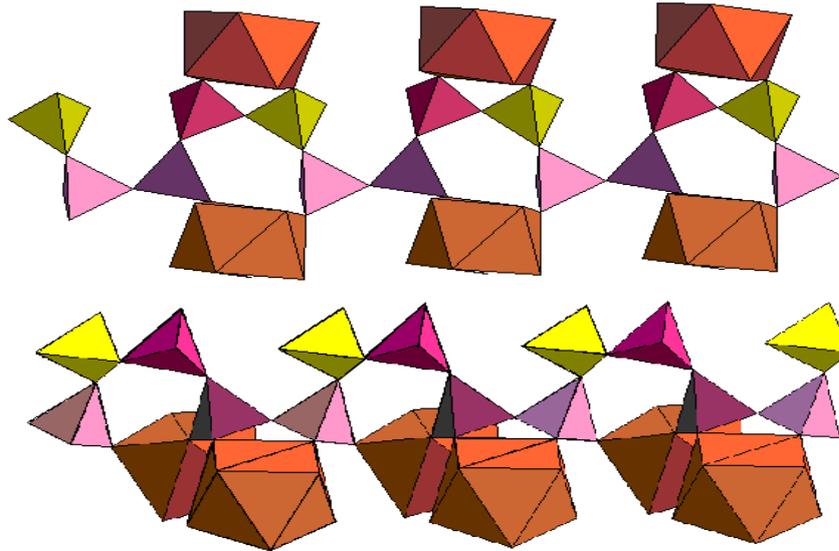


Figure 16 : Détails des connexions entre les chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$ et les antiprismes LnO_8 dans les polyphosphates de type II.

Dans les composés de type II, les ions de terres rares sont localisés dans un site unique sans symétrie (C_1).

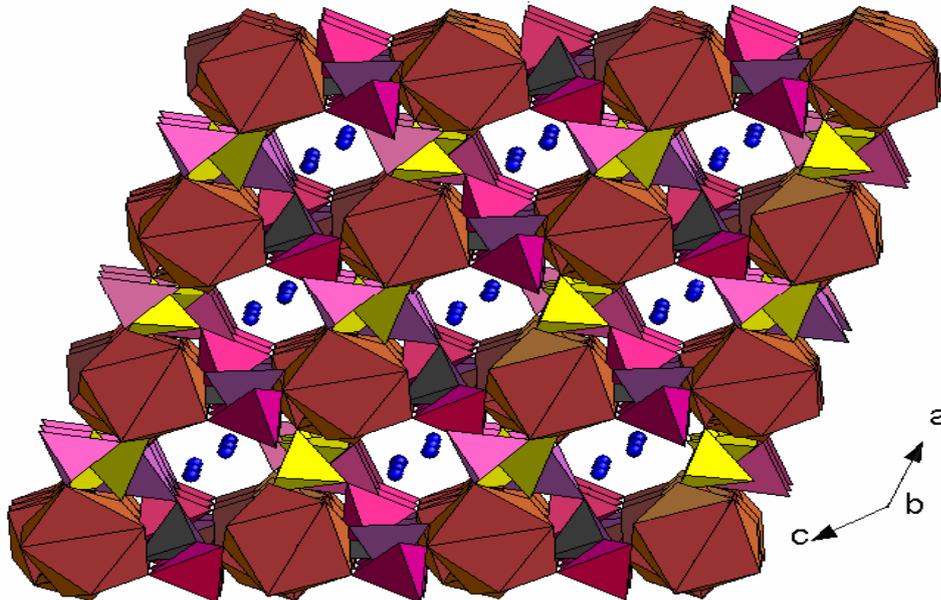


Figure 17 : Projection de la structure selon la direction $[010]$.

Ce type d'enchaînement trouvé dans les polyphosphates de type de II est également décrits dans la structure de $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ donnée sur la figure 18.

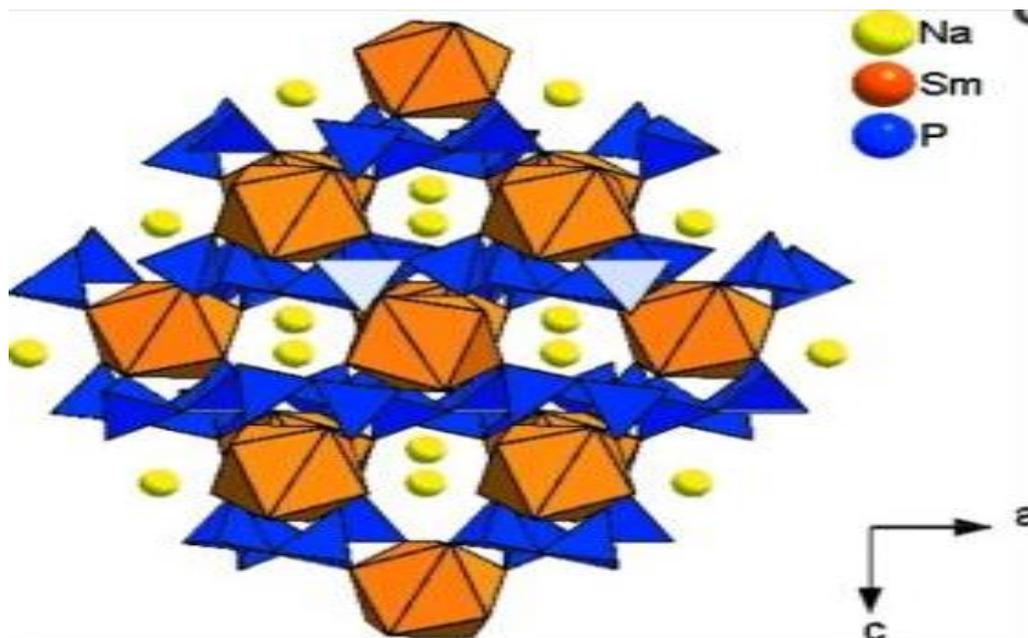


Figure 18 : Projection de la structure de $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ le long de la direction b.

Nous reportons dans le tableau 6 les valeurs des distorsions des polyèdres de coordination du sodium (en nous limitant à la coordinence 6) et de la terre rare. Nous remarquons à partir des données du tableau 6 que :

- Pour le polyèdre $[\text{NaO}_6]$: lorsque la taille de la terre rare diminue, la distance moyenne Na-O diminue, l'écart distance maximale - distance minimale augmente et la distorsion du polyèdre diminue.
- Pour le polyèdre $[\text{LnO}_8]$: lorsque la taille de la terre rare diminue, la distance moyenne Ln-O diminue, l'écart distance maximale - distance minimale augmente et la distorsion du polyèdre augmente.

Les tendances générales sur les polyèdres $[\text{LnO}_8]$ sont les mêmes que celles observées pour les matériaux de type I (voir tableau 4), à savoir notamment que les polyèdres sont plus distordus lorsque la terre rare est de petite taille. Au vu des calculs reportés dans les tableaux 4 et 6, les polyèdres de la terre rare peuvent sembler moins distordus dans les polyphosphates de type II. Cependant, il faut rappeler que la symétrie ponctuelle est plus élevée (C_2) dans les matériaux de type I. Par contre, concernant le polyèdre de l'élément alcalin, seule l'évolution de la distorsion en fonction de la diminution de la taille de la terre rare est similaire aux constatations observées pour le type I. Nous constatons ainsi que l'évolution des distorsions

des polyèdres de l'alcalin et de la terre rare évoluent en sens inverses lorsque le numéro atomique de la terre rare augmente.

Tableau 6 : Distorsion des polyèdres [NaO₆] et [LnO₈] dans les composés NaLn(PO₃)₄ de type II.

Composés	Distance moyenne Na-O (Å)	Ecart distance maximale - distance minimale dans [NaO ₆] (Å)	Distorsion du polyèdre [NaO ₆] (Å)	Distance moyenne Ln-O (Å)	Ecart distance maximale - distance minimale dans [LnO ₈] (Å)	Distorsion du polyèdre [LnO ₈] (Å)
NaY(PO ₃) ₄	2,502	0,362	0,0349	2,375	0,146	0,0170
NaLa(PO ₃) ₄	2,530	0,345	0,0373	2,511	0,113	0,0123
NaSm(PO ₃) ₄	2,512	0,356	0,0368	2,429	0,127	0,0138

Les diffractogrammes de DRX simulés à partir des résultats de la littérature sont reportées sur les figures 19, 20 et 21.

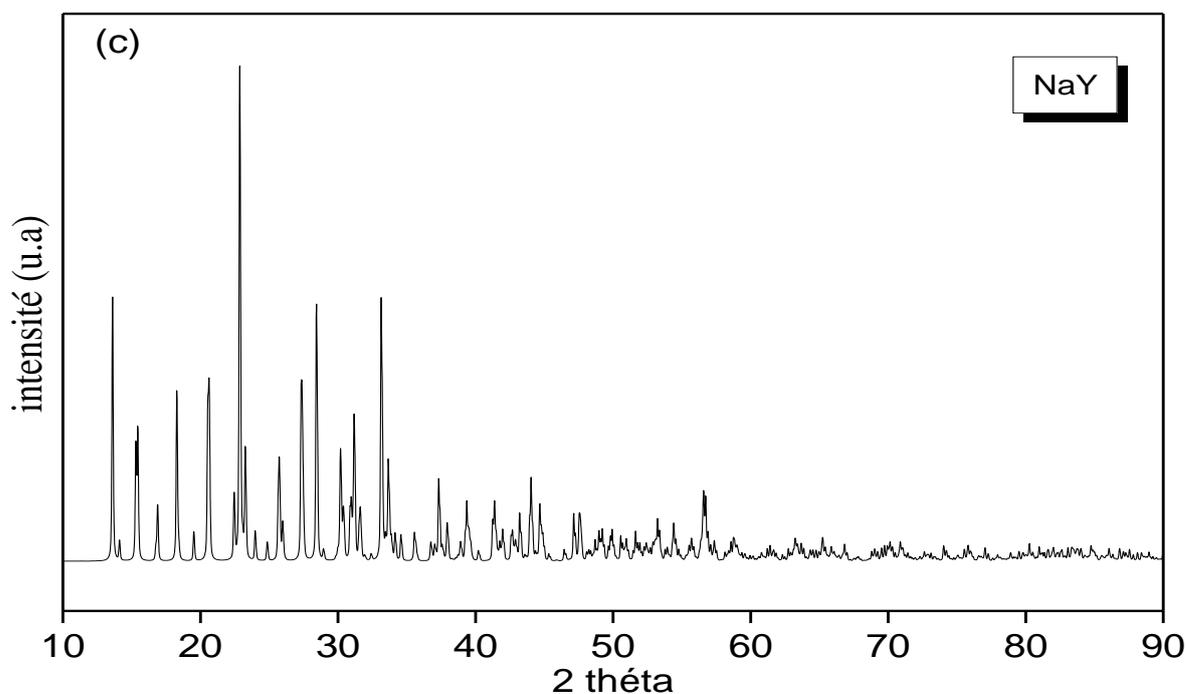


Figure 19 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate NaY(PO₃)₄ de type II.

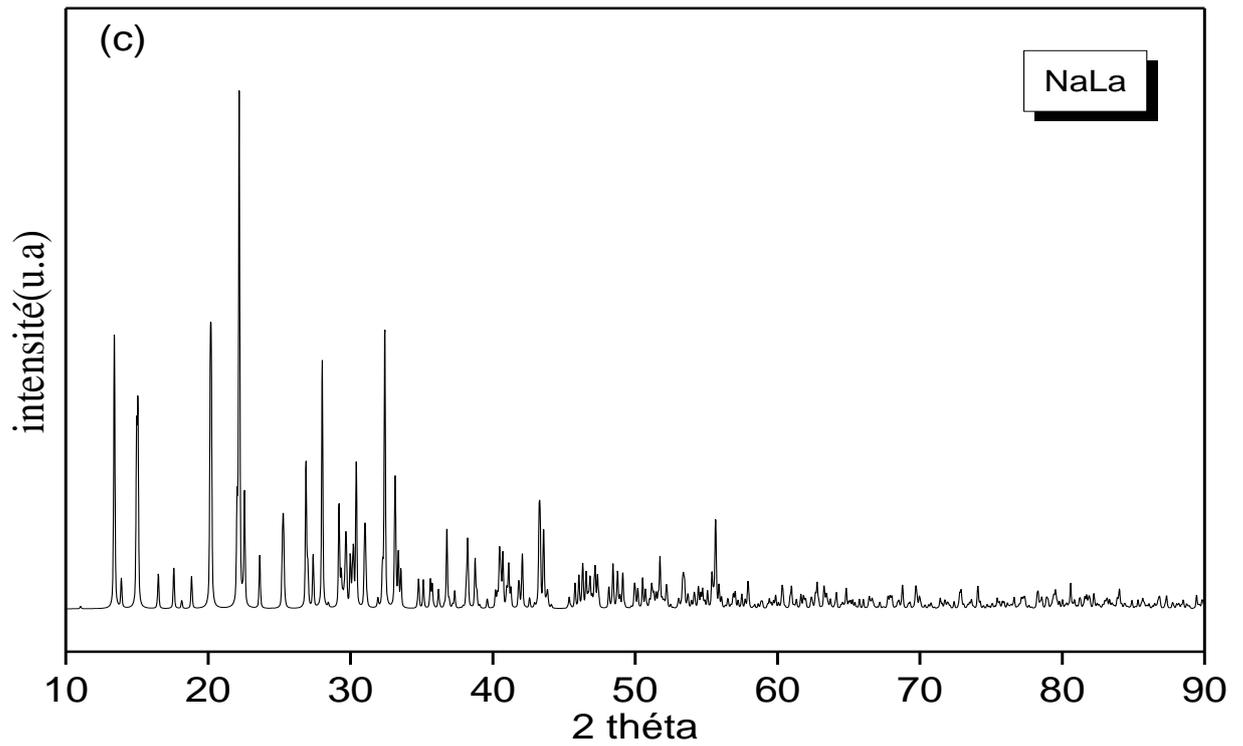


Figure 20 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $\text{NaLa}(\text{PO}_3)_4$ de type II.

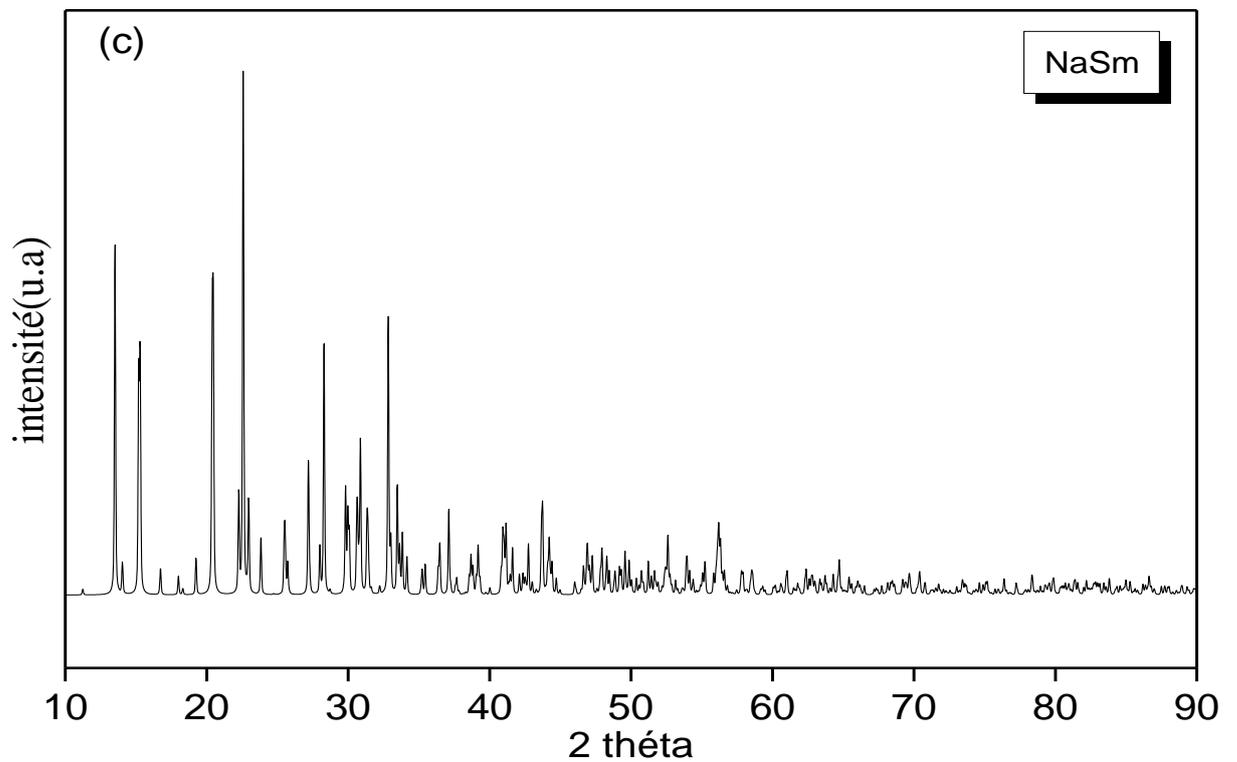


Figure 21 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ de type II.

IV-3-2-3- Les polyphosphates de type III

Les polyphosphates de type III n'existent qu'avec le potassium. L'archétype cristallographique est $\text{KNd}(\text{PO}_3)_4$ [46]. De plus, le matériau à l'yttrium $\text{KY}(\text{PO}_3)_4$ présente une variété polymorphique de type IV dont nous reparlerons dans le paragraphe suivant. Nous reportons dans le tableau 7 les données cristallographiques des deux matériaux au lanthane à l'yttrium (données sur monocristal). Comme pour les matériaux de type I et II, la maille élémentaire des composés de type III est influencée par la taille de la terre rare.

Tableau 7 : Données cristallographiques sur les polyphosphates de type III étudiés dans ce travail (groupe d'espace $P2_1$).

Composés	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β °	V (Å ³)	Carte ICSD	Ref
$\text{KY}(\text{PO}_3)_4$	7,2244(3)	8,2825(3)	7,854(4)	91,735(3)	469,7	241230	[43]
$\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$	7,3104(2)	8,5341(2)	8,0896(2)	92,15(0)	504,34	191582	[66]

Dans ce type structural III, l'ion de terre rare est en coordinence 8 sous forme d'antiprisme d'Archimède déformé et la période de la chaîne phosphatée est égale à 4 comme dans le type structural II. La différence essentielle entre le type II et le type III provient du mode d'enchaînement entre les polyèdres LnO_8 et les chaînes infinies $(\text{PO}_3)_\infty$. Comme dans le type II chaque antiprisme LnO_8 est relié à 4 chaînes $(\text{PO}_3)_\infty$. L'une des chaînes se connecte sur un sommet de l'antiprisme tandis que la deuxième se greffe comme un ligand tridentate sur la face triangulaire opposée à ce sommet (Figure 22a). Ces deux chaînes sont parallèles entre elles. Les deux autres chaînes se connectent comme des ligands bidentates sur les antiprismes LnO_8 , l'une sur l'un des côtés d'une face carrée, l'autre sur la diagonale de la face carrée opposée qui est parallèle à ce côté (Figure 22b). Ces deux chaînes sont également parallèles entre elles et orthogonales aux deux précédentes. Cette disposition totalement antisymétrique des chaînes permet de rendre compte du caractère fortement non centrosymétrique de la structure.

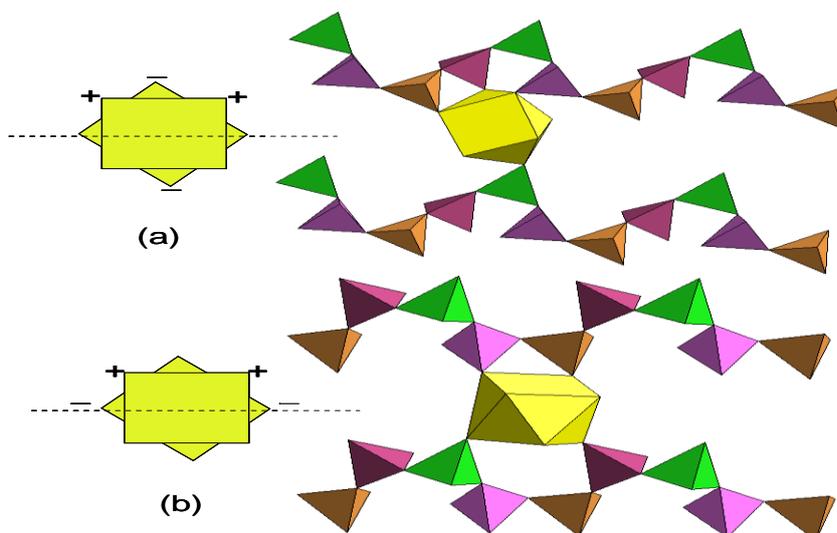


Figure 22 : Schéma montrant les connexions entre les antiprismes LnO_8 et les chaînes infinies $(\text{PO}_3)_\infty$.

(a) Connexions tridentate et monodentate de deux chaînes,

(b) Connexions bidentates des deux autres chaînes orthogonales aux précédentes.

La figure 23 donne une vue d'ensemble de la structure tridimensionnelle de $\text{KPr}(\text{PO}_3)_4$ étudiée au laboratoire [67]. Celle-ci laisse apparaître des canaux vides colinéaires à la direction cristallographique $[1\ 0\ 0]$. Les atomes de potassium se situent dans les canaux et sont octa-coordonnés par les atomes d'oxygène. Ils alternent avec les ions lanthanidiques le long de la direction $[1\ 0\ 0]$ qui est aussi la direction de propagation des chaînes phosphatées infinies. La figure 24 représente cet enchaînement des polyèdres cationiques.

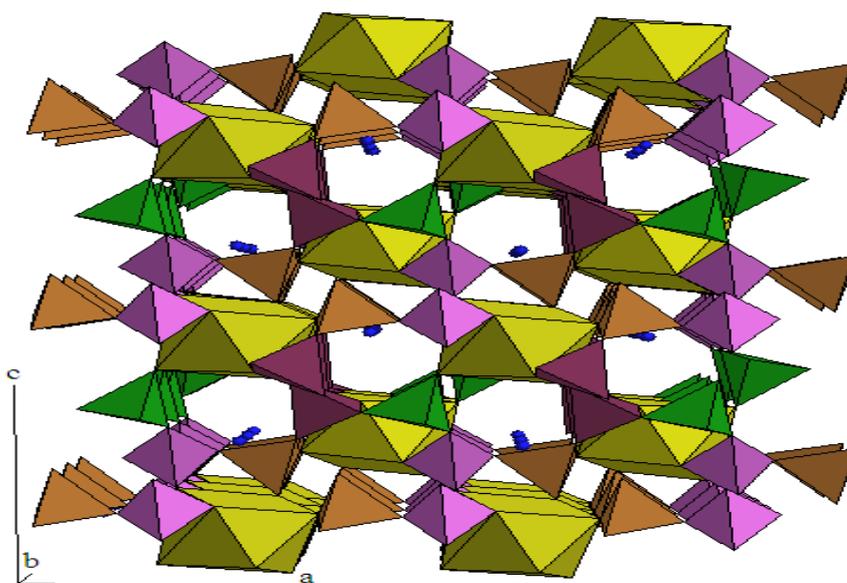


Figure 23 : Vue d'ensemble de la structure $\text{KPr}(\text{PO}_3)_4$ projetée suivant $[0\ 1\ 0]$.

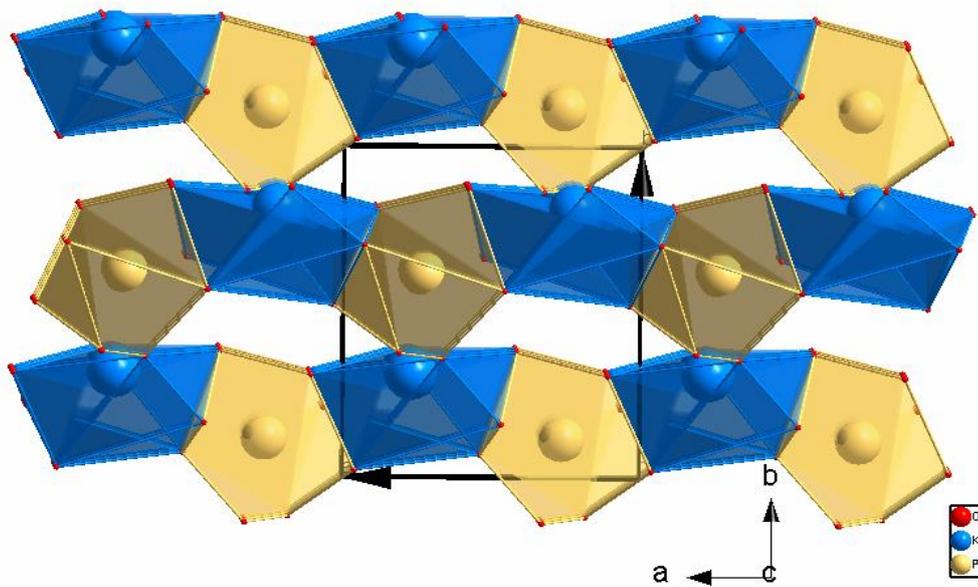


Figure 24 : Enchaînement des polyèdres cationiques dans la structure $\text{KPr}(\text{PO}_3)_4$ de type III.

Comme dans le type II, les ions de terre rare sont localisés dans un site unique sans symétrie (C_1) dans les composés de type III.

Le tableau 8 les valeurs des distorsions des polyèdres de coordination du potassium et de la terre rare. Nous remarquons à partir des données du tableau 8 que :

- Pour le polyèdre $[\text{KO}_8]$: lorsque la taille de la terre rare diminue, la distance moyenne K-O diminue, l'écart distance maximale - distance minimale augmente et la distorsion du polyèdre augmente.
- Pour le polyèdre $[\text{LnO}_8]$: lorsque la taille de la terre rare diminue, la distance moyenne Ln-O diminue, l'écart distance maximale - distance minimale augmente très légèrement et la distorsion du polyèdre augmente.

Tableau 8: Distorsion des polyèdres [KO₈] et [LnO₈] dans les composés KLn(PO₃)₄ de type III.

Composés	Distance moyenne K-O (Å)	Ecart distance maximale - distance minimale dans [KO ₈] (Å)	Distorsion du polyèdre [KO ₈] (Å)	Distance moyenne Ln-O (Å)	Ecart distance maximale - distance minimale dans [LnO ₈] (Å)	Distorsion du polyèdre [LnO ₈] (Å)
KY(PO ₃) ₄	2,880	0,457	0,0362	2,364	0,133	0,0166
KLa(PO ₃) ₄	2,917	0,415	0,0330	2,506	0,132	0,0147

Comme pour les types I et II, les polyèdres de la terre rare les plus distordus sont ceux de la phase à l'yttrium, c'est-à-dire le cation trivalent le plus petit. Contrairement aux homologues au lithium et au sodium, la distorsion du polyèdre de coordination du potassium augmente légèrement lorsque la taille de la terre rare diminue. Cette tendance avait été observée dans des travaux précédents [68]. Nous constatons par conséquent que les distorsions des polyèdres cationiques suivent la même tendance en fonction de la taille de l'élément trivalent.

Les diffractogrammes de DRX simulés à partir des résultats de la littérature sont reportées sur les figures 25 et 26.

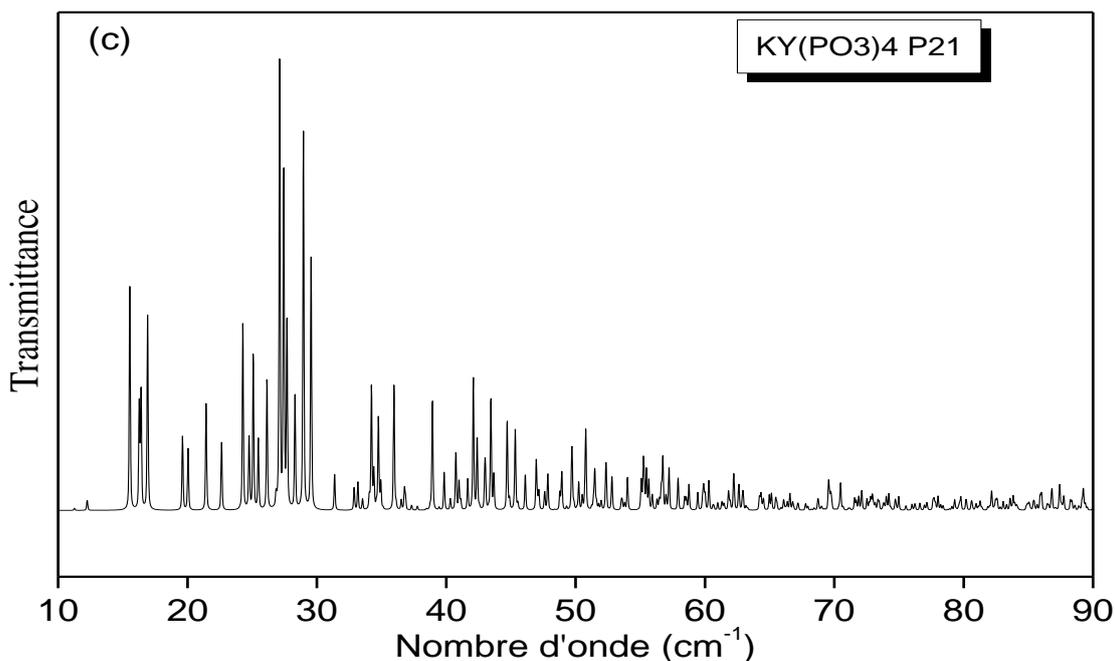


Figure 25 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate KY(PO₃)₄ de type III.

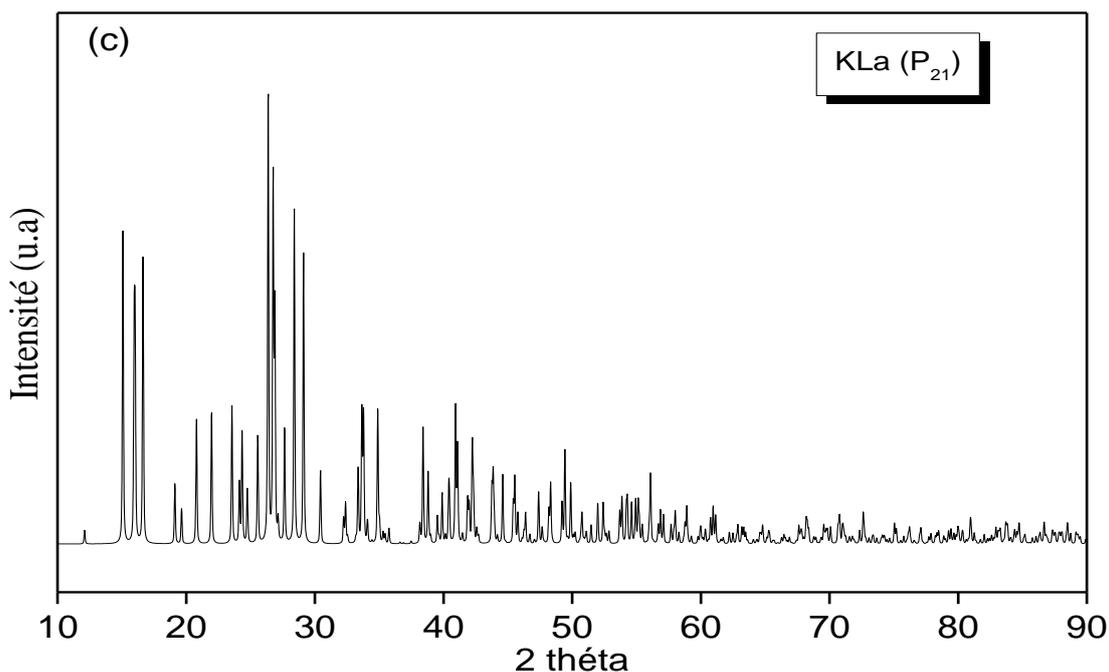


Figure 26 : Diffractogramme X simulé du polyphosphate $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ de type III.

IV-3-2-4- Les polyphosphates de type IV

Ce type structural est le plus fréquemment rencontré dans les polyphosphates $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ à longues chaînes puisqu'il existe de nombreux représentants pour les cations monovalents de grande taille tels que K, Rb, Tl, NH_4 , Cs. L'archétype cristallographique est $\text{TlNd}(\text{PO}_3)_4$ [47]. Dans le cas du potassium et de l'yttrium, cette variété coexiste avec un homologue de type III précédemment décrit. Les paramètres structuraux pour $\text{KY}(\text{PO}_3)_4$ reportés dans le tableau 9 sont obtenus à partir d'une poudre et n'ont pas été confirmés par une étude sur monocristal. A noter que le composé au lanthane $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ ne présente pas de structure de type IV.

Tableau 9 : Données cristallographiques sur $\text{KY}(\text{PO}_3)_4$ de type IV étudié dans ce travail (groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$).

Composé	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β °	V (Å ³)	Ref
$\text{KY}(\text{PO}_3)_4$	10,835(3)	9,003(2)	10,314(1)	106,09(7)	966,69	[69]

Dans ce type structural, les ions Ln^{3+} sont en coordinence 8 sous forme d'antiprismes d'Archimède et la période de la chaîne phosphatée infinie est égale à 8. Les chaînes se propagent le long de la direction cristallographique $[1\ 0\ 1]$. Comme dans les types structuraux II et III chaque antiprisme LnO_8 est relié à quatre chaînes par mise en commun de sommets. Comme dans le type III l'une des chaînes est connectée par un sommet, la deuxième se greffe alors comme un ligand tridentate, les deux dernières ayant chacune deux points d'ancrage comme un ligand bidentate. Toutefois la disposition relative des points d'ancrage illustrée par la figure 27 diffère de celle rencontrée dans le type III. Ces chaînes sont toutes parallèles entre elles et leurs connexions avec les antiprismes de terres rares engendrent l'édifice tridimensionnel représenté à la figure 28 (schéma pour l'homologue $\text{KEu}(\text{PO}_3)_4$ [70]). Celui-ci laisse apparaître des canaux colinéaires à la direction $[\bar{2}\ 0\ 1]$ dans lesquels viennent se loger les cations monovalents.

Pour les composés au potassium, les différents résultats de la littérature, notamment pour les composés $\text{KEu}(\text{PO}_3)_4$ [70] et $\text{KDy}(\text{PO}_3)_4$ [71], s'accordent pour conclure à une coordinence 9 de l'ion K^+ . Nous n'avons pas de données pour le composé $\text{KY}(\text{PO}_3)_4$. Rappelons toutefois que les ions Eu^{3+} et Dy^{3+} ont respectivement un rayon ionique de 1,07 et 1,03 Å, tandis que Y^{3+} a un rayon ionique de 1,02 Å (d'après Shannon et Prewitt). Ce qui permet de conclure à la coordinence 9 des ions K^+ dans le composé à l'yttrium.

Comme pour les formes II et III, les ions de terre rare sont localisés dans un site unique sans symétrie (C_1) dans les composés de type IV.

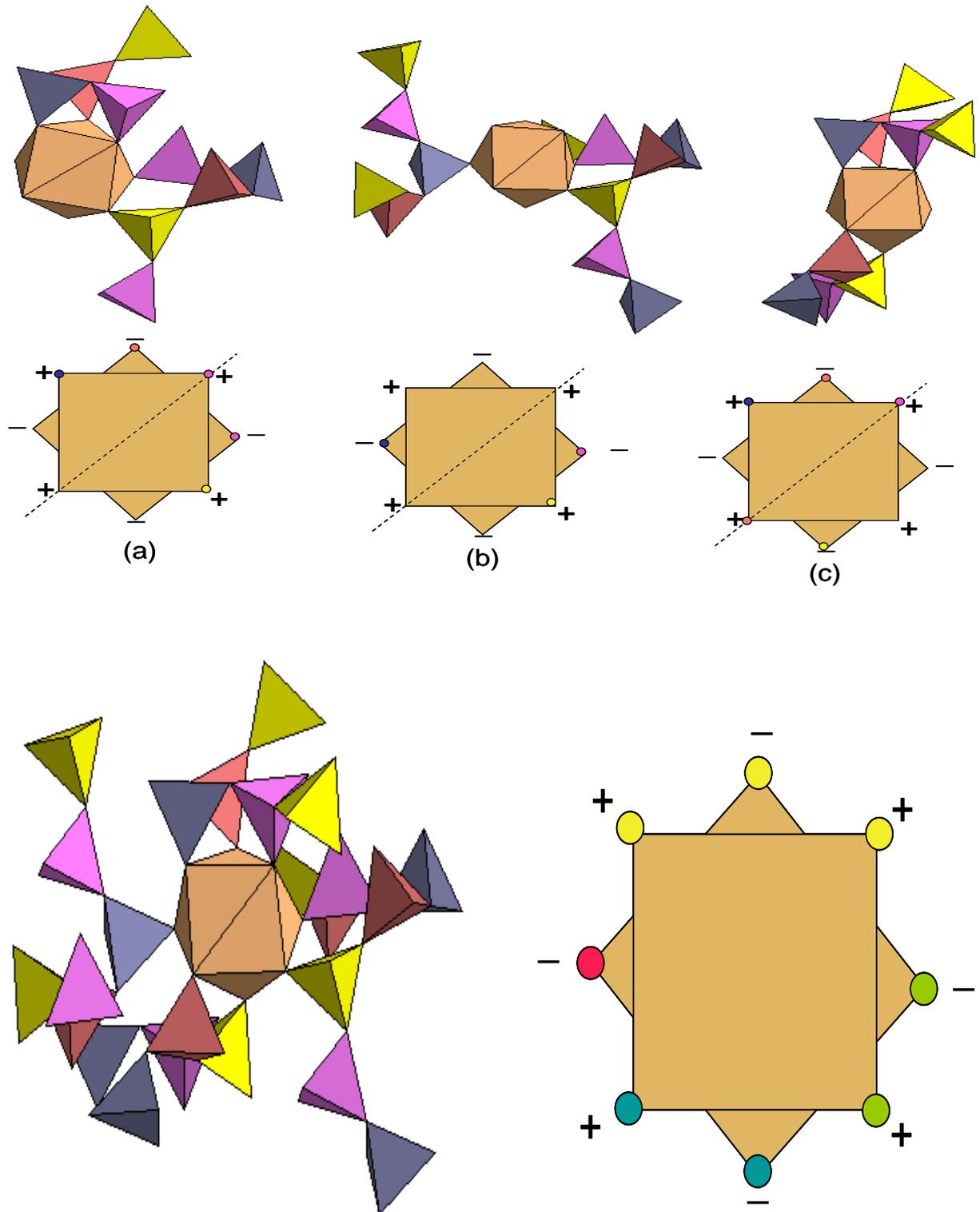


Figure 27 : Schémas représentant les différents modes de connexion des chaînes sur les antiprismes LnO_8 dans les polyphosphates $\text{M}^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$ de type IV.

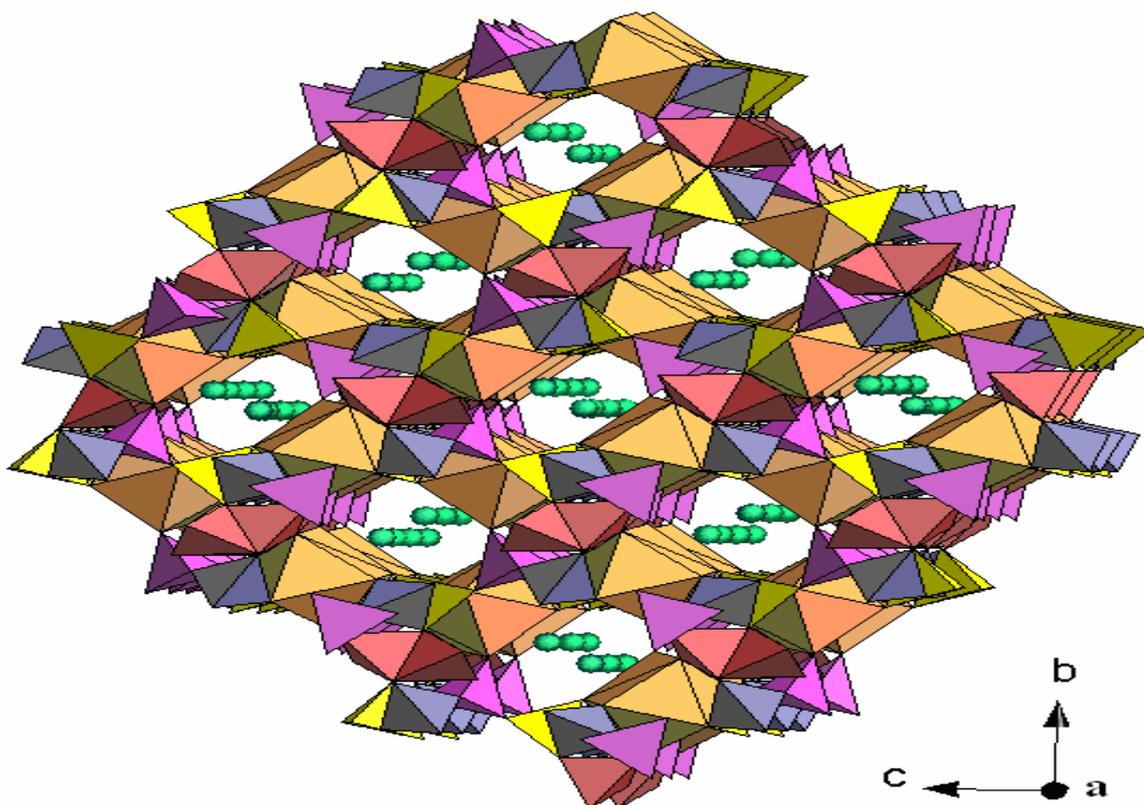


Figure 28 : Vue d'ensemble de la structure du polyphosphate $\text{KEu}(\text{PO}_3)_4$ de type IV projetée suivant la direction $[1\ 0\ 0]$

En l'absence de données cristallographiques sur monocristal pour le composé $\text{KY}(\text{PO}_3)_4$ de forme IV, nous avons effectué une étude comparative de la distorsion des polyèdres cationiques à partir des données sur monocristal obtenues pour l'homologue à l'euporium $\text{KEu}(\text{PO}_3)_4$ qui possède les deux formes structurales III [72] et IV [70].

Le tableau 10 les valeurs des distorsions des polyèdres de coordination du potassium et de la terre rare. Nous remarquons à partir des données du tableau 10 que :

- Pour les polyèdres de l'ion alcalin : la distorsion et la distance moyenne K-O sont nettement plus importantes pour la forme IV.
- Pour le polyèdre $[\text{EuO}_8]$: la distorsion est moindre dans la forme IV. La distance moyenne Eu-O est légèrement plus élevée dans la forme III.

Tableau 10 : Distorsion des polyèdres [KO₈] (type III) et [KO₉] (type IV) et [LnO₈] dans les composés KEu(PO₃)₄ de type III et IV.

Composés	Distance moyenne K-O (Å)	Ecart distance maximale - distance minimale dans les polyèdres de K ⁺ (Å)	Distorsion du polyèdre de K ⁺ (Å)	Distance moyenne Eu-O (Å)	Ecart distance maximale - distance minimale dans [EuO ₈] (Å)	Distorsion du polyèdre [EuO ₈] (Å)
KEu(PO ₃) ₄ III	2,894	0,451	0,0339	2,410	0,133	0,0163
KEu(PO ₃) ₄ IV	3,079	0,582	0,0607	2,399	0,162	0,0125

IV-3-2-5- Comparaison des distorsions des polyèdres cationiques dans les formes I, II, III et IV

Nous reportons dans le tableau 11 une étude comparative des distances moyenne terre rare – oxygène et des distorsions des polyèdres de la terre rare dans les matériaux de type I (formules au lithium), de type II (formules au sodium), et de type III et IV (formules au potassium), étudiés dans ce travail. Bien que nous n’ayons pas étudié les composés concentrés à l’euprium trivalent de formule M^IEu(PO₃)₄, nous indiquons les valeurs caractéristiques de ces phases dans le tableau 11 car ce sont les seuls représentants possédant les quatre types structuraux I-IV et dont les structures cristallines ont été déterminées sur monocristal (données fiables par conséquent). A titre indicatif, nous signalons dans le tableau 11 les polyphosphates répertoriés dans la littérature mais sans aucune étude cristallographique.

Tableau 11 : Données cristallographiques pour les polyphosphates $M^I Ln(PO_3)_4$ ($M^I = Li, Na, K$; $Ln = La, Sm, Eu, Y$).

Composés	Type	Distance moyenne Ln-O (Å)	Distorsion du polyèdre [LnO ₈] (Å)	Références	Symétrie ponctuelle
LiLa(PO ₃) ₄	I	2,5298	0,0265	[52]	C ₂
LiSm(PO ₃) ₄	I	2,4415	0,0272	[53]	C ₂
LiEu(PO ₃) ₄	I	2,4285	0,0279	[73]	C ₂
LiY(PO ₃) ₄	I	2,3823	0,0306	[51]	C ₂
NaLa(PO ₃) ₄	II	2,511	0,0123	[57]	C ₁
NaSm(PO ₃) ₄	II	2,429	0,0138	[56]	C ₁
NaEu(PO ₃) ₄	II	2,417	0,0145	[63]	C ₁
NaY(PO ₃) ₄	II	2,375	0,0170	[55]	C ₁
KLa(PO ₃) ₄	III	2,506	0,0147	[66]	C ₁
KSm(PO ₃) ₄	III	exp	exp	[74]	C ₁
KEu(PO ₃) ₄	III	2,410	0,0163	[72]	C ₁
KY(PO ₃) ₄	III	2,364	0,0166	[43]	C ₁
KLa(PO ₃) ₄	IV	*	*		C ₁
KSm(PO ₃) ₄	IV	exp	exp	[74]	C ₁
KEu(PO ₃) ₄	IV	2,399	0,0125	[70]	C ₁
KY(PO ₃) ₄	IV	exp	exp	[69]	C ₁

*Forme inexistante

Exp : signalés dans la littérature mais sans étude cristallographique.

A la lumière des données du tableau 11, nous pouvons dégager les tendances suivantes :

- Pour un ion de terre rare donné, la distance moyenne Ln-O diminue en allant de la forme I à la forme IV, en association donc avec l'augmentation de la taille de l'ion alcalin.
- Les polyèdres [LnO₈] de la forme II sont globalement les moins distordus, tandis que ceux de la forme I sont les moins symétriques.

- Les polyèdres représentatifs de la forme III sont légèrement plus distordus que ceux caractéristiques de la forme II (hormis une exception pour la phase à l'yttrium).

Il faut toutefois relativiser ces résultats. En effet, les ions de terre rare sont localisés dans une symétrie plus élevée dans la forme I, en l'occurrence une symétrie ponctuelle C_2 , tandis que des sites sans symétrie sont observés pour les autres types structuraux. Le polyèdre $[LnO_8]$ est caractérisé par des distances Ln-O égales deux à deux dans le type I.

V- Propriétés optiques des polyphosphates de terres rares

V-1- Avant-propos

Les propriétés optiques des matériaux phosphatés de terres rares ont été largement étudiées, grâce aux propriétés physico-chimiques et structurales très variées des matrices d'accueil liées à la grande variété de formulations, mais aussi à cause de leur stabilité thermique, mécanique et de leur insensibilité à l'humidité. La recherche concernant ces matériaux est passée par plusieurs stades en fonction des besoins du marché.

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+} [75], 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 $LaPO_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$ [76, 77]. Ces matériaux ont été aussi étudiés pour répondre à une nécessité "écologique" en essayant de supprimer le mercure dans les tubes fluorescents [78] 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+} [79].

Très récemment, les études concernant la luminescence d'ions lanthanidiques insérés dans des monophosphates se sont multipliées, l'idée étant 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 [80], $Ca_9Y(PO_4)_7 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$ pour le vert [81]

et $\text{KCaPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ pour le bleu [82]. 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 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ [83].

Les phosphates de terres rares ont aussi des applications importantes et diverses dans le domaine des matériaux lasers. Après plusieurs tentatives de recherche de nouveaux matériaux lasers à base de néodyme dans les années 1970, l'effet laser a été mis en évidence dans l'ultraphosphate $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ [84]. Ce composé stœchiométrique qui présente un seuil de pompage faible et un gain particulièrement élevé entre dans la réalisation de lasers miniaturisés pour l'optoélectronique. Dans le même ordre d'idée, citons également le cyclotétraphosphates $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ [85], $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ [88] et l'orthophosphate $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ [87] et les lasers utilisant les verres de phosphates dopés néodyme qui constituent les étages amplificateurs dans les expériences de fusion par confinement inertiel [88]. D'autres phosphates lasers à base de praséodyme ont été considérés tels que l'ultraphosphate $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ [89]. D'autre part le composé $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopé par l'erbium et l'ytterbium a été étudié pour les lasers à sécurité oculaire qui trouvent une application dans la télémétrie militaire ou civile notamment [90].

Au vu des quelques exemples de formules indiquées ci-dessus, il apparaît que les applications des phosphates de terres rares en tant que matériaux lasers concernent des matériaux à anions condensés de formule générale $\text{M}^I\text{LnP}_4\text{O}_{12}$, $\text{M}^I\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$, $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ou plus rarement $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ (Ln = terres rares ou yttrium, M^I = ion alcalin). Nous avons vu plus haut que, dans ces types structuraux, les tétraèdres PO_4 sont reliés par des oxygènes pontants pour donner des anions poly-condensés sous forme d'hélices (polyphosphates à longues chaînes), de cycles (cyclophosphates) ou des couches (ultraphosphates).

L'intérêt de ce type de matériaux réside dans le fait que les ions de terres rares se trouvent relativement éloignés les uns des autres puisqu'ils sont séparés par de gros anions. L'isolement des polyèdres LnO_n ($n = 6$ ou 8 selon le composé) conduit ainsi à des distances minimales terre rare – terre rare relativement importantes : $5,194 \text{ \AA}$ dans $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ [91], $5,610 \text{ \AA}$ dans YbP_3O_9 [92], $5,620 \text{ \AA}$ dans $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ [44], $5,686 \text{ \AA}$ dans $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ [93], $6,661 \text{ \AA}$ dans $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ [46]. Ceci se traduit par un quasi-absence d'interaction entre les ions actifs qui aurait pu le cas échéant conduire à une extinction de fluorescence par effet de concentration.

On peut ainsi augmenter la concentration en ions actifs permettant l'optimisation de l'intensité de fluorescence sans craindre des effets contraires, et même aller jusqu'à obtenir des matériaux concentrés avec des caractéristiques de luminescence optimales. On peut ainsi fabriquer des cristaux de petite dimension dont les caractéristiques lasers sont identiques sinon supérieures à celle du YAG : Nd par exemple, matériau pour lequel il existe une très forte extinction par concentration. Par ailleurs, F. Auzel a clairement défini le rôle du champ cristallin sur le site cristallographique de Nd^{3+} afin de prédire le comportement du matériau concernant l'auto-extinction [94].

Une autre application concerne les matériaux scintillateurs, utilisés pour la détection des particules "hautes" énergies en les convertissant en lumière ultraviolette, visible ou infrarouge, dont les longueurs d'ondes correspondent aux domaines de sensibilité des différents photodétecteurs (photomultiplicateur, photodiode, film photographique, caméra CCD, silicium amorphe...). La découverte du premier scintillateur ultrarapide à base de phosphate, l'ultraphosphate de cérium $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ [95] dont l'émission $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} se situe dans l'ultraviolet avec une durée de vie de l'ordre de 12 ns, a ouvert la voie pour l'étude des matériaux scintillateurs rapides pour lesquels les rendements optiques sont supérieurs à celui de BGO ($\text{BiGe}_5\text{O}_{12}$), matériau de référence. Plus récemment, dans le cadre de la recherche de nouveaux scintillateurs, l'étude de l'ion Pr^{3+} a suscité un engouement particulier : on peut citer les cyclophosphates $\text{CsPrP}_4\text{O}_{12}$ et $\text{RbPrP}_4\text{O}_{12}$ [96] dont l'émission $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Pr^{3+} se situe dans l'ultraviolet avec une durée de vie de l'ordre de 30 et 20 ns respectivement pour césium et rubidium.

De nombreux travaux de recherches ont également montré que les matériaux phosphatés à base de terres rares peuvent présenter des propriétés optiques intéressantes sous excitation dans la gamme spectrale du VUV en raison de leur forte absorption dans ce domaine [97-101]. Notamment des matériaux à base de phosphate de lanthane LaPO_4 présentent un domaine d'excitation qui s'étend dans l'intervalle 100-200 nm, ce qui les rend plus intéressants que les silicates, les borates et les oxydes utilisés dans les écrans PDP.

Il est cependant nécessaire de rechercher de nouveaux luminophores excités sous VUV qui soient efficaces pour des lampes fluorescentes sans mercure et des panneaux d'affichage à plasma (PDP); deuxièmement, il est nécessaire de connaître précisément les niveaux d'énergie absorbants dans la région VUV (<200 nm), niveaux excités des terres rares

ou des matrices. Enfin et surtout, il est utile de comprendre les mécanismes de luminescence des luminophores dopés aux terres rares dans cette gamme de longueur d'onde.

Nous allons reporter ci-après quelques résultats représentatifs de la littérature concernant les propriétés optiques des ions Eu^{3+} et Sm^{3+} incorporés dans les tétrapolyphosphates doubles d'alcalins et de terres rares, matériaux possédant donc un enchaînement en ruban des polyèdres de phosphates, en vue d'applications pour les lampes fluorescentes et les dispositifs plasma ou les diodes.

V-2- Polyphosphates dopés en ions Eu^{3+}

L'ion Eu^{3+} , dont la fluorescence présente des spectres de raies fines, est un élément de choix en raison de son double rôle : celui d'émettre une intense fluorescence rouge si le matériau s'y prête et celui d'être une sonde ponctuelle de par la nature très simple de son spectre d'émission. La luminescence de l'ion europium trivalent introduit dans des matrices du type tétrapolyphosphates a ainsi été étudiée par plusieurs auteurs. Nous reportons ci-après quelques résultats représentatifs.

Andrade et al [102] ont étudié la luminescence de l'ion Eu^{3+} dans $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ (forme I) préparé par une méthode sol-gel. Bien que cette structure ne possède qu'un seul site cristallographique, les auteurs mettent en évidence un 2^{ème} site lié à la nanostructuration des particules et à la présence d'ions Eu^{3+} à leur surface. Les auteurs se sont aidés de la position des bandes de transfert de charge (CTB) de ces deux sites, dont les positions dépendent fortement de la force de la liaison Eu-O.

Ferhi et al [103] ont également étudié la luminescence de l'ion Eu^{3+} dans $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ (forme I) et aussi dans $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ (forme III). Ils ont démontré le lien étroit entre les propriétés optiques et les données structurales, notamment l'unicité du site de la terre rare dans les deux types structuraux, et le fait que le polyèdre de la terre rare est moins distordu pour le matériau à Li par rapport au matériau à K, via la détermination des rapports $I_{\text{DE}} / I_{\text{DM}}$. Li plus petit et plus électro-négatif que K joue un rôle dans la valeur du rapport $I_{\text{DE}} / I_{\text{DM}}$ car il diminue la covalence de la liaison La(Eu)-O. Les auteurs ont également mesuré les coordonnées trichromatiques de leurs échantillons mais les valeurs sont assez éloignées du standard (0,67; 0,33) à cause de la forte intensité de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Zhu *et al.* [63, 104] ont étudié des matrices à base d'euporium $\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$ (Type I) et $\text{NaEu}(\text{PO}_3)_4$ (Type II). Le composé au lithium présente une bande d'absorption à 250 nm attribuée aux transitions électroniques entre la sous-couche 2p de O et l'état 5d de Eu. Les transitions d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ sont respectivement observées à 582 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), 590-595 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 610-630 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 650 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$), 685-710 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$). L'intensité de la transition d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ est légèrement supérieure à celle de la transition d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ induisant une couleur jaune – rouge ; de même l'existence d'un seul pic pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ confirme l'unicité de l'ion Eu^{3+} , ce qui est en accord avec les résultats structuraux. Le composé au sodium possède une bande d'absorption à 225 nm correspondant probablement au transfert de charge entre Eu et O (Charge Transfer State ou CTS). De même que pour l'homologue au lithium, l'émission de lumière dans $\text{NaEu}(\text{PO}_3)_4$ est liée aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, dans la gamme 570 – 715 nm. La transition dipolaire électrique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ est cette fois-ci légèrement plus intense que la transition dipolaire magnétique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, indiquant que le site de la terre rare est faiblement symétrique, ce qui est en rapport avec les données structurales. La localisation de la bande VUV, située à plus haute énergie dans le cas de $\text{NaEu}(\text{PO}_3)_4$, permettrait d'envisager ce matériau dans les dispositifs plasma ou les lampes trichromatiques, mais comme dans le cas du matériau au lithium, la lumière émise sous excitation ultraviolette est jaune-rouge, ce qui doit correspondre à des coordonnées trichromatiques moins bonnes que celles des standards Y_2O_3 et $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3$ dopé Eu^{3+} . Les auteurs ne signalent toutefois pas ces coordonnées.

L'étude spectroscopique de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$ sous forme de monocristaux (structure monoclinique de type II) a été publiée par Khliissa *et al.* [105]. Sous pompage UV à 355 nm et à $T = 300$ K, les émissions caractéristiques ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ sont observées, mais contrairement à Zhu *et al.* [63] la transition dipolaire électrique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (DE) est légèrement moins intense que la dipolaire magnétique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (DM). Les auteurs rappellent que le rapport $I_{\text{DE}} / I_{\text{DM}}$ est un bon critère pour déterminer la symétrie du site occupé par la terre rare. Plus ce rapport est élevé, plus on observe une augmentation de la force du champ cristallin en lien avec une diminution de la covalence de la liaison Eu-O et une augmentation de la distorsion de l'environnement local de l'ion Eu^{3+} . Dans le cas de $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$, le champ cristallin autour de l'ion optiquement actif est donc plus faible que dans le cas du composé $\text{NaEu}(\text{PO}_3)_4$ [63] et de plus le polyèdre de l'euporium y est effectivement moins distordu. On constate

donc ici l'effet de la matrice d'accueil sur les propriétés spectroscopiques de l'ion luminescent.

La structure cristallographique et les propriétés spectroscopiques de l'ion Eu^{3+} dans la phase $\text{KEu}(\text{PO}_3)_4$ (structure monoclinique type III, groupe d'espace P2_1) ont été reportées par Zhu *et al.* [72]. Ces auteurs donnent une distance terre rare – terre rare de l'ordre de 6,6 Å, ce qui en fait un matériau de choix pour la minimisation de l'extinction de fluorescence par concentration. Une bande d'absorption de forte intensité est observée à 228 nm pour ce matériau, probablement due au transfert de charge Eu-O. Sous excitation à 245 nm, l'émission classique issue du niveau $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} est observée dans le domaine 570 – 720 nm, plus exactement les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ à 579 nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dans le domaine 588 - 595 nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dans le domaine 610-623 nm et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ dans le domaine 685-705 nm. Le spectre d'émission est en accord avec les données cristallographiques, notamment concernant la non-centrosymétrie de la structure, et l'on peut noter que c'est la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ qui est la plus intense.

V-3- Polyphosphates dopés en ions Sm^{3+}

Comparativement à l'ion Eu^{3+} , les propriétés spectroscopiques de l'ion Sm^{3+} ont été peu étudiées dans les polyphosphates contenant un alcalin et une terre rare. N. Ben Hassen *et al.* [106, 107] ont reporté des travaux sur les composés stœchiométriques $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ (forme I) et $\text{CsSm}(\text{PO}_3)_4$ (forme IV) dont ils ont également déterminé les structures. La distance Sm-Sm est de 5,615 Å dans $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ (voir aussi ref [53]) et 6,378 Å dans $\text{CsSm}(\text{PO}_3)_4$. Le composé au lithium présente une bande centrée à 260 nm dans les spectres d'excitation attribuée à la bande de transfert de charge Sm-O ou aux transitions 4f-5d de l'ion Sm^{3+} . Cette bande est située vers 230 nm dans le composé au césium. Les émissions typiques issues du niveau $^4\text{G}_{5/2}$ vers les niveaux $^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ et $11/2$) sont observées même pour ces matériaux concentrés. La grande intensité de la raie $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ centrée vers 600 nm confère à ces phosphates une couleur orange-rouge. La durée de vie du niveau $^4\text{G}_{5/2}$ est estimée à 32,5 μs . Dans le composé au césium, la durée de vie du niveau $^4\text{G}_{5/2}$ est de 18 μs . Une faible extinction par concentration est supposée dans ces polyphosphates notamment à cause des distances Sm-Sm élevées.

M. Saito et al. [108] ont étudié le matériau $\text{KSm}(\text{PO}_3)_4$ (forme III) qu'ils ont obtenu lors de la recristallisation de verres de composition $\text{K}_2\text{O}-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ sous irradiation par un laser YAG : Nd. Cette phase a révélé un potentiel intéressant en termes de génération de seconde harmonique (SHG) et donc un potentiel comme matériau pour l'optique non linéaire, ce que permet sa structure sans centre d'inversion. Les émissions typiques issues du niveau $^4\text{G}_{5/2}$ vers les niveaux $^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ et $11/2$) sont observées même pour ce matériau concentré.

A notre connaissance, aucune recherche n'a été menée sur des polyphosphates de type II (avec Na). De même, aucune étude n'a traité des propriétés de luminescence de l'ion Sm^{3+} dans le domaine VUV dans des matrices stœchiométriques ou des phases dopées.

Références bibliographiques

- [1] Communiqué du Syndicat de l'Eclairage : « Les lampes à décharge et l'environnement », 2^{de} édition, Novembre 1997.
- [2] K. Horchani, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2003.
- [3] Y.K. Su, Y.M. Peng, R.Y. Yang, J.L. Chen, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1598–1602.
- [4] A. Jouini, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [5] M. Bagieu, Thèse de Doctorat, France, 1980.
- [6] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals, Their Physics and Properties*, Springer-Verlag Ed, Berlin, 1990.
- [7] A.A. Kaminskii, *Crystalline Lasers*, CRC Press (2000).
- [8] F. Auzel, "Propriétés optiques des terres rares", *Techniques de l'ingénieur*, 1998.
- [9] M. Kaczkan, Z. Boruc, S. Turczynski, M. Malinowski, *J. Alloys Compd.* 612 (2014) 149-153.
- [10] B.N. Kazakov, M.S. Orlov, M.V. Petrov, A.L. Stolov, A.M. Tkachuk, *Opt. Spectrosc.* 47(1979) 676-677.
- [11] H. Jenssen, J. Eichenholz, M. Richardson, *Adv. Solid State Laser Tech. Dig.* (1995) ME2-1/73-75.
- [12] M.C. Farries, P.R. Morkel, J.E. Townsend, *Electron Lett.* 24 (1988) 709-711.
- [13] Q. Li, J. Lin, J. Wu, Z. Lan, Y. Wang, F. Peng, *J. Lumin.* 134 (2013) 59-62.
- [14] M. Dyrba, P.T. Miclea, S. Schweizer, *Proc SPIE* 7725 (2010) 77251D.
- [15] J. Liu, Y.K. Vohra, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3386-3388.
- [16] Y. Zhao, W. Barvosa-Carter, S.D. Theiss, S. Mitha, M.J. Aziz, D. Schiferl, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4049-4059.
- [17] J.P. Hessler, W.T. Carnall, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, N.M. Edelstein Edition, ACS Symposium Series, 1980.
- [18] S. Lepoutre, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-F^d, 2007.
- [19] T. Jüstel, H. Nikol, C.R. Ronda, *Angew. Chem. Inter. E.* 37 (1998) 3084-3103.
- [20] K. Toda, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2006) 665-668.
- [21] E. Nakazawa, F. Shiga, *J. Lumin.* 15 (1977) 255.
- [22] A.N. Belsky, J.C. Krupa, *Displays* 19 (1999) 185.
- [23] X. Q. Zeng, S. J. Im, S. H. Jang, Y. M. Kim, H. B. Park, S. H. Son, H. Hatanaka, G. Y. Kim, S. G. Kim, *J. Lumin.* 121 (2006) 1-6.
- [24] A. Bergh, G. Craford, A. Duggal, R. Haitz, *Phys. Today* 54(12) (2001) 42.

- [25] W.B. Park, S.P. Singh, C. Yoon, K.S. Sohn. *J Mater. Chem. C* 1 (2013) 1832.
- [26] H.J. Song, D.K. Yim, H.S. Roh, I.S. Cho, S.J. Kim, Y.H. Jin, H.W. Shim, D.W. Kim, K.S. Hong, *J Mater. Chem. C* 1 (2013) 500.
- [27] M.B. Xie, Y. Tao, Y. Huang, H.B. Liang, Q. Su, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 11317.
- [28] D.L. Geng, M.M. Shang, Y. Zhang, H.Z. Lian, Z.Y. Cheng, J. Lin, *J. Mater Chem. C* 1 (2013) 2345.
- [29] W.B. Im, Y.I. Kim, D.Y. Jeon, *Chem Mater.* 18 (2006) 1190.
- [30] P. Maestro, "Luminophores à base de terres rares pour l'éclairage et l'affichage", Séminaire au Collège de France, Paris, 2005.
- [31] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin 1994.
- [32] S. Nakamura, S. Pearton, G. Fasol, *The Blue Laser Diode: The Complete Story*, Springer, Berlin, 2000.
- [33] L. Chen, C.C. Lin, C.W. Yeh, R.S. Liu, *Materials* 3 (2010) 2172-2195.
- [34] R.J. Xie, N. Hirosaki, Y. Li, T. Takeda, *Materials* 3 (2010) 3777-3793.
- [35] Y. Q. Li, J. E. J. Van Steen, J. W. H. van Krevel, G. Botton, A. C. A. Delsing, F. J. DiSalvo, G. de With, H. T. Hintzen, *J. Alloys Compd.* 417 (2006) 273-279.
- [36] H. Watanabe, N. Kijima, *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 434-439.
- [37] A. Durif: "Crystal Chemistry of Condensed Phosphates", (1995), New York and London; Plenum Press.
- [38] A. Durif, J. C. Guitel. *Z. Krist.-Crystalline Materials* 177 (1986) 165-170.
- [39] M.T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, M. Bagieu-Beucher, *Cryst. Str. Com.* 39 (1983) 25-26.
- [40] K. K. Palkina, N.N. Chudinova, B. N. Litvin, N.V. Vlinogradova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 17 (1981) 1501-1503.
- [41] M. Bagieu-Beucher, J.C. Guitel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 559 (1988) 123-130.
- [42] K. Jaoudi, H. Naïli, N. Zouari, T. Mhiri, A. Daoud, *J. Alloys Compd.* 354 (2003) 104-114.
- [43] K. Horchani-Naifer, A. Jouini, M. Férid. *Acta Cryst.* E64 (2008) i34-i34.
- [44] H.Y.P. Hong, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 635-640.
- [45] H. Koizumi, *Acta Crystallogr.* B32 (1976) 2254-2256.
- [46] H.Y.P. Hong, *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 1105-1110.
- [47] K.K. Palkina, V.Z. Saifuddinov, V.G. Kuznetsov, N.N. Chudinova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 237 (1977) 837-839.

- [48] K.K. Palkina, S.I. Maksimova, N.N. Chudinova, N.V. Vinogradova, N.T. Chibiskova, *Izv.Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* 17 (1981) 110-115.
- [49] K.K. Palkina, S.I. Maksimova, V.G. Kunetsov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* 14(1978) 284-287.
- [50] O.S. Tarasenkova, G.I. Dorokhova, N.N. Chudinova, B.N. Litvin, N.V. Vinogradova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* 21 (1985) 452.
- [51] D. Zhao, H. Zhang, S.P. Huang, M. Fang, W.L. Zhang, S.L. Yang, W.D. Cheng, *J. Mol. Str.* 892 (2008) 8-12.
- [52] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, K. Ben Saad, M. Férid, *Physica B* 407 (2012) 2593-2600.
- [53] D. Zhao, F. Li, W. Cheng, H. Zhang, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, 66 (2010) i3.
- [54] K. Momma, F. Izumi, *J Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653-658.
- [55] M. El Masloumi, V. Jubera, S. Pechev, J.P. Chaminade, J.J. Videau, M. Mesnaoui, M. Maazaz, B. Moine, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3078-3085.
- [56] D. Zhao, L. Zhang, F. Li, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, E66 (2010) i53
- [57] M. El Masloumi, I. Imaz, J.P. Chaminade, J.J. Videau, M. Couzi, M. Mesnaoui, M. Maazaz, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3581-3588.
- [58] J. Zhu, W.D. Cheng, D.S. Wu, H. Zhang, Y.J. Gong, H.N. Tong, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 597-604.
- [59] A. Oudahmane, M. Daoud, B. Tanouti, D. Avignant, D. Zambon, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, E66 (2010) i28-i29.
- [60] J. Amami, M. Férid, M. Trabelsi-Ayedi, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 2144-2152.
- [61] K. Horchani-Naifer, J. Amami, M. Férid, *J. Rare Earths* 27 (2009) 1-8.
- [62] S. A. Linde, Y. E. Gorbunova, A. V. Lavrov, *Zh. Neorg. Khim.* 28 (1983) 1426-1430.
- [63] J. Zhu, W. Cheng, D. Wu, H. Zhang, Y. Gong, H. Tong, D. Zhao, *J. Alloys Compd.* 454 (2008) 419-426.
- [64] S. Maksimova, V. Masloboev, K.K. Palkina, A. Sazhenkov, N. Chibiskova, *Zh. Neorg. Khim.* 33 (1988) 2503.
- [65] J. Amami, K. Horchani, D. Merle, M. Férid, *J. Phys. IV France* 122 (2004) 111-115.
- [66] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, C. Bouzidi, H. Elhouichet, M. Ferid, *J. Alloys Compd.* 609 (2014) 222-227.
- [67] A. Oudahmane, M. Daoud, B. Tanouti, D. Avignant, D. Zambon, *Acta Crystallogr. Sect.E: Struct. Rep. Online*, E66 (2010) i59-i60.
- [68] A. Oudahmane, Thèse d'Université, Université Blaise Pascal (2010).

- [69] A. Jouini, M. Ferid, M. Trabelsi-Ayadi, *Thermochim. Acta* 400 (2003) 199-204.
- [70] A. Oudahmane, M. Daoud, B. Tanouti, D. Avignant, D. Zambon, *Acta Crystallogr. Sect.E: Struct. Rep. Online*, E65 (2009) i91-i92.
- [71] F. Chehimi-Moumen, M. Férid, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, E63 (2007) i129-i130.
- [72] J. Zhu, W.D. Cheng, H. Zhang, Y.D. Wang, *J. Lumin.* 129 (2009) 1326-1331.
- [73] J. Zhu, W.D. Cheng, D.S. Wu, H. Zhang, Y.J. Gong, H.N. Tong, D. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 285-290.
- [74] M. Ferid, N. KbirAriguib, M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.* 69 (1987) 1-9.
- [75] K. H. Butler, Penn. State Univ. Press, Ed. (1980).
- [76] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, *J. Lumin.* 48 (1991) 893.
- [77] P. Iacconi, M. Junker, B. Guillot, D. Huguenin, *Opt. Mater.*, 17 (2001) 409.
- [78] S. Erdei, L. Kovacs, M. Martini, F. Meinardi, F. W. Aigner, W.B. White, *J. Lumin.* 68 (1996) 27.
- [79] A. Mayolet, Thèse de Doctorat, Université de Paris XI Orsay, France (1995).
- [80] R. Yu, H. M. Noh, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, K. Jang, S. S. Yi, J. K. Jang, *J. Alloys Compd.* 576 (2013) 236.
- [81] C. H. Huang, W. R. Liu, T. W. Kuo et T. M. Chen, *CheM*, 1 (2011) 9.
- [82] L. Guan, C. Liu, X. Li, G. Jia, Q. Guo, Z. Yang, G. Fu, *Mat. Res. Bull.* 46 (2011) 1496.
- [83] J. Wang, J. Wang, P. Duan, *J. Lumin.* 145 (2014) 1.
- [84] H. G. Danielmeyer, H. P. Weber, *J. Quant. Elect. QE-8(10)* (1972) 805.
- [85] T. Yamada, K. Otsuka, J. Nakano, *J. Appl. Phys.* 45(11) (1974) 5096.
- [86] S.R. Chinn, H.Y.P. Hong, *Opt. Comm.* 15 (1975) 345.
- [87] H.Y.P. Hong, S.R. Chinn, *Mat. Res. Bull.* 11 (1976) 421.
- [88] J. H. Campbell, T. I. Suratwala, C. B. Therness, J. S. Hayden, A. J. Thorne, J. M. Cimino, A. J. Marker, K. Takeuchi, M. Smolley, C. F. Ficini-Dorn, *J. Non-Cryst. Solids* 342 (2000) 263.
- [89] M. Symanski, J. Karolczak et F. Kaczmarek, *Appl. Phys.* 19 (1979) 345.
- [90] A. F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier, G. Boulon, *J. Alloys and Compd.* 300-301 (2000) 123.
- [91] H.Y.P. Hong, *Acta Cryst. B30* (1974) 468.
- [92] H. Y.-P. Hong, *Acta Cryst. B30(7)* (1974) 1857.
- [93] H.Y.P. Hong, J.W. Pierce, *Mat. Res. Bull.* 9 (1974) 179.
- [94] F. Auzel, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 233.

- [95] D. Bimberg, D.J. Robbins, D.R. Wright, J.P. Jeser, *Appl. Phys. Lett.* **27** (1975) 67.
- [96] K. Horchani, J.-C. Gâcon, C. Dujardin, N. Garnier, M. Ferid, M Trabelsi-Ayedi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 486 (2002) 283-287.
- [97] R.T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 13838.
- [98] D. Dzika, W. Ryba-Romanowska, L. Kovacs, E. Beregi, *Radiat. Meas.* 38 (2004) 557.
- [99] P. Dorenbos, *J. Lumin.* 91 (2000) 91.
- [100] R.P. Rao, D.J. Devine, *J. Lumin.* 87–89 (2000) 1260.
- [101] T. Jüstel, J.C. Krupa, D.U. Wiechert, *J. Lumin.* 93 (2001) 179.
- [102] A.B. Andrade, M.E.G. Valerio, *Radiat. Meas.* 71 (2014) 55-60.
- [103] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, *Opt. Mater.* 34 (2011) 12-18.
- [104] J. Zhu, W.D. Cheng, D.S. Wu, H. Zhang, Y.J. Gong, H.N. Tong, D. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 285-290.
- [105] F. Khlissa, M. Férid, M.C. Pujol, X. Mateos, J.J. Carvajal, F. Diaz, M. Aguiló, *J. Crystal Growth*, 311(2009) 4360-4364.
- [106] N. Ben Hassen, M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, *Opt. Mater.* 46 (2015) 355-360.
- [107] N. Ben Hassen, M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, *Mater. Res. Bull.* 63 (2015) 99-104.
- [108] M. Saito, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *Solid State Sci.* 6 (2004) 1013-1018.

Chapitre II:
Synthèse et caractérisation de
polyphosphates (Li/Na/K)
(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

Les luminophores à base de phosphates destinés à l'éclairage ou la visualisation constituent une catégorie de matériaux très plus étudiés car ils présentent généralement une excellente stabilité thermique, physique et chimique, des formulations et des structures cristallines diverses et d'excellentes propriétés optiques (bons rendements lumineux, durée de vie adaptée à l'application désirée) dès lors qu'ils sont dopés par des ions lanthanidiques luminescents.

L'optimisation des propriétés optiques d'un matériau commence par une bonne connaissance de ce matériau, passant par la caractérisation physico-chimique du réseau hôte et des phases secondaires ou impuretés qui peuvent apparaître, même en quantité négligeable, lors de la synthèse, ainsi que par une analyse chimique à même de détecter des impuretés. Outre l'analyse du matériau, il est prouvé que la maîtrise des techniques d'élaboration des matériaux optiquement actifs est un facteur essentiel pour l'optimisation des propriétés structurale et spectroscopique.

Parmi les techniques traditionnelles de synthèse de phosphates en poudre, la méthode de céramisation (ou voie solide), que nous avons mis en œuvre 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 Ln₂O₃ et l'un ou l'autre des hydrogénophosphates d'ammonium (NH₄)₂HPO₄ ou NH₄H₂PO₄. Les polyphosphates d'alcalins et de terres rares, de formule générique M^IM^{II}Ln(PO₃)₄, dont nous exposerons la synthèse par la suite, sont aussi obtenus par cette méthode, l'alcalin étant le plus souvent apporté sous forme de carbonate M₂CO₃. Le mélange initial d'ingrédients 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 P₂O₅. Après un broyage intermédiaire, le mélange réactionnel est calciné à plus haute température, afin d'obtenir le matériau désiré. Cette méthode de synthèse peut être conduite sous flux ou non et durer plusieurs jours. 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 polyphosphates d'alcalins et de terres rares, les températures n'excèdent pas 700°C [1, 2].

De manière générale, la méthode par voie solide présente l'avantage d'être rapide, simple à mettre en œuvre et relativement économique, notamment en ce qui concerne le coût des matières premières. Elle permet également un contrôle assez facile du rapport molaire cations / phosphore. Elle présente cependant quelques inconvénients, notamment une température de synthèse qui peut être relativement élevée (c'est le cas des orthophosphates notamment), une granulométrie des matériaux inhomogène, un produit final qui peut être multiphasé, ce qui est dû à la volatilisation d'une partie des réactifs de départ à haute température. Cet inconvénient est minimisé dans le cas de nos matériaux car la température finale est relativement faible.

Nous avons reporté dans le chapitre I l'étude cristallographique des polyphosphates de formule générale M^ILn(PO₃)₄ (M^I = cation alcalin ; Ln = lanthanides ou yttrium) et présentant les types structuraux I, II, III et IV qui sont au cœur de notre étude, ainsi que quelques exemples de propriétés spectroscopiques des ions Eu³⁺ et Sm³⁺ dans ces matériaux.

A notre connaissance, aucune étude optique n'a abordé des polyphosphates incorporant deux alcalins différents dans leur formulation chimique. Hatert *et al.* ont été les premiers à synthétiser par voie solide classique les phases mixtes sodium lithium Li_yNa_{1-y}MnFe₂(PO₄)₃ avec 0 ≤ y ≤ 0,9 [3] sur des phases de type alluaudites lithiées.

C'est pourquoi nous avons envisagé dans ce travail la synthèse de polyphosphates mixtes M^IM'^ILn(PO₃)₄ avec M^I et M'^I = Li, Na et K et Ln = Y et La. Ces matériaux seront dopés en ions Eu³⁺, connus pour leur fluorescence rouge. Nous étudierons également les composés stœchiométriques en Sm³⁺, ion émetteur d'une fluorescence orange-rouge, ainsi que des systèmes tridopés en ions Tb³⁺, Sm³⁺ et Tm³⁺ afin d'envisager les potentialités de ces polyphosphates comme émetteurs de lumière blanche.

Nous présentons dans ce chapitre le mode opératoire suivi pour la préparation des polyphosphates :

- Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄ : 10 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0,5 ; 1), ainsi que les matrices équivalentes non dopées pour les études Raman,
- Li_xNa_{1-x}Y_{1-y}Eu_y(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1) et 0,01 ≤ y ≤ 0,5

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

-
- M^IEu(PO₃)₄ (M^I = Li, Na, K)
 - Li_xNa_{1-x}Gd(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0,5 ; 1)
 - M^ILa(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ (M^I = Li, Na, K)
 - Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1)
 - Na_xK_{1-x}La(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1)
 - Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1)
 - M^ILa(PO₃)₄ : Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺ (M^I = Li, Na, K).

Nous reportons également les caractérisations physico-chimiques de ces échantillons, par différentes techniques : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et spectroscopie de diffusion Raman, microscopie électronique à balayage couplée EDS, analyse thermique. Les techniques expérimentales sont présentées en annexe de ce mémoire.

I- Protocoles de synthèse en voie solide

Les échantillons pulvérulents ont été obtenus par réaction à l'état solide à partir de carbonates d'alcalins, d'oxydes de terres rares et de dihydrogénophosphate d'ammonium. La formation des échantillons dépend de la température, de la durée du traitement thermique et quantités relatives des réactifs utilisés. Les caractéristiques de ces réactifs sont données dans le tableau 12. En règle générale, les synthèses ont été effectuées à la température finale de 400°C.

A noter que les carbonates d'alcalins commerciaux ont été préalablement déshydratés. En effet, les carbonates de sodium et potassium cristallisent avec un certain nombre de molécules d'eau, allant de 1 à 10. Un mélange d'hydrates a été parfois constaté lors de l'analyse préalable des réactifs par diffraction des rayons X, rendant incertaine leur formulation exacte. Les carbonates déshydratés ont été conservés en dessiccateur sous P₂O₅ ou en étuve avant utilisation. Le carbonate de lithium ne présente quant à lui aucun degré d'hydratation et peut être utilisé sans précaution. De même l'oxyde de lanthane commercial La₂O₃ est très difficile à conserver en tant que tel car il est connu pour se carbonater ou s'hydrolyser en surface. Il a été au préalable calciné à 900°C avant utilisation. Cependant, la difficulté de conservation de La₂O₃ nous a incités à effectuer les synthèses des matériaux au lanthane en utilisant directement l'hydroxyde La(OH)₃ comme réactif.

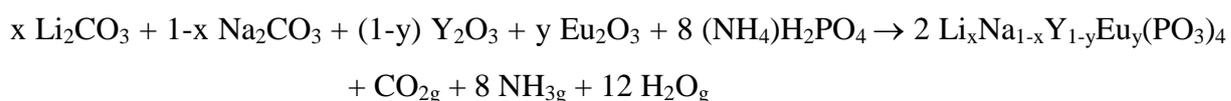
Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

Tableau 12 : Principaux réactifs utilisés pour la synthèse des polyphosphates.

Réactif	Formule chimique	Marque	Pureté
Carbonate de lithium	Li ₂ CO ₃	Aldrich	99 %
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Acros Organics	99,6 %
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	Sigma-Aldrich	99,5 %
Oxyde de samarium	Sm ₂ O ₃	Rhodia	99,9 %
Oxyde de lanthane	La ₂ O ₃	Aldrich	99,9 %
Hydroxyde de lanthane	La(OH) ₃	Aldrich	
Oxyde de gadolinium	Gd ₂ O ₃	Rhodia	99,9 %
Oxyde d'europium	Eu ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,99 %
Oxyde d'yttrium	Y ₂ O ₃	Aldrich	99,9 %
Oxyde de terbium	Tb ₄ O ₇	Alfa Aesar	99,99 %
Oxyde de thulium	Tm ₂ O ₃	Rhodia	99,99 %
dihydrogénophosphate d'ammonium	NH ₄ H ₂ PO ₄	Sigma-Aldrich	> 98,5%

I-1- Composés Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄ dopés en ions Eu³⁺

Les matériaux à l'yttrium dopés par l'ion europium trivalent Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄ ont été obtenus par réaction à l'état solide. Les réactions chimiques mises en œuvre pour l'élaboration de ces solutions solides de substitution sont les suivantes :



Les mélanges réactionnels ont été pesés stoechiométriquement puis broyés et mélangés intimement dans un mortier en agate pendant 30 min. Les mélanges ont été placés dans un creuset en alumine et introduits dans un four électrique pour les traitements thermiques. Ces traitements ont été réalisés en deux étapes : nous avons d'abord chauffé le mélange initial avec une vitesse relativement lente jusqu'à une température de 200°C afin d'éliminer CO₂, NH₃ et H₂O provenant de la décomposition des réactifs. Le mélange est maintenu à cette température pendant 6 h. Après un broyage intermédiaire, il est chauffé à nouveau jusqu'à 400°C et maintenu à cette température pendant 12 h. Enfin, les produits ont été refroidis naturellement à l'intérieur du four. Des recuits à 400°C ont été parfois nécessaires

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

afin d'obtenir les phases pures. Notons que les températures de synthèse sont relativement basses même pour cette technique par voie solide.

Ces matrices ont été dopées avec différents taux d'euprium trivalent. Les taux de substitution x sur les sites des ions alcalins (x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1) et les taux de dopage y en ions Eu³⁺ (y = 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5) exprimés en fraction molaire et en pourcentage atomique sont reportés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Formulations des polyphosphates dopés Li_xNa_{1-x}Y_{1-y}Eu_y(PO₃)₄ élaborés par voie solide.

Composés	Taux de dopage exprimés en fractions y et en pourcentage atomique
LiY _{1-y} Eu _y (PO ₃) ₄	y = 0,01 (1 %) ; 0,05 (5 %) ; 0,1 (10 %) ; 0,2 (20 %) ; 0,5 (50 %)
Li _{0,5} Na _{0,5} Y _{1-y} Eu _y (PO ₃) ₄	y = 0,01 (1 %) ; 0,05 (5 %) ; 0,1 (10 %) ; 0,2 (20 %) ; 0,5 (50 %)
Li _{0,25} Na _{0,75} Y _{1-y} Eu _y (PO ₃) ₄	y = 0,01 (1 %) ; 0,05 (5 %) ; 0,1 (10 %) ; 0,2 (20 %) ; 0,5 (50 %)
Li _{0,75} Na _{0,25} Y _{1-y} Eu _y (PO ₃) ₄	y = 0,01 (1 %) ; 0,05 (5 %) ; 0,1 (10 %) ; 0,2 (20 %) ; 0,5 (50 %)
NaY _{1-y} Eu _y (PO ₃) ₄	y = 0,01 (1 %) ; 0,05 (5 %) ; 0,1 (10 %) ; 0,2 (20 %) ; 0,5 (50 %)

Par un protocole identique, nous avons synthétisé les composés Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1) pour l'enregistrement des spectres de diffusion Raman.

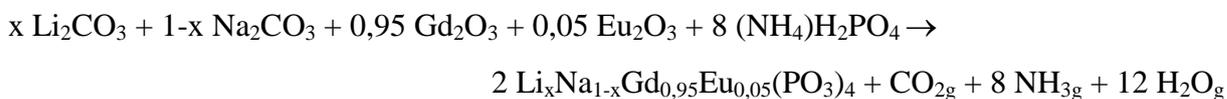
I-2- Composés stoechiométriques M^IEu(PO₃)₄ (M^I = Li, Na et K)

Grâce à un protocole identique au précédent (mêmes températures de calcination et durées de chauffage), nous avons élaboré trois composés stoechiométriques de formulation M^IEu(PO₃)₄ (M^I = Li, Na et K). Les réactions chimiques sont les suivantes :



I-3- Composés Li_xNa_{1-x}Gd(PO₃)₄ dopés en ions Eu³⁺

Trois échantillons de formulation Li_xNa_{1-x}Gd(PO₃)₄ : 5% Eu³⁺ (x = 0 ; 0,5 ; 1) ont été préparé par voie solide selon les réactions suivantes :

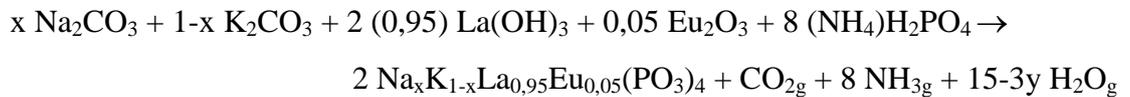
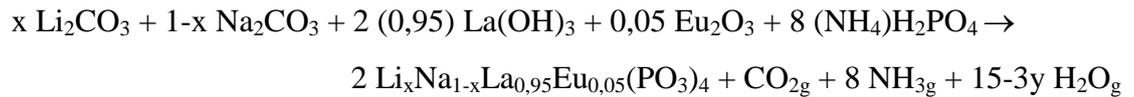


Un mode opératoire identique a été adopté dans ce cas également.

I-4- Composés Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄ et Na_xK_{1-x}La(PO₃)₄ dopés en ions Eu³⁺

Les polyphosphates au lanthane dopés par l'ion europium trivalent Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄ et Na_xK_{1-x}La(PO₃)₄ ont été obtenus par réaction à l'état solide à partir des mélanges stœchiométriques des réactifs. Quelques essais ont été réalisés hors stœchiométrie avec un excès de dihydrogénophosphate d'ammonium ou de cations monovalents, sans que cela conduise aux résultats désirés.

Nous avons ici choisi de limiter notre étude aux composés dopés avec 5 % en ions Eu³⁺ et de voir l'effet des substitutions sur les sites des ions alcalins. Les réactions chimiques mises en œuvre pour l'élaboration de ces solutions solides de substitution sont les suivantes :



Les différentes formulations des phases dopées en fonction des taux de substitution x sur les sites des ions alcalins (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1) sont reportés dans les tableaux 14 et 15. Des recuits ont été réalisés dans une gamme de température 600-700°C.

Tableau 14 : Formulations des polyphosphates dopés Li_xNa_{1-x}La_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄ élaborés par voie solide.

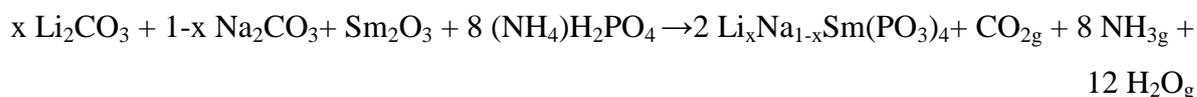
Composés	Taux de dopage exprimé en fractions y et en pourcentage atomique
LiLa _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)
Li _{0,9} Na _{0,1} La _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)
Li _{0,8} Na _{0,2} La _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)
Li _{0,2} Na _{0,8} La _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)
Li _{0,1} Na _{0,9} La _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)
NaLa _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)

Tableau 15 : Formulations des polyphosphates dopés Na_xK_{1-x}La_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄ élaborés par voie solide.

Composés	Taux de dopage exprimé en fractions y et en pourcentage atomique
NaLa _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)
Na _{0,9} K _{0,1} La _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)
Na _{0,8} K _{0,2} La _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)
Na _{0,2} K _{0,8} La _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)
Na _{0,1} K _{0,9} La _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)
KLa _{0,95} Eu _{0,05} (PO ₃) ₄	0,05 (5 %)

I-5- Composés stœchiométriques Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄

Les composés Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ ont été obtenus par réaction à l'état solide de manière analogue aux protocoles précédents. Les températures finales de traitement thermique sont notamment les mêmes. De même que pour les phases dopées à l'euprimum trivalent, les ions Sm³⁺ ont été introduits sous forme d'oxydes Sm₂O₃. Le protocole opératoire peut être décrit de manière simple par la réaction chimique suivante :



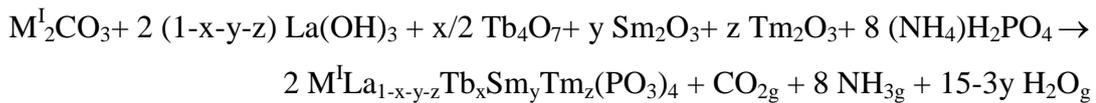
avec x = 0 ; 0,5 ; 1.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

Les réactifs de départ ont été pesés dans les proportions stœchiométriques molaires telles que Li/Na/Sm/P = x/1-x/1/4. L'étape de pré-chauffage a été réalisée 200 °C pendant 12 h, afin d'éliminer CO₂, NH₃ et H₂O, puis la calcination finale a été réalisée à 400° C pendant 24 heures. Enfin, les mélanges ont été refroidis naturellement à l'intérieur du four jusqu'à la température ambiante.

I-6- Composés M^ILa(PO₃)₄ (M^I = Li, Na, K) tri-dopés en ions Tb³⁺, Sm³⁺ et Tm³⁺

Toujours avec le même protocole opératoire, nous avons synthétisé les polyphosphates M^ILa(PO₃)₄ tri-dopés par les ions Tb³⁺, Sm³⁺ et Tm³⁺, en mélangeant des quantités stoechiométriques des carbonates alcalins M^I₂CO₃, de l'hydroxyde La(OH)₃, des oxydes de terbium Tb₄O₇, de samarium Sm₂O₃ et de thulium Tm₂O₃, servant au dopage sur le site du lanthane et du dihydrogénophosphate (NH₄)H₂PO₄ selon la réaction suivante :



avec M^I = Li, Na, K.

Le but de ces matériaux tri-dopés est d'explorer les possibilités d'obtenir de la lumière blanche avec un matériau unique et non pas avec un mélange de luminophores R-G-B comme cela est souvent le cas dans la littérature (voir chapitre I).

Nous avons reporté dans le tableau 16 les différentes formulations des phases dopées en ions Tb³⁺, Sm³⁺ et Tm³⁺.

Tableau 16 : Formulations des polyphosphates M^ILa(PO₃)₄ (M^I = Li, Na, K) tri-dopés en ions Tb³⁺, Sm³⁺ et Tm³⁺ élaborés par voie solide.

Composés	Taux de dopage exprimés en fractions y et en pourcentage atomique
LiLa _{1-x-y-z} Tb _x Sm _y Tm _z (PO ₃) ₄	x = 0,01 ; y = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05 ; z = 0,01 ; 0,03.
NaLa _{1-x-y-z} Tb _x Sm _y Tm _z (PO ₃) ₄	x = 0,01 ; y = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05 ; z = 0,01 ; 0,03.
KLa _{1-x-y-z} Tb _x Sm _y Tm _z (PO ₃) ₄	x = 0,01 ; y = 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05 ; z = 0,01 ; 0,03.

De même que pour les phases précédemment décrites, la température finale de synthèse est de 400°C.

II- Caractérisation des polyphosphates

Les matériaux synthétisés sous forme de poudre par voie solide ont été caractérisés par différentes techniques. Ces caractérisations sont destinées à analyser le processus de cristallisation ainsi que les propriétés structurales des composés synthétisés. Tous les appareillages utilisés ainsi que les techniques instrumentales sont décrits dans l'annexe.

II-1- Diffraction des rayons X

Les différents matériaux pulvérulents que nous avons synthétisés ont été analysés dans un premier temps par diffraction des rayons X afin de vérifier leur pureté. Dans notre cas seul une analyse extrêmement fine des diffractogrammes X pouvait permettre de déceler la présence de phases parasites ou d'impuretés. Cette analyse s'avérait d'autant plus délicate que les polyphosphates étudiés cristallisent dans de basses symétries (monocliniques) et que leurs diffractogrammes X sont caractérisés par un grand nombre de pics de diffraction. Dans ces conditions, une phase minoritaire ou un mélange de phases peuvent parfaitement se dissimuler dans le diffractogramme X expérimental et la seule solution pour être certain de sa nature et de la signature d'un composé en diffraction X est d'avoir recours à un affinement de type Rietveld en utilisant par exemple la procédure "Profile Matching" incluse dans le programme Fullprof [4-6] pour déconvoluer les pics en recouvrement. La mise en œuvre de cette procédure nécessite de connaître la maille cristalline de la phase majeure ou des phases majeures en cas de mélanges de phases.

Cette difficulté justifie, à elle seule, l'étude cristallographique développée en amont de ce travail de synthèse et présentée au chapitre I. Celle-ci a permis d'accéder aux diffractogrammes X théoriques des polyphosphates de type I, II, III et IV, permettant ainsi d'identifier visuellement les variétés polymorphiques obtenues.

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.

II-1-1- Etude particulière des phases Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄ : 10 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0.5 ; 1)

Rappelons que les structures des polyphosphates LiY(PO₃)₄ et NaY(PO₃)₄ ont été décrites au chapitre I. LiY(PO₃)₄ cristallise en symétrie monoclinique avec le groupe d'espace C2/c et NaY(PO₃)₄ également en symétrie monoclinique avec le groupe d'espace P2₁/n. Nous avons également reporté dans le chapitre I les diffractogrammes théoriques de ces deux polyphosphates répertoriés dans la base de données ICSD sous les références #162784 pour LiY(PO₃)₄ et #246197 pour NaY(PO₃)₄. Nous avons ainsi pu comparer nos diffractogrammes expérimentaux avec les diffractogrammes de référence pour bien identifier ces phases.

Les diffractogrammes de rayons X de Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0,5 ; 1) sont reportés sur la figure 29.

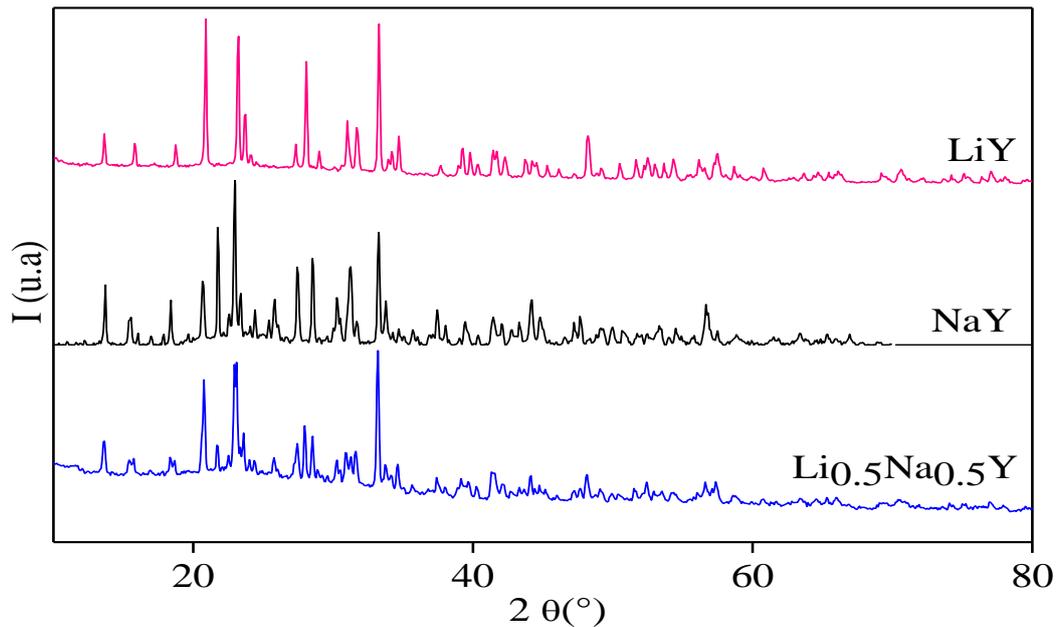


Figure 29 : Diffractogrammes de rayons X de Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄ : 10 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0,5 ; 1).

La détermination des paramètres de maille des échantillons a été menée dans le système monoclinique.

Ces diffractogrammes montrent que les composés LiY(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺ et NaY(PO₃)₄ : 10 % Eu³⁺ cristallisent bien avec la structure monoclinique comme les matrices non dopées. En effet on retrouve sur ces diffractogrammes tous les pics de diffraction

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

caractéristiques des fiches JCPDS des matrices au lithium et au sodium. La très faible différence de rayons ioniques entre Eu³⁺ (107 pm) et Y³⁺ (102 pm) (en tenant compte d'une coordination 8) permet la substitution des ions Eu³⁺ sur le site des ions Y³⁺. Les polyphosphates dopés LiY(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺ et NaY(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺ sont donc isostructuraux des matrices non dopées. Aucun sous-produit n'est mis en évidence d'après les données des rayons X hormis cependant un pic à 22° dans le diffractogramme de NaY(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺. Nous n'avons pas identifié avec certitude cette impureté.

Les paramètres de mailles affinés par moindres carrés en utilisant le programme Fullprof à partir des données des DRX sur poudre sont rassemblés dans le tableau 17. Expérimentalement, l'affinement par la méthode Rietveld a convergé jusqu'à des valeurs des facteurs de reliabilité χ^2 inférieures à 5 pour tous les échantillons. Les valeurs des paramètres de maille sont très proches des valeurs reportées dans la littérature pour les composés au lithium [7] et au sodium [8]. De plus, nous constatons une légère augmentation du volume de la maille pour ces échantillons dopés par rapport aux matrices correspondantes non dopées, ce qui est dû à la taille de l'ion Eu³⁺ supérieure à celle de l'ion Y³⁺, indiquant bien que ces polyphosphates peuvent être obtenus à une très basse température de synthèse (400°C).

Une étude minutieuse de la position des pics dans le domaine 10-35° pour l'échantillon Li_{0,5}Na_{0,5}Y(PO₃)₄: 10% Eu³⁺ (Li_{0,5}Na_{0,5}Y en figure 30) permet de conclure que ce composé est certainement un mélange des composés dopés LiY(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺ et NaY(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺, indiquant que le mélange en quantités atomiques égales d'ions alcalins Li⁺ et Na⁺ de façon à obtenir une solution solide n'est pas possible pour la formulation Li_{0,5}Na_{0,5}Y(PO₃)₄. Par le biais du programme Fullprof, nous avons pu identifier deux phases nommées 1 et 2 dans le tableau 17, respectivement reliées à LiY(PO₃)₄ et NaY(PO₃)₄. L'absence de solution solide par substitution mutuelle des ions alcalins dans les matériaux hôtes est probablement due à la grande différence de valeur entre les rayons ioniques (59 pm pour Li en coordinence 4 et 102 pm pour Na en coordinence 6). Il est également évident que la différence de structures cristallographiques des matériaux au lithium et au sodium ne favorise pas non plus une solution solide en ions alcalins.

A noter que l'étude en DRX des matrices non dopées donne les mêmes résultats.

Tableau 17 : Données cristallographiques des composés Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄: 10% Eu³⁺ (x = 0 ; 0,5 ; 1).

Compounds	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β °	V (Å ³)	Groupe d'espace
(a) NaY(PO ₃) ₄ : 10% Eu ³⁺	7.1607(3)	13.0194(5)	9.7080(4)	90.597(4)	905.01(6)	P2 ₁ /n [8]
	7.1615(2)	13.0077(1)	9.7032(3)	90.55(1)	903.86	
(b) LiY(PO ₃) ₄ : 10% Eu ³⁺	16.2282(4)	7.0223(1)	9.5486(2)	125.962(2)	880.77(3)	C2/c [7]
	16.236(5)	7.0183(16)	9.548(3)	125.98(3)	880.42	
(c) Li _{0,5} Na _{0,5} Y(PO ₃) ₄ : 10% Eu ³⁺						
	Phase 1	16.2294(4)	7.0231(2)	9.5507(3)	125.973(2)	880.94(3)
Phase 2	7.1612(5)	13.0153(5)	9.7037(5)	90.580(4)	904.38(5)	P2 ₁ /n
	Rietveld data					
	Program	Fullprof	R _p	R _w	χ ²	
	Range	10-80°	(a) 1.52	2.09	3.01	
			(b) 1.44	1.93	2.71	
			(c) 1.20	1.55	1.64	

II-1-2- Etude des phases Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄:Eu³⁺ (x = 0 ; 0,25 ; 0,5; 0,75; 1)

Il est parfaitement établi que des modifications structurales conduisent à des changements des propriétés de luminescence. Il est donc fondamental de pouvoir interpréter ces dernières en fonction de la structure locale des sites occupés par les ions de terres rares. La diffraction des rayons X fournit des informations structurales intéressantes mais restent insuffisantes : il est moyennement difficile d'obtenir des informations précises par diffraction des rayons X sur l'environnement d'ions de terres rares minoritaire (Eu³⁺ dopé) existant dans la matrice. Dans une matrice cristalline, les propriétés de luminescence des ions de terres rares comme Eu³⁺ ont déjà démontré leur efficacité à rendre compte de la structure de l'environnement local.

Les différents matériaux pulvérulents de formulation Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1) dopés à l'euporium trivalent élaborés par voie solide ont été caractérisés par diffraction de rayon X en balayant le domaine 2θ = 10-80° afin de vérifier leur pureté. La figure 30 reporte les résultats obtenus pour les 5 valeurs de x choisies et pour des taux de dopages allant de 1 à 50 % en ions Eu³⁺.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

Cette analyse nous a montré la présence presque systématique d'un pic d'impureté (signalé par une étoile sur la figure 30) situé aux alentours de 22°. Ce pic relié à une phase minoritaire n'a pas pu être identifié avec certitude. Nous en reparlerons toutefois dans la suite.

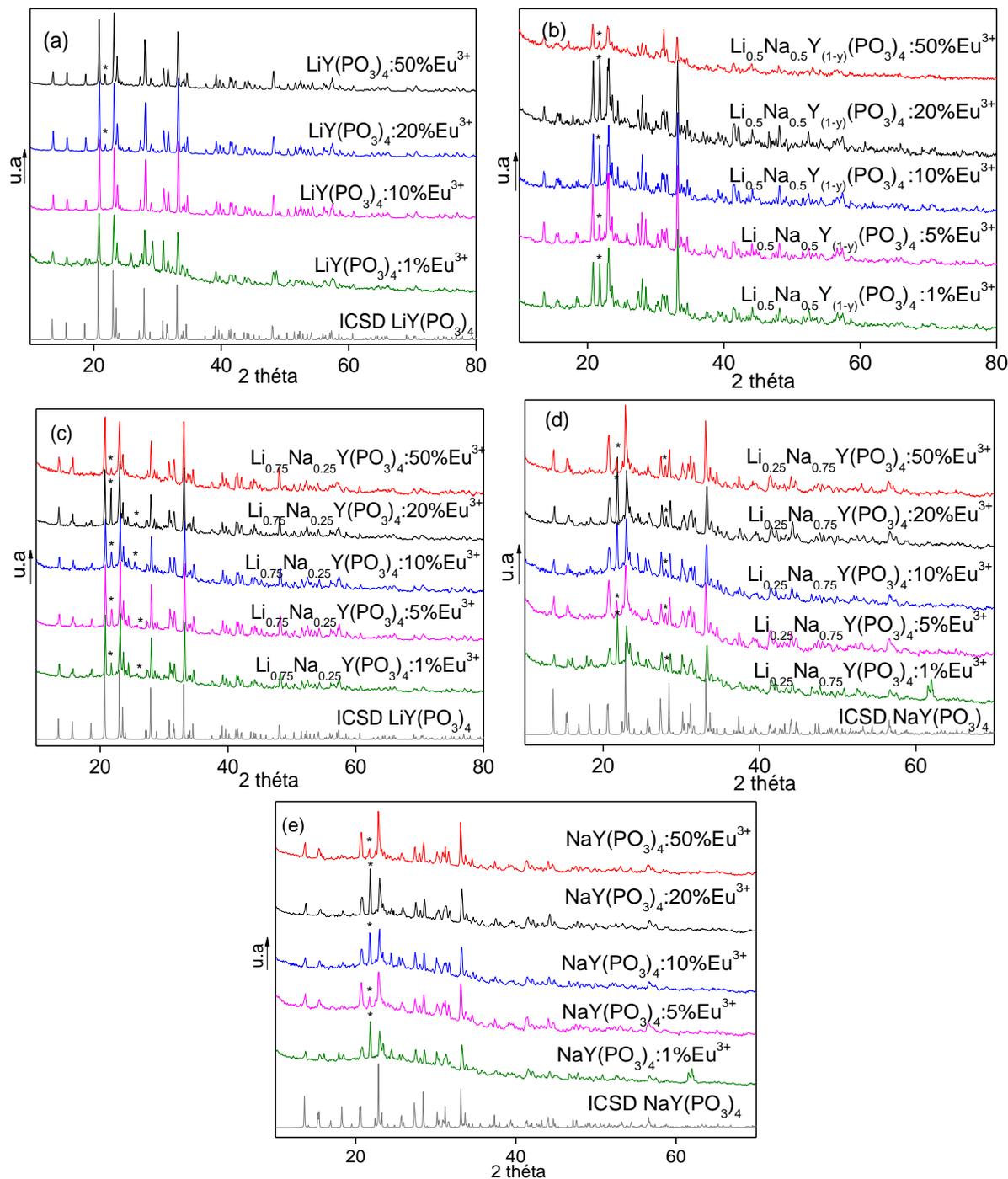


Figure 30 : Diffractogrammes de rayons X de (a) LiY(PO₃)₄ : Eu³⁺ ; (b) Li_{0.5}Na_{0.5}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺ ; (c) Li_{0.75}Na_{0.25}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺ ; (d) Li_{0.25}Na_{0.75}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺ ; (e) NaY(PO₃)₄ : Eu³⁺ respectivement.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

Les diffractogrammes des polyphosphates dopés LiY(PO₃)₄: Eu³⁺ et NaY(PO₃)₄: Eu³⁺ (figures 30a et 30e) coïncident parfaitement bien avec les données ICSD des matrices non dopées (fiche #162784 pour LiY(PO₃)₄ et #246197 pour NaY(PO₃)₄). Ceci est la preuve que ces synthèses ont bien fonctionné. La solution solide Y/Eu est donc très étendue, ce qui peut paraître logique puisque les matériaux LiEu(PO₃)₄ [9] et NaEu(PO₃)₄ [10] existent avec les types I et II respectivement.

Comme nous l'avons vu précédemment, les diffractogrammes des phases mixtes Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄:Eu³⁺ avec $x = 0,5$ (figure 30b) correspondent en fait à un mélange des composés au lithium et au sodium, pour les raisons déjà évoquées. Malgré une certaine difficulté d'analyse liée à la complexité des diffractogrammes, les résultats représentés sur la figure 30c pour les phases avec $x = 0,75$ coïncident relativement bien avec les résultats des composés au lithium (figure 30a), notamment dans le domaine des bas angles, indiquant ainsi qu'il est possible de remplacer une faible proportion des ions Li⁺ par des ions Na⁺. Quelques raies d'impuretés (représentées par des étoiles) subsistent cependant. De même, en l'état actuel de l'étude, les diffractogrammes rassemblés sur la figure 30d pour les matériaux avec $x = 0,25$ tendent à démontrer que le remplacement de Na par Li est possible. En effet les diffractogrammes des figures 30d et 30e montrent une grande similitude. Les résultats spectroscopiques exposés dans le chapitre III permettront d'affiner ces résultats. A noter toutefois que nous n'avons pas estimé la limite de solubilité du coté riche en Li et du coté riche en Na.

La présence de phases parasites ou de systèmes biphasés sur les diffractogrammes de la figure 30 peut être expliquée de plusieurs manières :

- Le rayon ionique du sodium (102 pm en coordinence 6) est beaucoup plus grand que celui du lithium (59 pm en coordinence 4), à l'origine de l'impossibilité de substitution mutuelle entre ces ions dans les polyphosphates LiY(PO₃)₄ et NaY(PO₃)₄ liée à une distorsion structurale trop importante.
- La température de synthèse est relativement basse (400°C) et ne peut ne pas permettre à la réaction de se terminer.

Pour plus de clarté, nous avons reporté sur la Figure 31 les diffractogrammes de rayons X sur poudre des polyphosphates Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺ avec les différentes valeurs de x . Nous constatons bien l'existence de solutions solides en ions alcalins,

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

respectivement du côté riche en lithium ($x = 1$ et $0,75$) et du côté riche en sodium ($x = 0$ et $0,25$). Le composé intermédiaire avec $x = 0,5$ est un mélange des deux types structuraux.

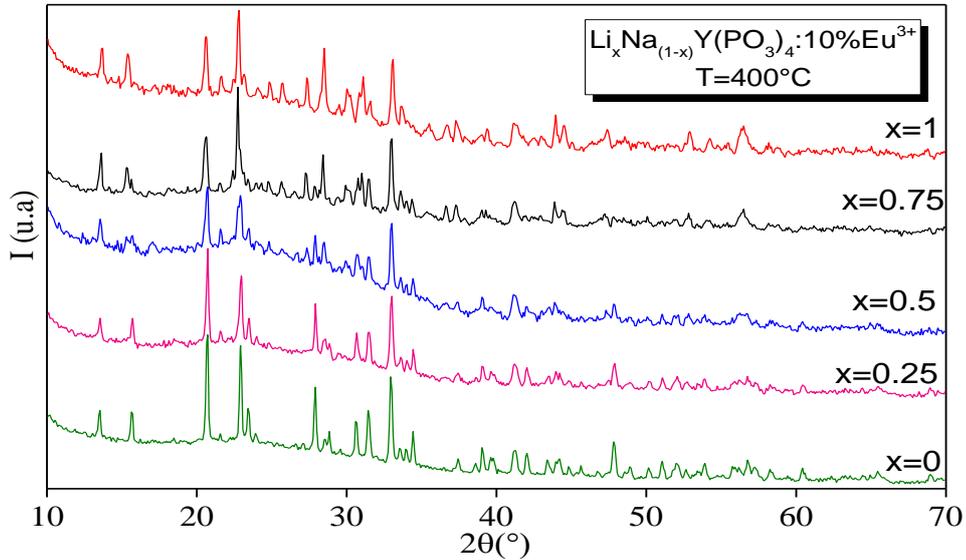


Figure 31 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$).

Par la suite les composés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1$) ont été recuits à 500°C puis à 600°C pour vérifier l'influence de la température de synthèse sur nos échantillons. Les diffractogrammes de rayons X sont représentés sur les figures 32 et 33 pour ces échantillons à 10 % de dopage. Le recuit influence la cristallinité des composés, notamment à travers des pics de diffraction plus fins et plus intenses. Cependant les impuretés que nous avons décelées, notamment à travers un pic de diffraction à 22° , ne semblent pas disparaître. Nous n'avons pas testé les propriétés optiques de ces phases recuites.

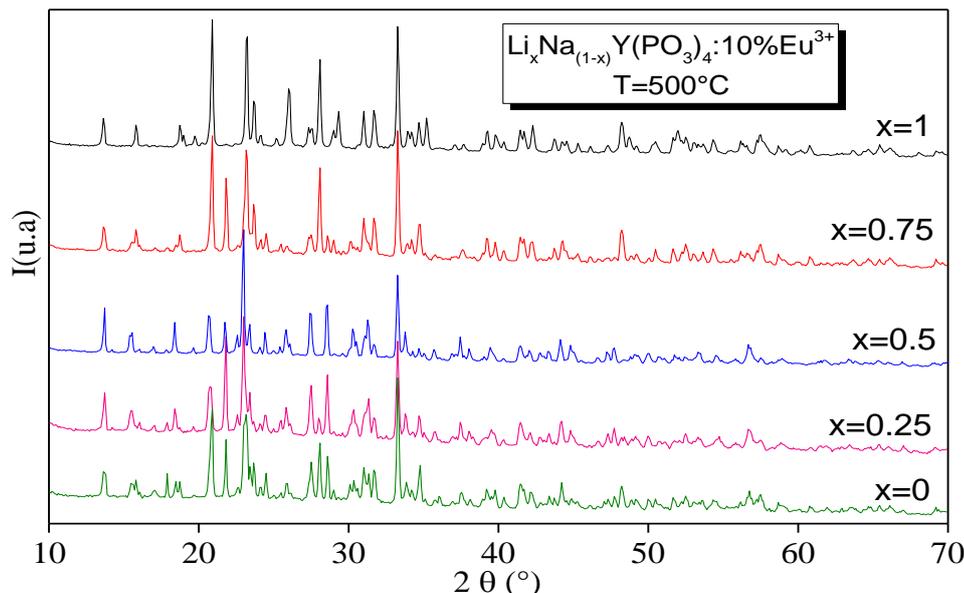


Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4:10\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$) recuits à $T = 500^\circ\text{C}$.

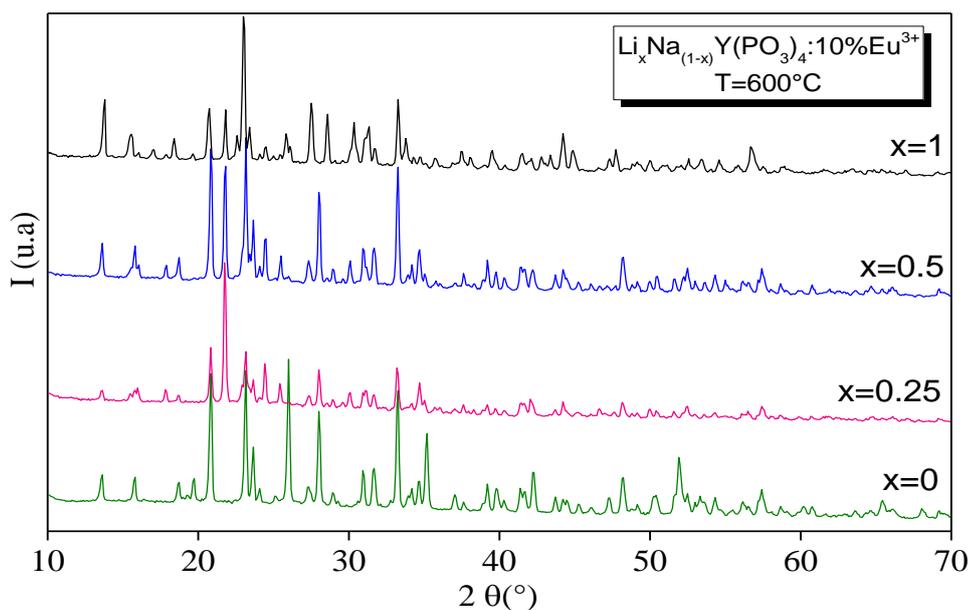


Figure 33 : Diffractogrammes de rayons X de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4:10\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 1$) recuits à $T = 600^\circ\text{C}$.

II-1-3- Etude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Gd}(\text{PO}_3)_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$)

La figure 34 reporte les diffractogrammes de rayons X des composés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Gd}(\text{PO}_3)_4:10\%\text{Eu}^{3+}$ avec $x = 0 ; 0,5 ; 1$. Malgré une faible qualité des enregistrements, nous constatons que les diffractogrammes des phases $\text{LiGd}(\text{PO}_3)_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ et $\text{NaGd}(\text{PO}_3)_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ coïncident bien avec les données de la littérature (fiches ICSD respectives #416442 pour

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

la phase au lithium et #153520 pour la phase au sodium). Une lecture attentive du diffractogramme de la phase mixte Li_{0,5}Na_{0,5} permet de conclure que le diffractogramme est très proche de celui du composé au sodium. L'étude optique (chapitre III) permettra d'ailleurs d'aller dans le même sens. Il semble que dans le cas des composés au gadolinium, le remplacement de l'ion Na⁺ par l'ion Li⁺ conduise à une solution solide de substitution de plus grande étendue que dans le cas des composés homologues à l'yttrium.

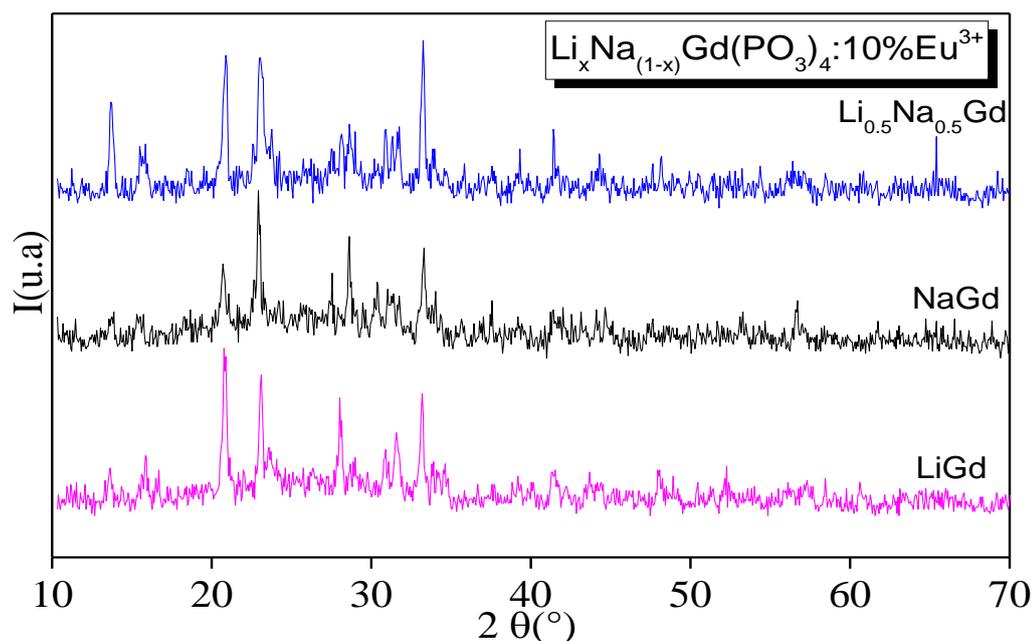


Figure 34 : Diffractogrammes de rayons X de Li_xNa_{1-x}Gd(PO₃)₄ : 5% Eu³⁺ (x = 0 ; 0,5 ; 1).

II-1-4- Etude des phases M^ILa(PO₃)₄

II-1-4-1- Etude des phases M^ILa(PO₃)₄ : 5% Eu³⁺ (M^I = Li, Na, K)

Les synthèses ont été effectuées par la même méthode en voie solide. Les températures de réaction ont été déterminées à 200°C pendant 12h pour le préchauffage puis 400°C pendant 12 h pour la deuxième étape de calcination. Les composés ont été ensuite chauffés à 700°C en ce qui concerne les composés LiLa_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄ et KLa_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄ et 600°C pour NaLa_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄. La durée des traitements thermiques a été suffisante pour assurer la fin de la réaction.

Dans le cas des polyphosphates au lanthane de formulation M^ILa(PO₃)₄ : 5% Eu³⁺ (M^I = Li, Na, K) ainsi que pour les matrices non dopées, nous avons cherché à établir l'influence

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

de la température sur l'allure des diffractogrammes de rayons X. Nous reportons sur la figure 35 les diffractogrammes des composés dopés synthétisés à la température classique de 400°C (comme pour les phases à l'yttrium).

Ces résultats ont été comparés avec les fiches ICSD des composés LiLa(PO₃)₄(#416877), NaLa(PO₃)₄(#415535) et KLa(PO₃)₄(#191582) (rappelons que les diffractogrammes de ces composés de type I, II et III respectifs figurent aussi dans le chapitre I). Malgré la complexité apparente de ces diffractogrammes, nous pouvons considérer qu'ils sont en accord avec les fiches ICSD correspondantes.

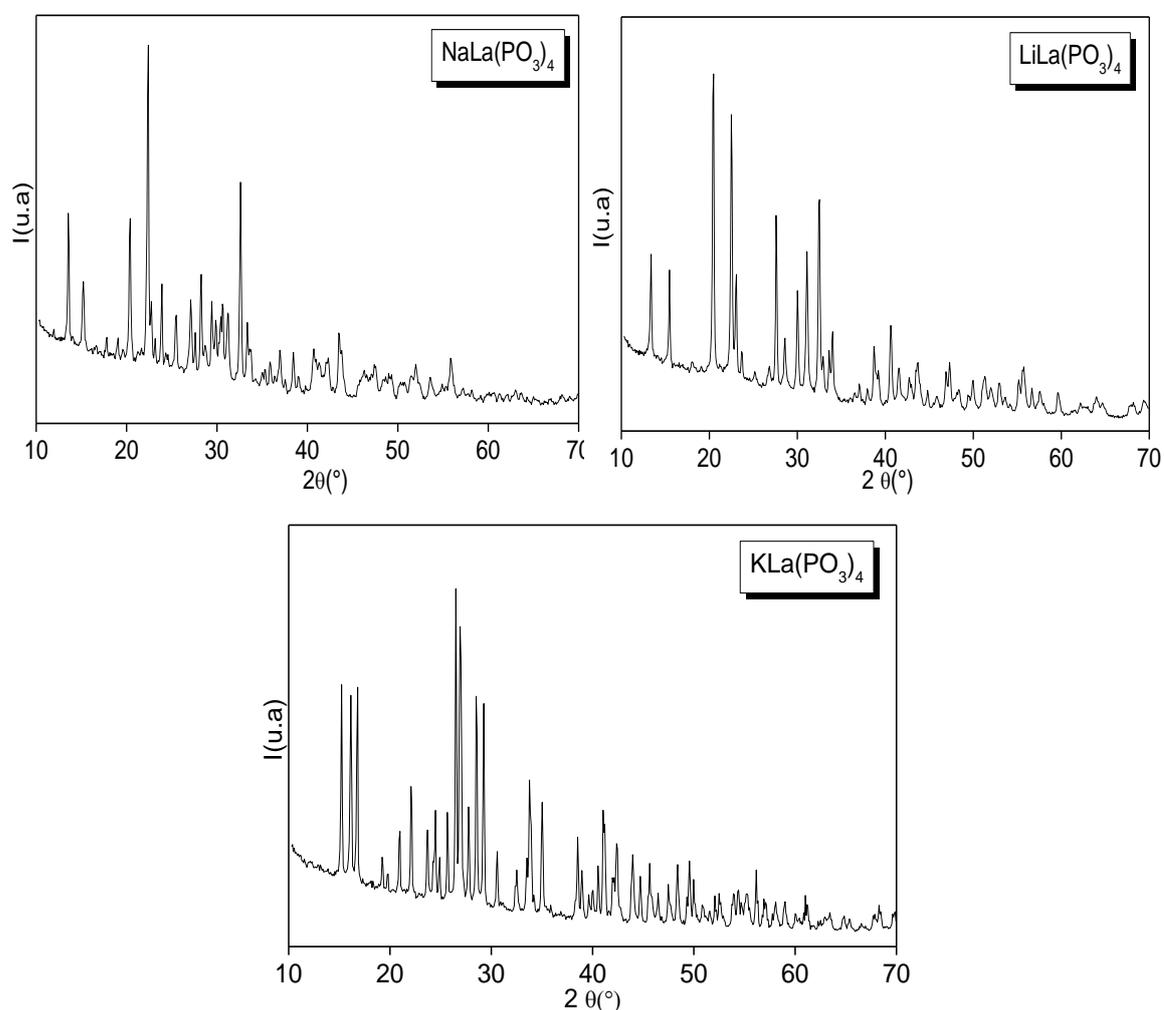


Figure 35 : Diffractogrammes de rayons X de NaLa(PO₃)₄, LiLa(PO₃)₄ et KLa(PO₃)₄ non dopés élaborés par voie solide à T = 400°C.

La figure 36 reporte les diffractogrammes de rayons X pour les matériaux LiLa_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄ élaborés par voie solide à 400, 450 et 700°C, comparés avec la matrice

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

élaborée à 400°C. Nous constatons une grande similitude de ces diffractogrammes dans cette gamme de températures, avec probablement une plus grande finesse de raies à haute température. Aucune transformation structurale ne semble décelée jusqu'à 700°C.

Nous reportons plus loin l'analyse thermique des composés LiLa(PO₃)₄, NaLa(PO₃)₄ et KLa(PO₃)₄.

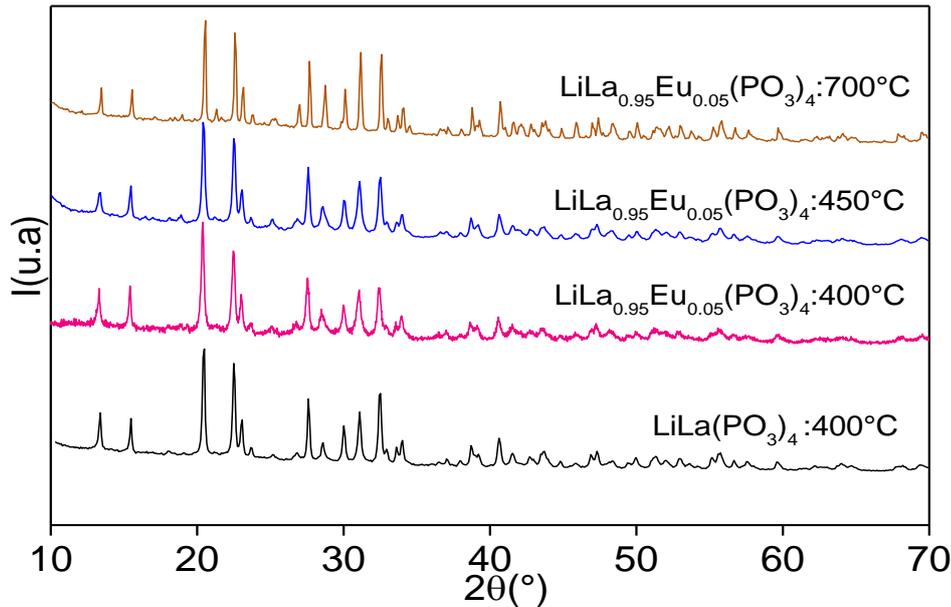


Figure 36 : Diffractogrammes de rayons X de LiLa_{0.95}Eu_{0.05}(PO₃)₄ élaboré par voie solide à 400, 450,700°C.

II-1-4-2- Etude des phases Na_xK_{1-x}La(PO₃)₄ : 5% Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1)

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre des matrices obtenues par substitution partielle des ions Na⁺/K⁺ et dopées à 5% en ions Eu³⁺ ont été enregistrés en balayant le domaine angulaire 2θ = 10-70°. Les figures 37 et 38 montrent l'évolution des diffractogrammes X en fonction du taux de substitution en ions Na⁺ et K⁺ pour les phases Na_xK_{1-x}La(PO₃)₄ : 5% Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2) et pour les phases Na_xK_{1-x}La(PO₃)₄ : 5% Eu³⁺ (x = 0,9 ; 0,8 ; 1) élaborées par voie solide à T = 400°C et 600°C. Lorsque x = 0, 0,1 et 0,2 (figure 37), les diffractogrammes sont en tous points conformes à ceux de KLa(PO₃)₄ (fiche iscd #191582). De même lorsque x = 0,8, 0,9 et 1 (Figure 38), les diffractogrammes sont en tous points conformes à ceux de NaLa(PO₃)₄ (fiche iscd #415535). Les deux

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

températures de synthèse 400° et 600°C conduisent aux mêmes diffractogrammes. Ces résultats tendent à démontrer qu'il est possible de substituer partiellement les ions Na⁺ et K⁺ tout en conservant les types structuraux respectifs : type II pour les composés riches en sodium et type III pour les composés riches en potassium. De plus, le dopage 5% Eu ne modifie pas les types structuraux.

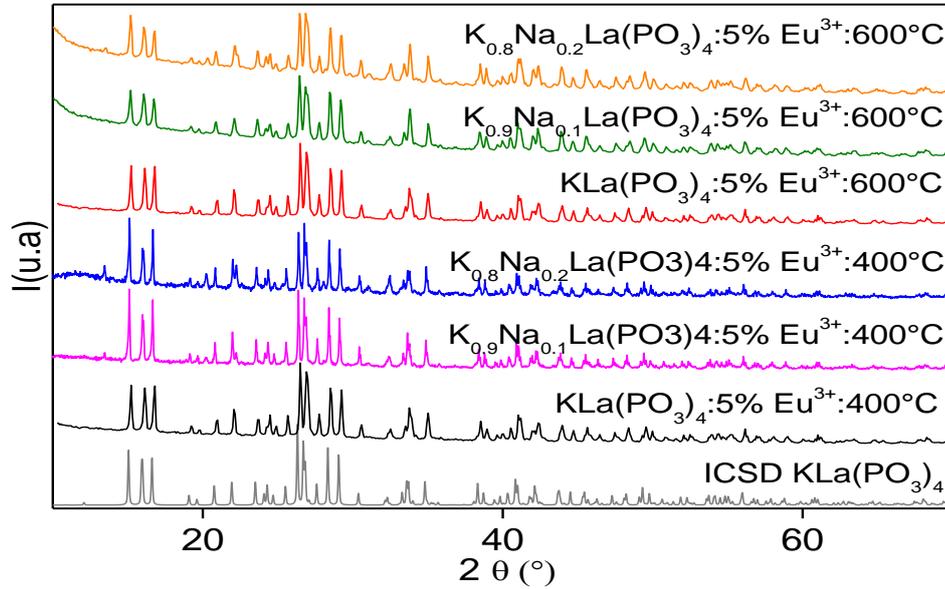


Figure 37 : Diffractogrammes de rayons X de $Na_xK_{1-x}La(PO_3)_4 : 5\% Eu^{3+}$ ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2$) élaborés par voie solide à $T = 400^\circ C$ et $600^\circ C$.

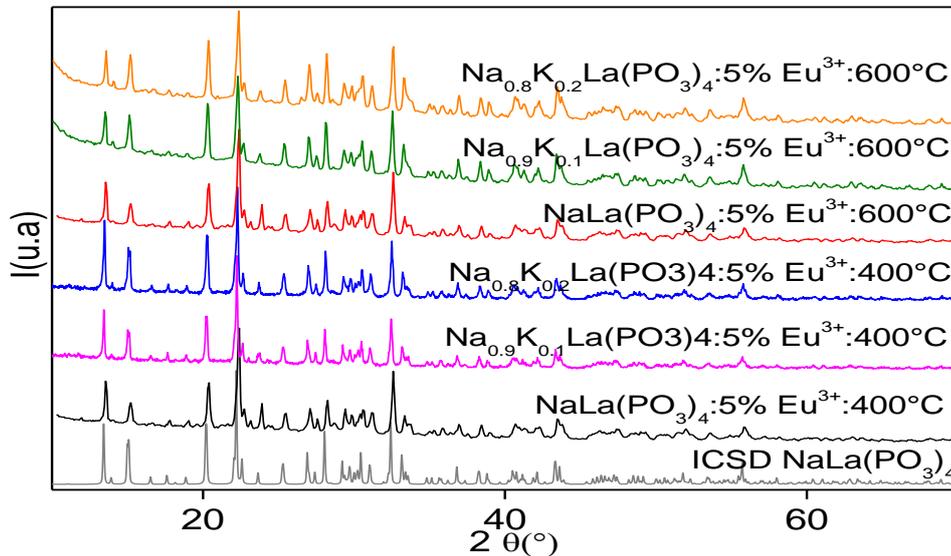


Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X de $Na_xK_{1-x}La(PO_3)_4 : 5\% Eu^{3+}$ ($x = 0,9 ; 0,8 ; 1$) élaborés par voie solide à $T = 400^\circ C$ et $600^\circ C$.

II-1-4-3- Etude des phases Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1)

Les diffractogrammes X de poudre des matrices obtenues par substitution partielle des ions Li⁺/Na⁺ et dopées à 5% en ions Eu³⁺ ont été enregistrés en balayant le domaine angulaire 2θ = 10-70°. Les composés ont tous été synthétisés à 400°C. Cependant les matériaux riches en lithium ont été également calcinés à 700°C, tandis que ceux riches en sodium ont été recuits à 600°C.

Les figures 39 et 40 montrent l'évolution des diffractogrammes X en fonction du taux de substitution en ions Na⁺ et Li⁺ pour les phases Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ (x = 0,9 ; 0,8 ; 1) et pour les phases Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2) élaborées par voie solide. Lorsque x = 0,9 ; 0,8 ; 1 (figure 39), les diffractogrammes sont en tous points conformes à ceux de LiLa(PO₃)₄ (fiche iscd #416877) quelle que soit la température de synthèse (400 ou 700°C). De même lorsque x = 0 ; 0,1 ; 0,2 (figure 40), les diffractogrammes sont en tous points conformes à ceux de NaLa(PO₃)₄ (fiche iscd #415535), aux deux températures de synthèse 400° et 600°C. Dans ce cas aussi, ces résultats tendent à démontrer qu'il est possible de substituer partiellement les ions Li⁺ et Na⁺ tout en conservant les types structuraux respectifs : type I pour les composés riches en lithium et type II pour les composés riches en sodium. Ici aussi, le dopage 5% Eu ne modifie pas les types structuraux.

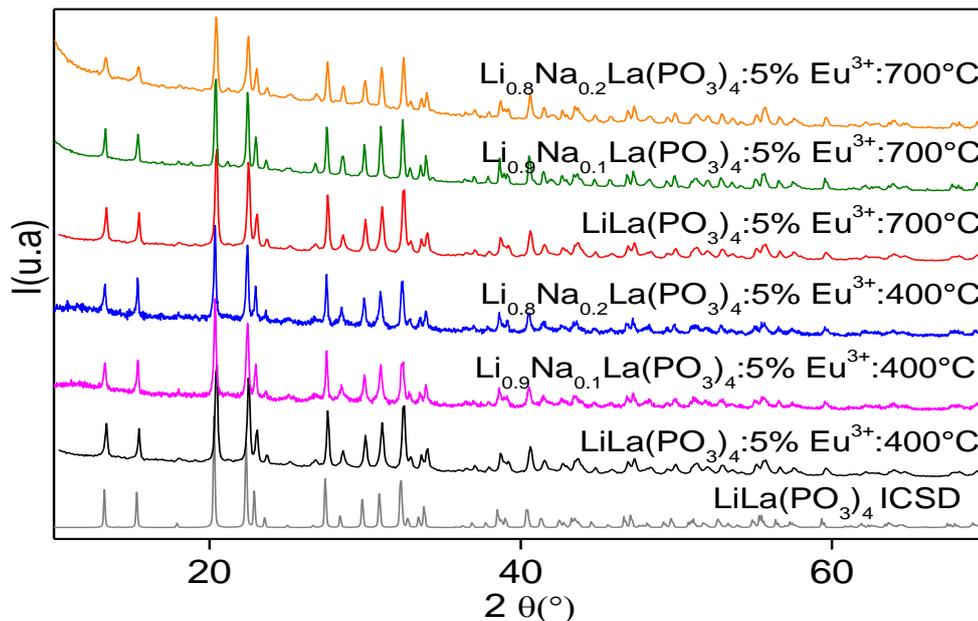


Figure 39 : Diffractogrammes de rayons X de Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ (x = 0,8 ; 0,9 ; 1) élaborés par voie solide à T = 400°C et 700°C.

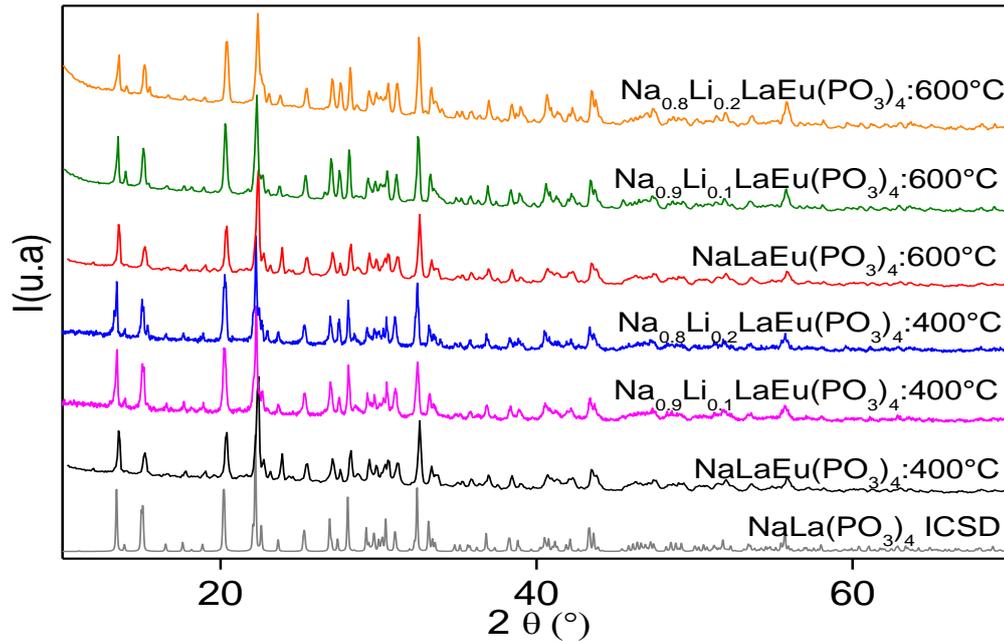


Figure 40 : Diffractogrammes de rayons X de Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄ : 5% Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2) élaborés par voie solide à T = 400°C et 600°C.

II-1-5- Etude des phases Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1)

Ces matériaux pulvérulents concentrés en ions Sm³⁺ ont été élaborés à 400°C. Rappelons ici que le composé LiSm(PO₃)₄ cristallise selon le type I [11] et le composé NaSm(PO₃)₄ selon le type II [12]. La base ICSD répertorie le composé LiSm(PO₃)₄ sous le numéro #248138 et le composé NaSm(PO₃)₄ sous le numéro #260825.

Les diffractogrammes de rayons X des composés Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1) préparés par voie solide sont présentés sur la Figure 41. Nous constatons une très adéquation des diffractogrammes de LiSm(PO₃)₄ (échantillon Sm2) et NaSm(PO₃)₄ (échantillon Sm1) avec les données de la base ICSD. Il n'y a de plus aucune trace de sous-produits lors de ces synthèses, nous pouvons par conséquent conclure que les phases sont bien obtenues même à une température aussi faible que 400°C. Ce qui le choix de la méthode de synthèse utilisée, sa rapidité conduisant à une bonne uniformité des phases obtenues.

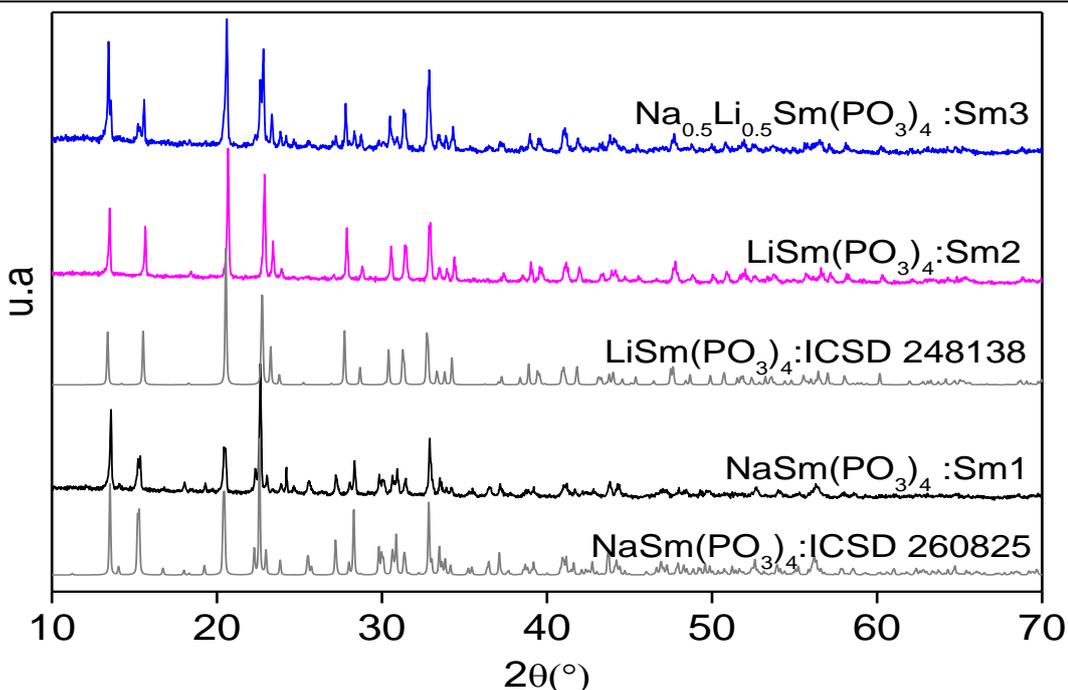


Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X de Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1).

Les paramètres de mailles des composés au lithium et au sodium ont été affinés par moindres carrés en utilisant le programme Fullprof en mode Pattern Matching à partir des données des DRX sur poudre sont rassemblés dans le tableau 18. Expérimentalement, l'affinement par la méthode Rietveld a convergé jusqu'à des valeurs des facteurs de reliabilité χ^2 inférieures à 5 pour tous les échantillons (données non reportées dans le tableau 18). Dans le cas des phases à Li et Na, les valeurs des paramètres de maille sont très proches des valeurs reportées dans la littérature pour ces composés.

L'identification de l'échantillon Li_{0.5}Na_{0.5}Sm(PO₃)₄ (échantillon Sm3) est plus difficile en raison de la proximité des profils XRD de LiSm(PO₃)₄ et de NaSm(PO₃)₄. Cependant, une étude très précise des positions des pics dans l'intervalle 10-35° permet de conclure que l'échantillon Sm3 doit être un mélange des échantillons Sm1 et Sm2, ce qui indique que le mélange d'une quantité atomique d'ions alcalins dans les proportions 50%-50% pour obtenir une solution solide n'est pas possible pour l'échantillon Sm3 (interprétation rayon ionique de ces cations). Au moyen du logiciel Fullprof, il a été possible d'identifier deux phases nommées respectivement phases 1 et 2 dans le tableau 18 relatives respectivement aux polyphosphates LiSm(PO₃)₄ et NaSm(PO₃)₄. En dépit de descriptions structurales finalement assez proches, l'absence de solution solide par substitution de Li par Na est probablement due à la grande différence entre les rayons ioniques respectifs (0,059 nm pour Li en coordination 4

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

et 0,102 nm pour Na en coordination 7) empêchant des substitutions importantes de ces cations alcalins dans les types structuraux I et II. Nous avons déjà évoqué cette situation lors de l'étude par diffraction des rayons X des composés à l'yttrium.

Tableau 18 : Données cristallographiques des composés LiSm(PO₃)₄, NaSm(PO₃)₄ et Li_{0,5}Na_{0,5}Sm(PO₃)₄

Composés	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Groupe d'espace
NaSm(PO ₃) ₄ (type II)	7,1954(4)	13,0792(9)	9,8464(6)	90,484(6)	P2 ₁ /n
	7,1924(13)	13,091(2)	9,8480(17)	90,396(10)	[12]
LiSm(PO ₃) ₄ (Type I)	16,3621(7)	7,0432(2)	9,6784(4)	126,126(3)	C2/c
	16,379(2)	7,0499(9)	9,6936(12)	126,138(2)	[11]
Li _{0,5} Na _{0,5} Sm(PO ₃) ₄ : phase 1	7,1912(1)	13,0817(6)	9,8373(15)	90,662(4)	P2 ₁ /n
Li _{0,5} Na _{0,5} Sm(PO ₃) ₄ : phase 2	16,3649(5)	7,0433(6)	9,6785(1)	126,132(7)	C2/c

II-1-6- Etude des phases M^ILa(PO₃)₄ : Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺ (M^I = Li, Na et K)

Des tridopages Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺ sont très rares dans le cas des polyphosphates d'ions alcalins et de terres rares, pour ne pas dire inexistantes. Il est cependant tout à fait possible d'envisager ce type de tri-dopage afin d'obtenir une lumière blanche. En effet, Tm³⁺ est connu pour sa fluorescence bleue, Tb³⁺ pour sa fluorescence verte et Sm³⁺ pour sa fluorescence orange-rouge. En raison de la consistance de leurs valences chimiques et de leurs rayons ioniques, ces trois ions peuvent venir substituer le lanthane. Signalons à titre d'exemple les travaux sur le tungstate SrMg₂La₂W₂O₁₂ : Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺ [13].

Les diffractogrammes de rayons X des phases M^ILa(PO₃)₄ tridopées en ions Tb³⁺, Sm³⁺ et Tm³⁺ (M^I = Li, Na et K) élaborées par voie solide à 400°C sont reportés sur les figures 42, 43 et 44 respectivement pour les phases à Na, Li et K (balayage 10-70°).

Ces diffractogrammes concordent très bien avec les matrices non dopées correspondantes et correspondent bien aux types structuraux monocliniques respectifs de chaque phase : type I pour les composés au lithium, type II pour les composés au sodium et

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

type III pour les composés au potassium. La coïncidence avec les diffractogrammes simulés à partir des données ICSD est très bonne. Tous les composés préparés sont monophasiques, homogènes et présentent une bonne cristallinité. Aucune impureté n'a été détectée. Il est donc tout à fait possible d'introduire de faibles quantités d'ions actifs sur le site du lanthane sans aucune déformation significative du réseau hôte, d'autant plus que les rayons ioniques des différents ions sont très proches : 118 pm pour La³⁺, 104 pm pour Tb³⁺, 109 pm pour Sm³⁺ et 99 pm pour Tm³⁺ (en coordination 8). Une légère diminution du volume molaire est attendue par rapport aux matrices non dopées mais nous n'avons pas déterminé les paramètres de maille des différents échantillons tridopés.

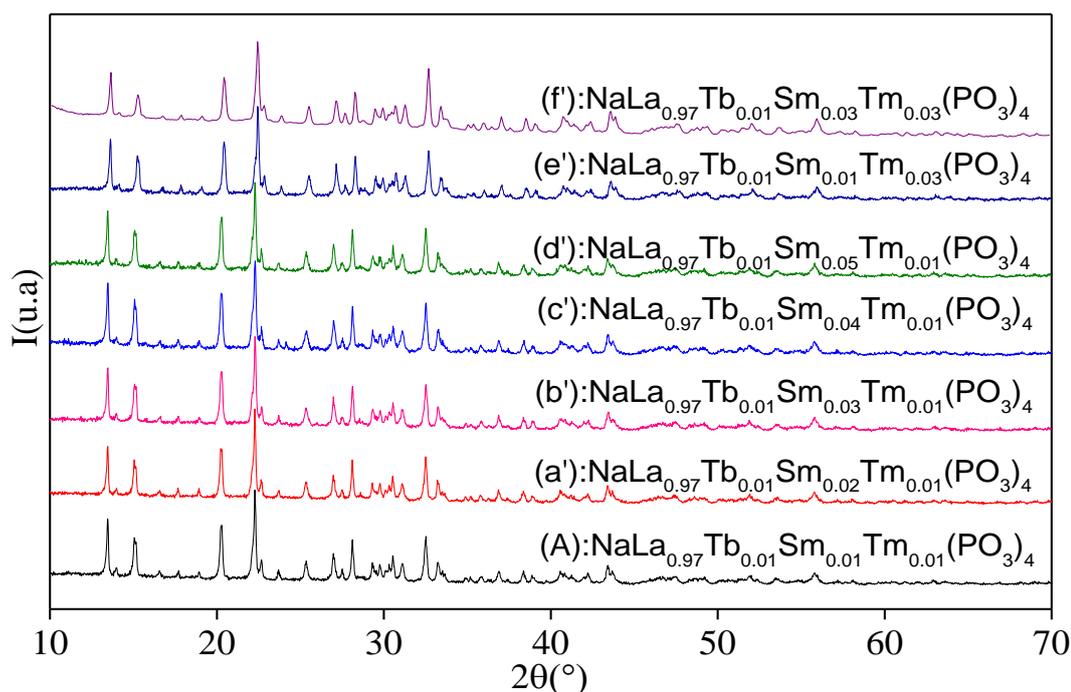


Figure 42 : Diffractogrammes de rayons X des phosphates NaLa(PO₃)₄ : Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺ élaborés par voie solide à T = 400°C.

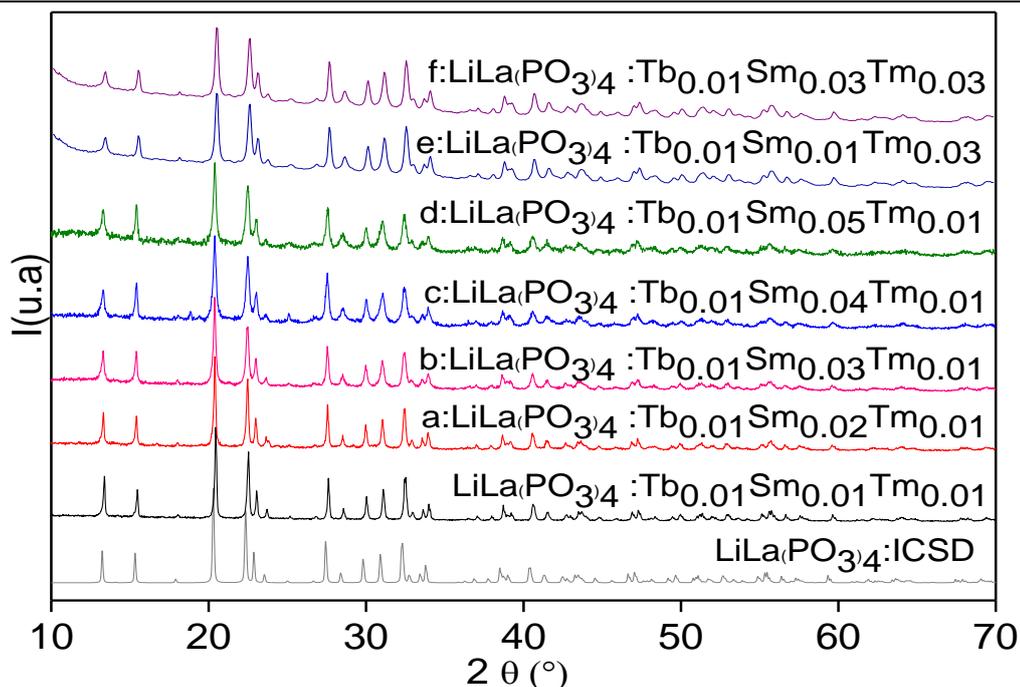


Figure 43 : Diffractogrammes de rayons X des phosphates LiLa(PO₃)₄: Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺ élaborés par voie solide à T = 400°C.

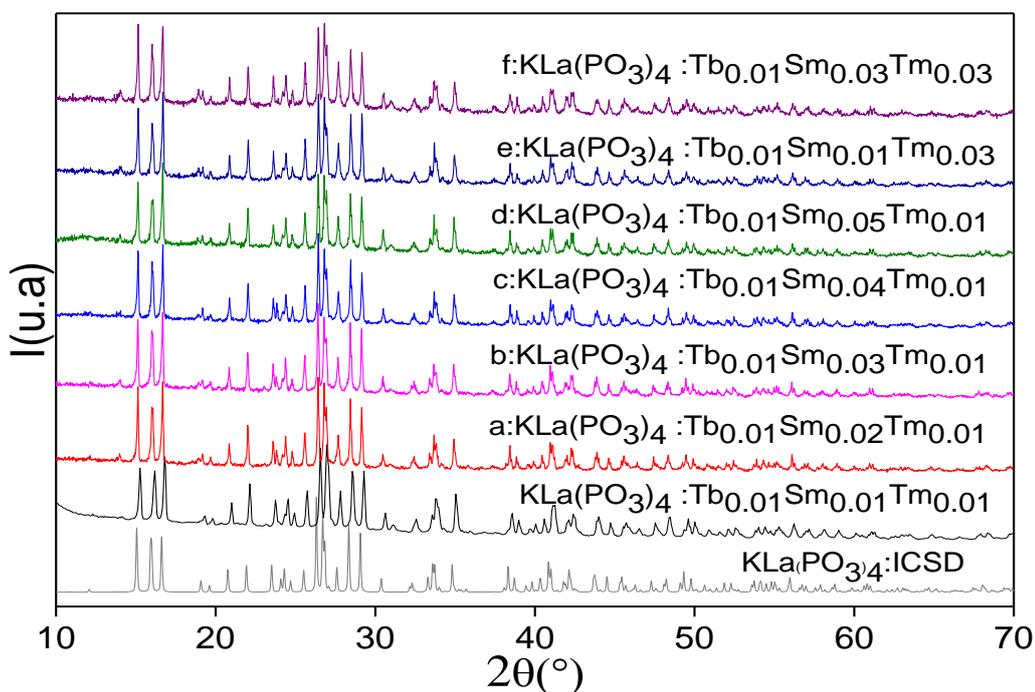


Figure 44 : Diffractogrammes de rayons X des phosphates KLa(PO₃)₄: Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺ élaborés par voie solide à T = 400°C.

II-2- Evolution thermique des phases M^ILn(PO₃)₄

II-2-1- Evolution thermique de NaY(PO₃)₄

Nous avons étudié plus particulièrement le comportement thermique de la phase NaY(PO₃)₄ afin de préciser l'évolution cristalline, les domaines de stabilité ainsi que les zones de décomposition. Cette étude a été menée grâce à l'accessoire HTK du diffractomètre Philips X'Pert Pro qui permet d'effectuer des thermogrammes jusqu'à 1600°C. Pour ce faire nous avons au préalable préparé un échantillon à partir des quantités stoechiométriques de réactifs et nous l'avons préchauffé à 200°C afin d'éliminer tous les gaz. Cet échantillon a ensuite été chauffé directement dans le four HTK. Des paliers ont été effectués tous les 50°C ; ils ont été stabilisés pendant 30 minutes avant d'enregistrer le diffractogramme (durée 15 minutes). L'échantillon est donc resté 45 minutes à une température donnée. La montée en température entre deux paliers est de 30 minutes. Nous avons choisi de limiter notre analyse à 1000°C.

L'évolution thermique de diffractogrammes X du polyphosphate NaY(PO₃)₄ est reportée sur la figure 45.

Dès la température 350°C, on note la présence de la phase NaY(PO₃)₄ avec une cristallisation correcte ; la correspondance avec la fiche ICSD #246197 est déjà très bonne ce qui signifie que ce type de polyphosphate peut être obtenu dès une basse température. A noter que les pics principaux de NaY(PO₃)₄ apparaissent dès 250°C, signifiant que la cristallisation a déjà commencé à cette température. Le composé NaY(PO₃)₄ est stable jusqu'à 650°C. Aucune transition structurale n'est décelable dans cet intervalle de température.

Une étude minutieuse de la zone 10-35° permet de constater que le diffractogramme à 700°C comporte de grandes différences par rapport à celui à 650°C. Cette phase nouvelle présente un domaine de stabilité qui s'étend jusqu'à 900°C. Il s'agit du polyphosphate Y(PO₃)₃ de structure monoclinique et de groupe d'espace C2/c (fiche ICSD #98555) [14]. Une nouvelle transformation structurale est visible à partir de 950°C et un diffractogramme totalement différent est observé à 1000°C. Il s'agit de l'orthophosphate YPO₄, terme ultime de la décomposition NaY(PO₃)₄, de structure quadratique (structure zircon) avec le groupe d'espace I4₁/amd (fiche ICSD #79754) [15].

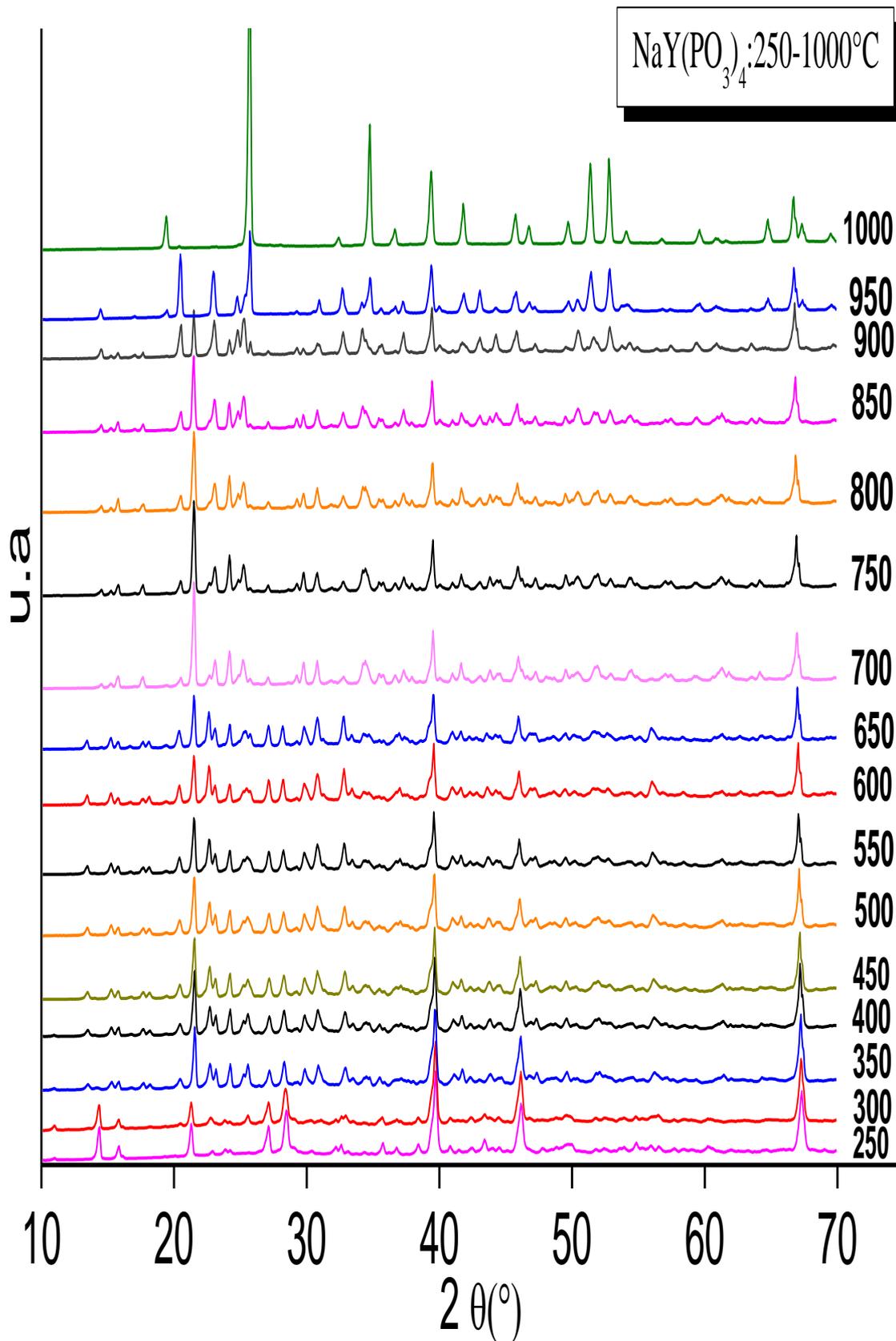


Figure 45 : Evolution thermique du diffractogramme X de NaY(PO₃)₄ élaboré par voie solide.

Le polyphosphate NaY(PO₃)₄ se décompose donc successivement en deux étapes selon les réactions suivantes :



Le métaphosphate de sodium NaPO₃ est probablement amorphe, tandis que l'oxyde de phosphore P₂O₅ est volatil à ces températures. Remarquons que des analyses thermiques sur des polyphosphates tels que KY(PO₃)₄ [16] ont conduit à des résultats similaires : KY(PO₃)₄ se décompose en Y(PO₃)₃ et KPO₃ dès 700°C. Des analyses thermiques conduites sur d'autres tétrapolyphosphates [17, 18] ont conclu sur la présence de l'ultraphosphate de lanthanide LnP₅O₁₄ en phase intermédiaire avant l'apparition du polyphosphate Ln(PO₃)₃. Nous n'avons pas observé d'ultraphosphate YP₅O₁₄ dans notre étude.

II-2-2- Evolution thermique de M^ILa(PO₃)₄ (M^I = Li, Na, K)

Avec la même procédure, nous avons enregistré l'évolution thermique des diffractogrammes pour les composés au lanthane M^ILa(PO₃)₄ (M^I = Li, Na, K). Les figures 46, 47 et 48 reportent les résultats pour les trois matériaux, respectivement pour les phases au sodium, lithium et potassium. De manière générale, une bonne cristallisation de ces phases est observée dès les plus basses températures (250°C pour les composés au lithium et au potassium). On peut dire que les composés sont obtenus de manière certaine à 350°C. Les trois composés sont respectivement stables jusqu'à 900°C (Li), 800°C (Na) et 850°C (K). Aucune transformation polymorphique n'est décelée dans ces gammes de températures. Aux températures supérieures, 850°C pour Na et 900°C pour K, une transformation est observée conduisant, comme pour les phases à l'yttrium, au polyphosphate de lanthane La(PO₃)₃, de structure orthorhombique (groupe d'espace C222₁) [19] (fiche ICSD #202640). On retrouve à 1000°C le terme ultime, c'est-à-dire l'orthophosphate LaPO₄ de structure monoclinique de type monazite (groupe d'espace P2₁/n, fiche ICSD #79747) [15].

Comme pour NaY(PO₃)₄, les polyphosphates NaLa(PO₃)₄ et KLa(PO₃)₄ se décomposent donc successivement en deux étapes selon les réactions suivantes :



Le composé au lithium se comporte différemment puisque le passage du polyphosphate LiLa(PO₃)₄ à l'orthophosphate LaPO₄ semble direct à partir d'une température de 950°C, sans le polyphosphate La(PO₃)₃ intermédiaire. Tout au moins, s'il existe, nos conditions expérimentales ne nous ont pas permis de l'isoler. Nous pouvons donc écrire la réaction de décomposition suivante :



II-3- Analyses thermogravimétriques

Afin d'étudier plus en détail les domaines de stabilité ainsi que la décomposition des matrices M^ILa(PO₃)₄ (M^I = Li, Na, K), nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques et des analyses thermiques différentielles des polyphosphates tridopés M^ILa(PO₃)₄ : Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺ élaborés par voie solide. Nous avons tout de même enregistré les courbes d'ATD susceptibles de confirmer ou d'infirmer l'absence de transition de phase, sachant que dans les matériaux phosphatés, les effets thermiques liés aux changements d'état engendrent des signaux de faible intensité, difficilement détectables. Les figures 49, 50 et 51 reportent les résultats obtenus pour les échantillons à Na, Li et K respectivement. Les expériences ont été réalisées sous air, le chauffage était de 5°C/min et nous avons balayé le domaine 25-1000°C.

Nous observons sur les résultats d'ATG des comportements thermiques similaires pour les trois matrices, notamment l'existence d'accidents correspondant à des pertes de masse liées à des décompositions s'effectuant en plusieurs étapes.

Nous allons tenter d'interpréter ces thermogrammes en associant les résultats de l'analyse thermique avec ceux de la diffraction des rayons X en température (HTK). Pour ce faire nous avons choisi le composé au sodium NaLa_{0.97}Tb_{0.01}Sm_{0.01}Tm_{0.01}(PO₃)₄ (Figure 49).

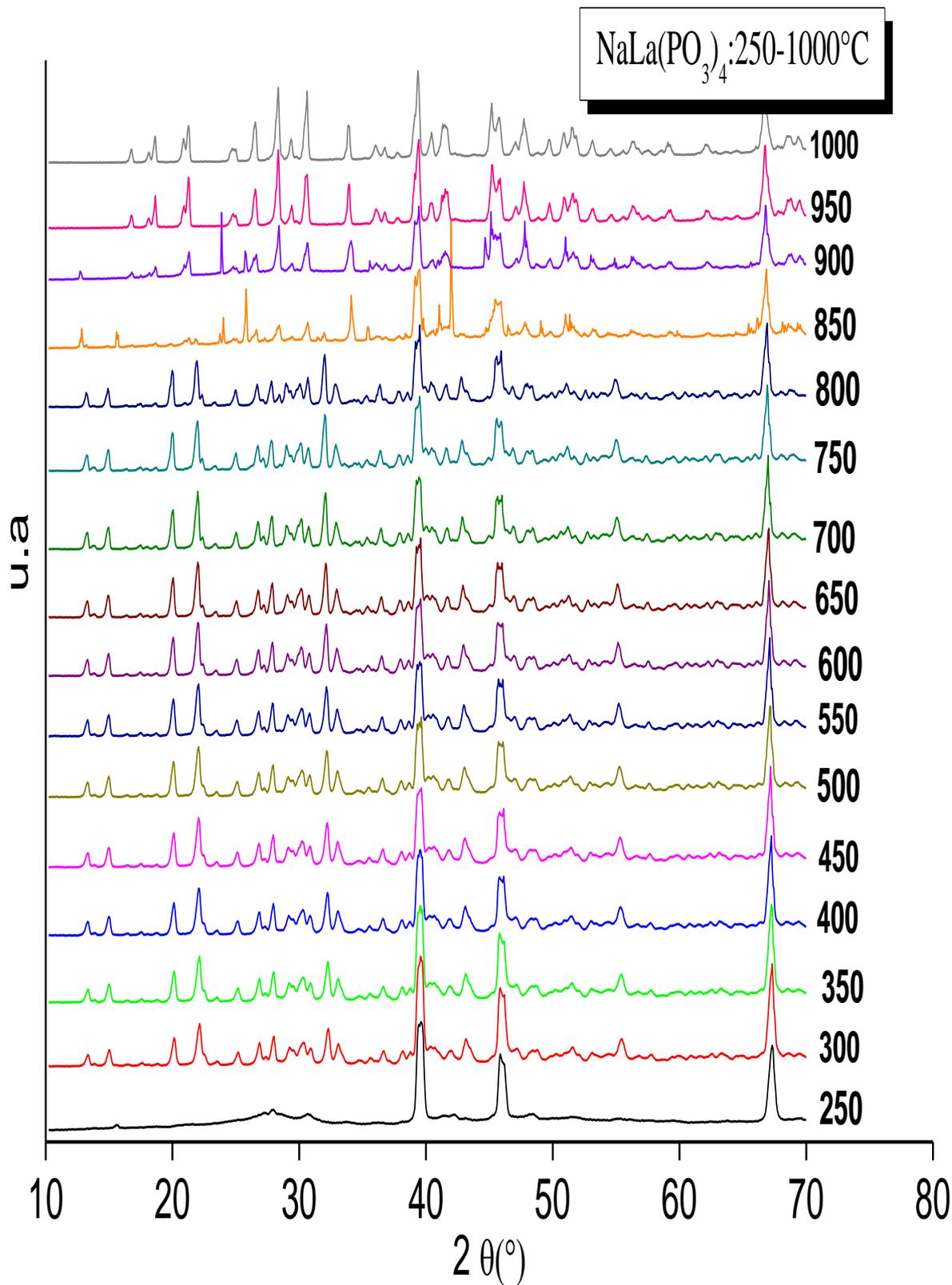


Figure 46 : Evolution thermique des diffractogrammes X de NaLa(PO₃)₄ élaboré par voie solide.

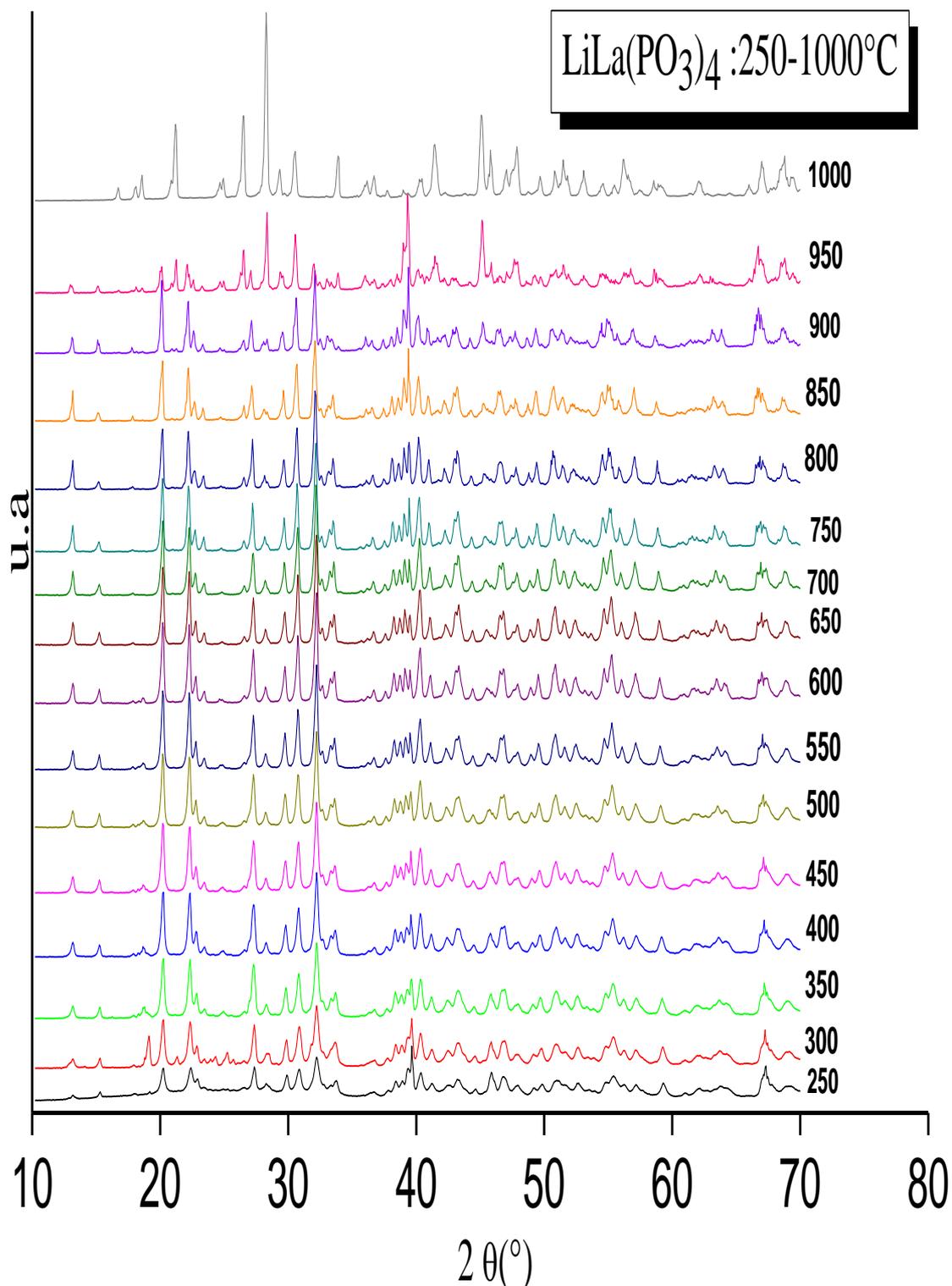


Figure 47 : Evolution thermique des diffractogrammes X de $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ élaboré par voie solide.

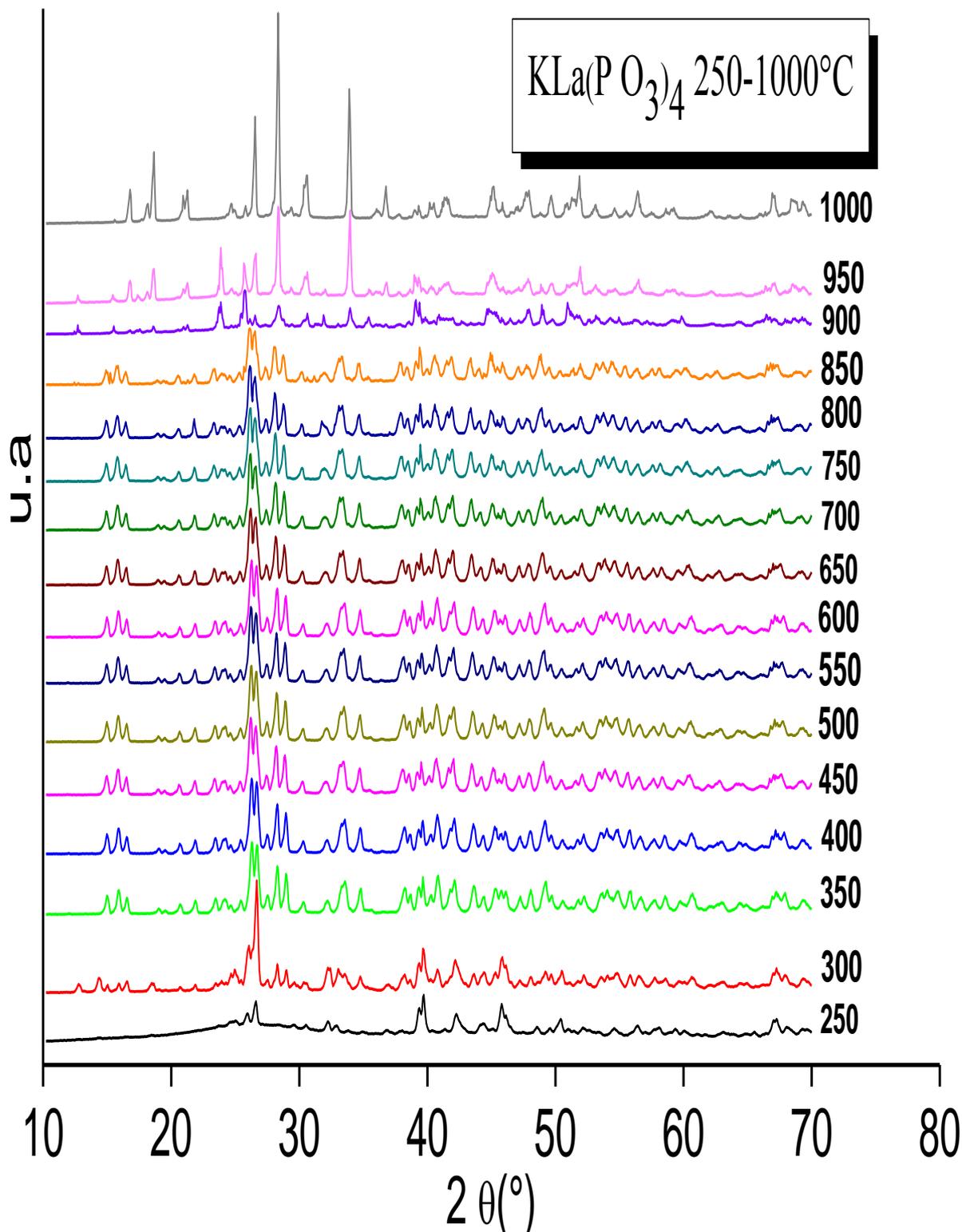


Figure 48 : Evolution thermique des diffractogrammes X de KLa(PO₃)₄ élaboré par voie solide.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

Dans un premier temps, nous observons sur le thermogramme de cette phase une première perte massique suivie d'un palier jusqu'à une température d'environ 180°C. Un pic de très faible intensité à 54°C est associé à cette partie du thermogramme. Puis une perte massique continue d'environ 2,5 % est enregistrée jusqu'à 700°C environ, température à partir de laquelle un palier est observé. Aucun changement n'est cependant détecté en diffraction des rayons X. Dans ces conditions une hypothèse peut être évoquée pour rendre compte de cette faible perte de poids. Elle consisterait à envisager dans la structure des groupements hydroxyle résiduels associés à un léger taux de lacunes du cation monovalent et qui se condenseraient progressivement en libérant un peu d'eau et en rétablissant la stoechiométrie de ce cation. Un tel phénomène n'engendrerait pas d'évolution significative du diagramme de rayons X et pourrait expliquer les observations faites sur ces polyphosphates. Cette condensation peut aussi être favorisée par le rebroyage de l'échantillon. Une bosse endothermique centrée à 628°C est associée à la fin de la perte massique dans le domaine 200-700°C.

Par la suite, la courbe ATD présente un pic endothermique intense à 860°C et deux petits pics de très faible intensité vers 910 et 1000°C. Nous associons ces pics respectivement au début de la décomposition du polyphosphate NaLa_{0.97}Tb_{0.01}Sm_{0.01}Tm_{0.01}(PO₃)₄ en polyphosphate La(PO₃)₃ tridopé, au début de la décomposition de ce polyphosphate de lanthane, et à l'apparition de LaPO₄ tridopé. Les résultats de diffraction de rayons X en température corroborent ces résultats. La décomposition du polyphosphate au sodium ne s'accompagne pas d'une perte massique, ce qui est confirmé par le palier observé en ATG. Cependant la décomposition du polyphosphate La(PO₃)₃ s'accompagne d'une perte de P₂O₅ que l'ATG ne semble pas confirmer.

Les analyses thermiques sur les échantillons au lithium (figure 50) confirment le début de la décomposition de LiLa_{0.97}Sm_{0.01}Tm_{0.01}Tb_{0.01}(PO₃)₄ en La_{0.97}Sm_{0.01}Tm_{0.01}Tb_{0.01}PO₄ à travers un pic endothermique intense vers 950°C, ce qui est confirmé par les DRX en température.

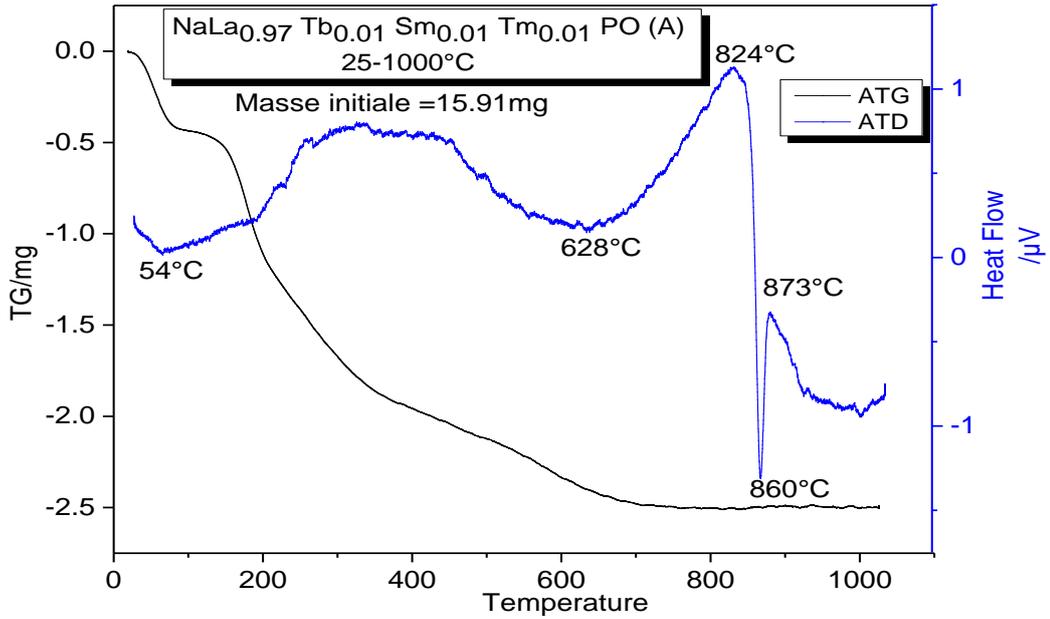


Figure 49 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles enregistrées sur les poudres NaLa_{0.97}Tb_{0.01}Sm_{0.01}Tm_{0.01}(PO₃)₄ élaborées par voie solide.

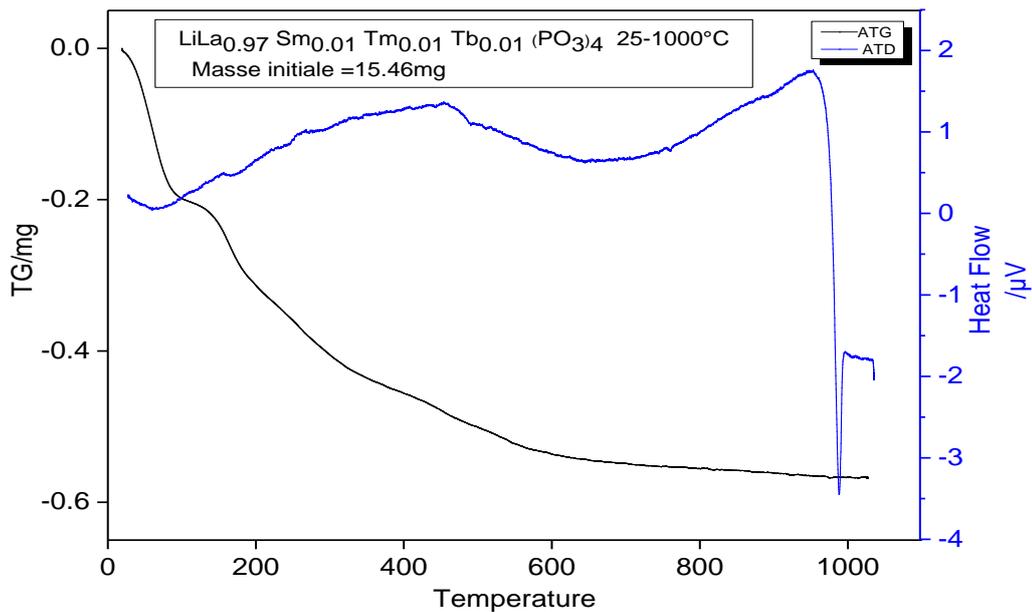


Figure 50 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles enregistrées sur les poudres LiLa_{0.97}Sm_{0.01}Tm_{0.01}Tb_{0.01}(PO₃)₄ élaborées par voie solide.

L'échantillon au potassium est plus difficile à analyser. Le pic endothermique en ATD vers 800°C ne semble correspondre à aucun changement notable sur les enregistrements en HTK. De plus, comme nous avons vu lors de l'étude des diffractogrammes en fonction de la température, la décomposition du polyphosphate KLa_{0.97}Sm_{0.01}Tm_{0.01}Tb_{0.01}(PO₃)₄ en

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

La_{0,97}Sm_{0,01}Tm_{0,01}Tb_{0,01}(PO₃)₃ suivie de la décomposition de ce dernier en La_{0,97}Sm_{0,01}Tm_{0,01}Tb_{0,01}PO₄ s'effectue dans un domaine de température très restreint (900-1000°C). Il est possible que ces décompositions soient masquées dans le pic endothermique très large centré vers 920°C sur la figure 51.

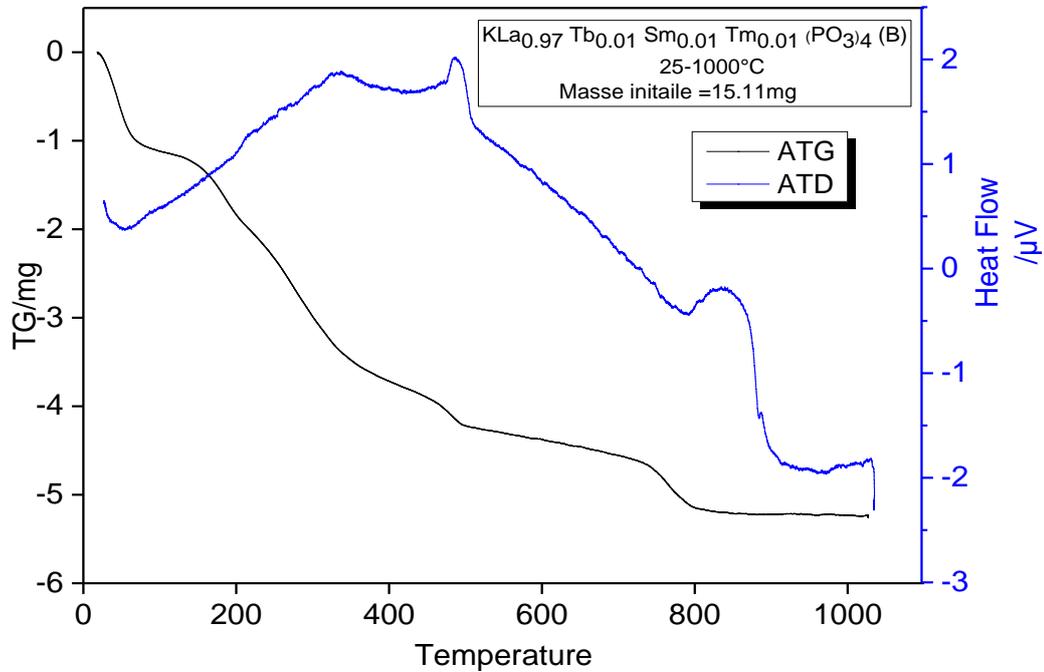


Figure 51 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles enregistrées sur les poudres KLa_{0,97}Sm_{0,01}Tm_{0,01}Tb_{0,01}(PO₃)₄ élaborées par voie solide.

II-4- Spectroscopie Infrarouge et diffusion Raman

II-4-1- Spectroscopie infrarouge

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 (PO₄)³⁻, 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 PO₄. 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

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

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 phosphates condensés (symbole ν) sont généralement classés selon l'ordre suivant ("s" signifiant symétrique et "as" asymétrique) :

$$\nu_{as}(\text{O-P-O}) > \nu_s(\text{O-P-O}) > \nu_{as}(\text{P-O-P}) > \nu_s(\text{P-O-P})$$

Les fréquences liées aux tétraèdres PO₄ "isolés" (vibrations O-P-O dites externes ou terminales), situées vers 1240-1310 cm⁻¹ ($\nu_{as}(\text{O-P-O})$) et 1020-1180 cm⁻¹ ($\nu_s(\text{O-P-O})$), sont plus élevées que celles correspondant aux vibrations des liaisons P-O-P entre tétraèdres condensés, dites liaisons internes ($\nu_{as}(\text{P-O-P})$ vers 890-1030 cm⁻¹ et $\nu_s(\text{P-O-P})$ vers 660-790 cm⁻¹). Ceci s'explique par le fait que la longueur des liaisons P-O pontantes est plus grande que celle des liaisons P-O non pontantes.

Les modes de déformation angulaire de la liaison (bending), couramment notés $\delta(\text{O-P-O})$ et $\delta(\text{P-O-P})$, dans le plan ou en dehors du plan, ainsi que les modes $\nu(\text{Ln-O})$ liés à la vibration d'élongation de la liaison Ln-O, sont généralement observés dans le domaine 400-600 cm⁻¹, donc à fréquences plus basses que pour les vibrations de valence. Ces modes sont très difficiles à attribuer avec précision à cause des superpositions, d'autant plus que les modes externes sont également observés à ces faibles fréquences.

De nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation par spectroscopie infrarouge des polyphosphates (type I [20-23], type II [8, 24-26], type III [27-29] et type IV [30-35]). 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.

II-4-2- Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire de la spectroscopie infrarouge. En effet, l'effet Raman, ou la diffusion Raman, est la diffusion inélastique d'un photon sur un atome ou une molécule. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation d'un phonon optique. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. Le décalage en longueur d'onde dépend de la matière. Il ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation, ce qui rend possible une analyse de la composition chimique d'un échantillon à partir de la façon dont il diffuse la lumière.

L'intensité des raies Raman dépend seulement du nombre de molécules dans les différents modes vibrationnels qui leur sont associés. L'utilisation de la distribution de Boltzmann permet de rendre compte correctement du rapport d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes : les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes.

La comparaison des résultats obtenus en infrarouge et en Raman permet de confirmer la symétrie locale d'une entité dans un réseau solide. Notamment, on sait que, dans le cas d'un site centrosymétrique, les vibrations actives en Raman sont inactives en infrarouge et vice-versa. Plus particulièrement pour les polyphosphates à longue chaîne, les bandes les plus intenses observées en spectroscopie infrarouge correspondent aux vibrations asymétriques $\nu_{as}(\text{O-P-O})$ et $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ alors qu'en spectroscopie Raman les bandes de vibrations symétriques $\nu_s(\text{O-P-O})$ et $\nu_s(\text{P-O-P})$ sont les plus intenses.

Nous avons analysé en spectroscopie Raman uniquement les matériaux à l'yttrium de formulation $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ non dopés et les polyphosphates $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$).

II-4-3- Etude des phases $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4 : 10 \text{ \% Eu}^{3+}$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$)

Les spectres IR des polyphosphates $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4 : 10 \text{ \% Eu}^{3+}$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$) et de diffusion Raman des matrices équivalentes non dopées ont été enregistrés dans le domaine des

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

fréquences propres aux vibrations des matériaux phosphatés. Les figures 52 et 53 reportent ces résultats.

Nous constatons que les spectres IR et Raman des composés LiY(PO₃)₄ et NaY(PO₃)₄ dopés ou non coïncident bien avec les résultats reportés dans la littérature pour des polyphosphates respectivement de type I et II.

Les bandes de valence $\nu_{as}(P-O-P)$ et $\nu_s(P-O-P)$ sont caractéristiques des groupements PO₄ condensés; elles apparaissent dans une région où les bandes des orthophosphates ne sont pas détectées. D'autre part, les vibrations $\nu_{as}(O-P-O)$ et $\nu_s(O-P-O)$ relatives aux groupements PO₄ "unitaires" apparaissent pour des fréquences de vibration plus élevées que pour les orthophosphates (1230 cm⁻¹ environ pour les polyphosphates contre 1000 cm⁻¹ 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 orthophosphates.

En particulier, la vibration d'élongation symétrique près de 700 ($\nu_s(P-O-P)$) et 1180 cm⁻¹ ($\nu_s(PO_2)$) apparaissent avec une intensité plus importante en comparaison des vibrations asymétriques dans les spectres Raman (Fig. 53).

Comme nous l'avons observé en diffraction des rayons X, le composé mixte Li_{0.5}Na_{0.5}Y(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺ est un mélange des polyphosphates dopés LiY(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺ et NaY(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺. Cette affirmation est plus évidente en observant les spectres Raman, en particulier concernant la bande de vibration d'élongation $\nu_s(O-P-O)$ apparaissant à environ 1180 cm⁻¹ pour NaY(PO₃)₄ et 1200 cm⁻¹ pour LiY(PO₃)₄. L'ensemble de ces deux vibrations apparaît simultanément pour l'alcalin mixte conduisant à des rapports d'intensité différents dans le domaine 1180-1220 cm⁻¹ entre les composés au lithium, au sodium et mixte Li/Na. De plus, la vibration d'élongation symétrique $\nu_s(P-O-P)$ observée dans le phosphate LiY(PO₃)₄ près de 680 cm⁻¹ apparaît comme un épaulement dans le matériau mixte Li_{0.5}Na_{0.5}Y(PO₃)₄. Toutes ces observations sont en bon accord avec les résultats de diffraction de rayons X.

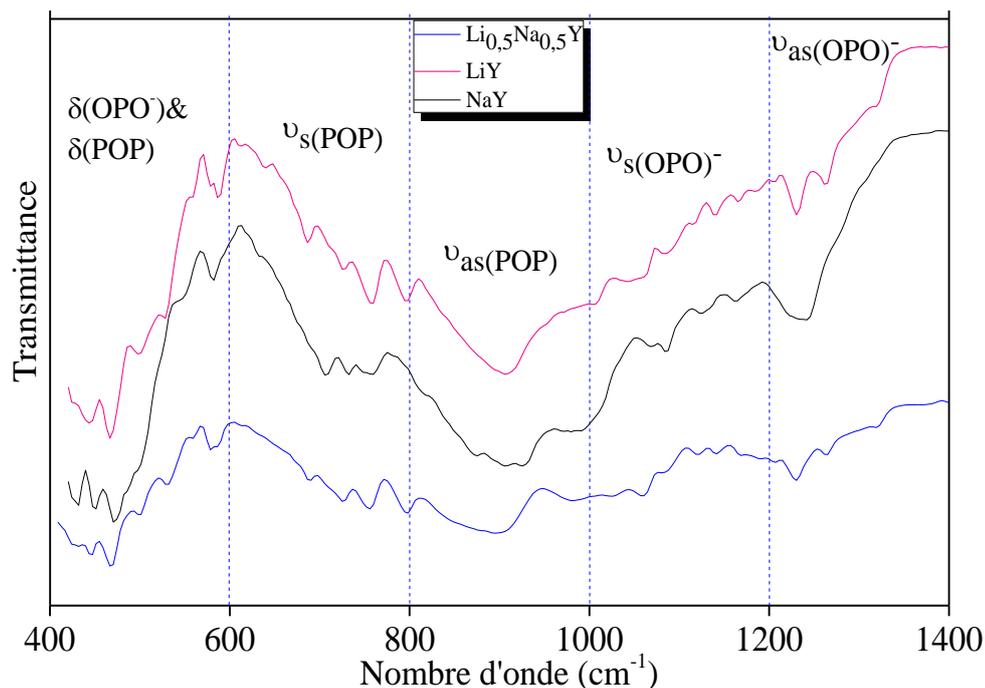


Figure 52 : Spectres IR des polyphosphates $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4 : 10\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$).

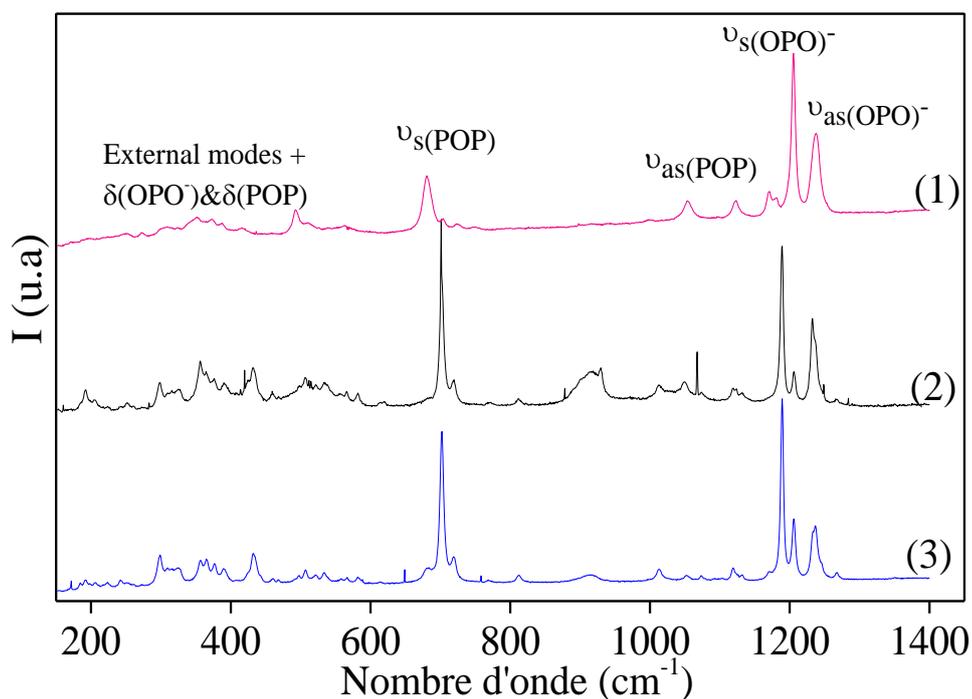


Figure 53 : Spectres Raman des polyphosphates non dopés $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: (1) phase au Li; (2) phase au Na; (3) phase mixte $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}$.

II-4-4- Etude des phases Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺ (x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1)

La figure 54 reporte les spectres IR des composés dopés Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄:Eu³⁺ (x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1) pour des taux de dopages variant de 1 à 50 % en ions Eu³⁺. Les spectres IR des figures 54(a) et 54(e) concernant respectivement les polyphosphates au lithium et au sodium sont très similaires quel que soit le taux de dopage et coïncident bien avec les données de la littérature. Nous constatons ainsi que les différents taux de dopage, même les plus importants, n'influencent pas les spectres IR ce qui est à rapprocher des données de DRX. Malgré des enregistrements de moindre qualité et une certaine complexité des spectres, nous pouvons conclure que les spectres IR des phases mixtes riches en lithium Li_{0.75}Na_{0.25}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺ (figure 54(c)) et riches en sodium Li_{0.25}Na_{0.75}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺ (figure 54(d)) coïncident bien avec les homologues au lithium LiY(PO₃)₄ : Eu³⁺ et au sodium NaY(PO₃)₄ : Eu³⁺. Cela est observé à travers une lecture attentive de la zone 600-800 cm⁻¹ où apparaissent simultanément les vibrations δ(OPO), δ(POP) et ν_s(POP). Ceci confirme également les résultats de diffraction des rayons X et indique bien qu'une solution solide partielle Li/Na est possible dans ces polyphosphates de type I et II. Nous retrouvons sur la figure 54b concernant les phases mixtes Li_{0.5}Na_{0.5}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺ une allure similaire à celle reportée sur la figure 52 pour l'échantillon dopé à 10 % Eu³⁺, ce qui permet de constater que les taux de dopage n'influencent pas cette composition mixte 50% Li / 50 % Na qui reste une composition biphasée.

Les spectres infrarouge des composés dopés Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄ : 10 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 et 1) recuits à 500°C et 600°C sont reportés respectivement sur les figures 55 et 56. Nous constatons que la température de recuit n'a pas une influence notable sur les spectres IR. Le changement d'allure des spectres IR est bien observé lorsque x = 0,5 comme cela a été observé auparavant.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

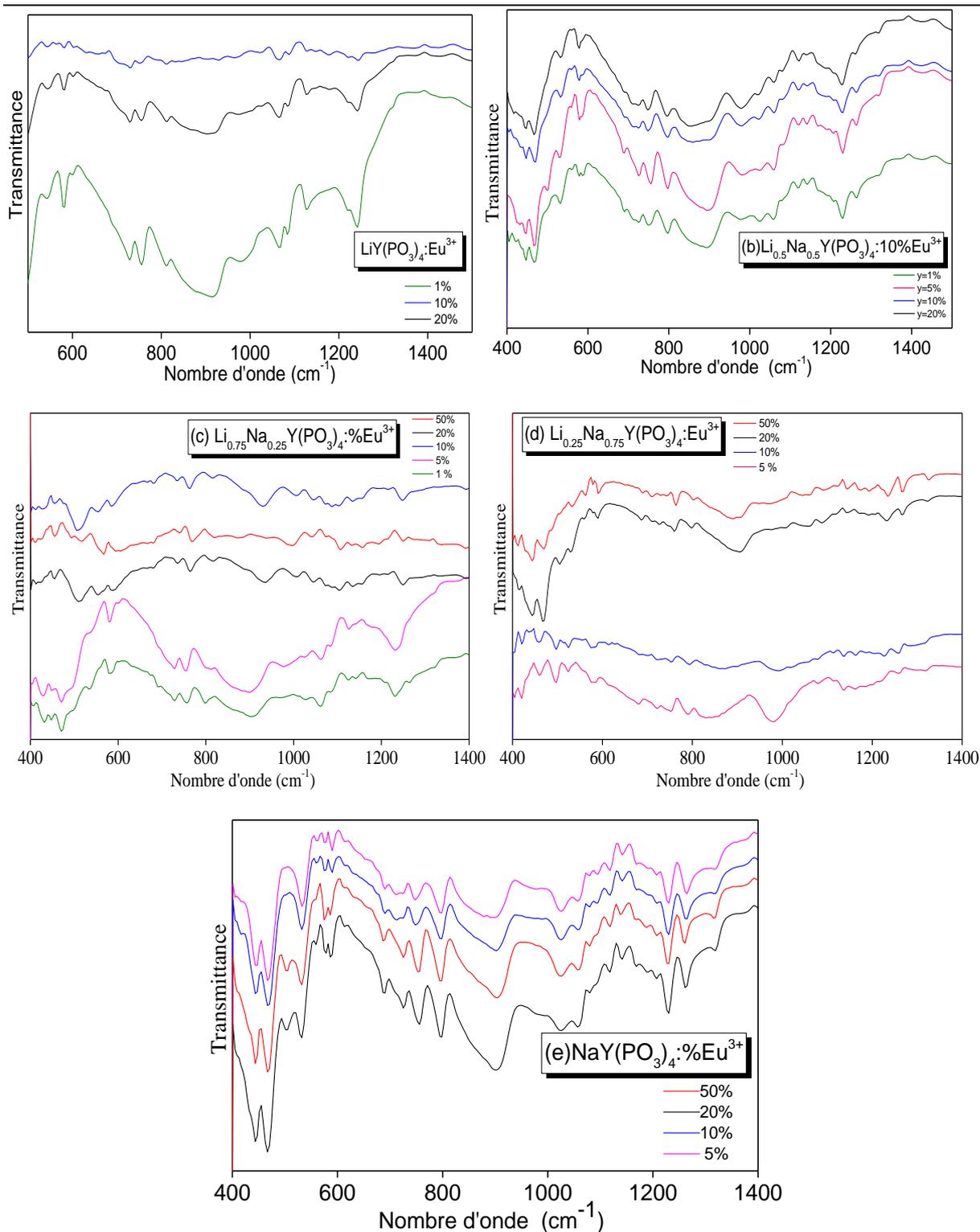


Figure 54 : Spectres IR des polyphosphates : (a) $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Y}(\text{PO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$; (c) $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Y}(\text{PO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$; (d) $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{Y}(\text{PO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$; (e) $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ respectivement.

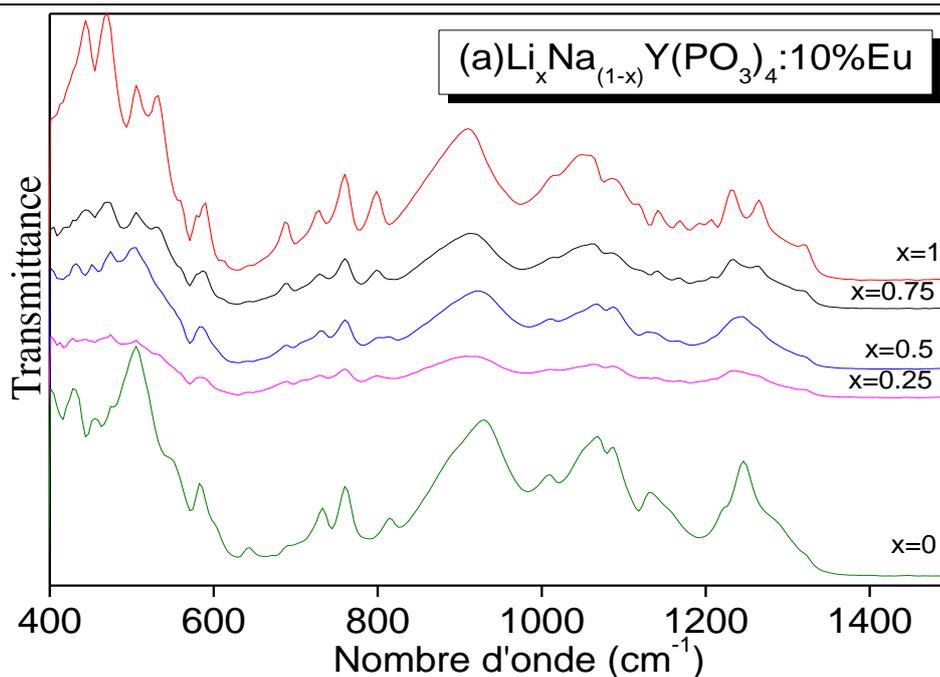


Figure 55 : Spectres IR $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4:10\%\text{Eu}^{3+}$ élaborés par voie solide à $T = 500^\circ\text{C}$.

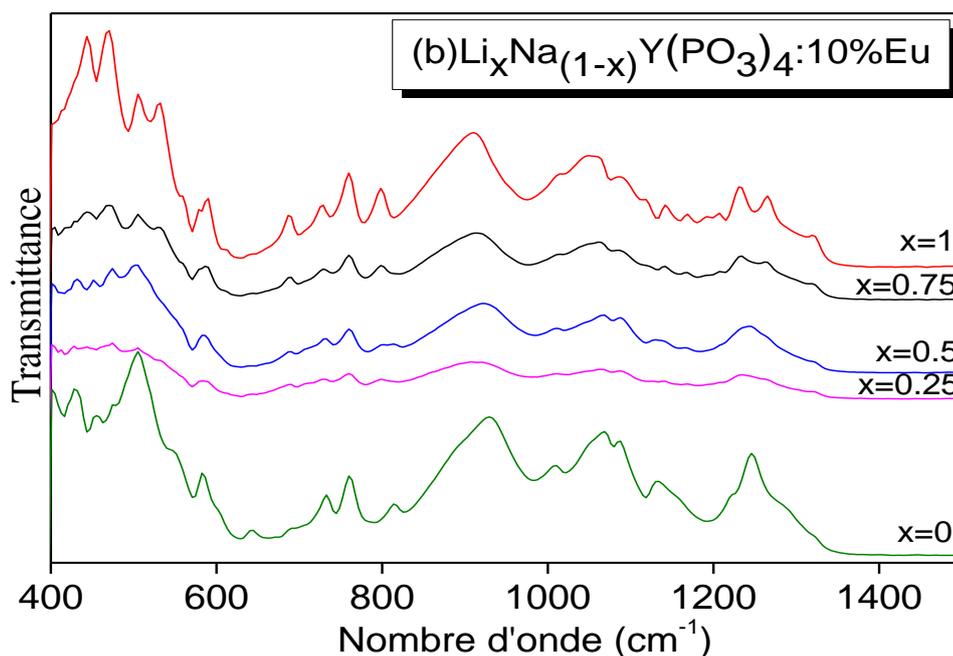


Figure 56 : Spectres IR $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}(\text{PO}_3)_4:10\%\text{Eu}^{3+}$ élaborés par voie solide à $T = 600^\circ\text{C}$.

II-4-5- Etude des phases $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0, 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1$)

Les spectres des composés mixtes dopés $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ riches en sodium ($x = 0,8 ; 0,9 ; 1$) et riches en potassium ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2$) sont représentés respectivement sur les figures 57 et 58. Pour les composés riches en sodium, nous retrouvons la signature

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

spectrale du polyphosphate NaLa(PO₃)₄ quelle que soit la température de synthèse, indiquant ici une bonne substitution des ions Na⁺ par les ions K⁺ pour des proportions jusqu'à 20 % molaire, et une bonne stabilité de ces composés dans le domaine 400-700°C.

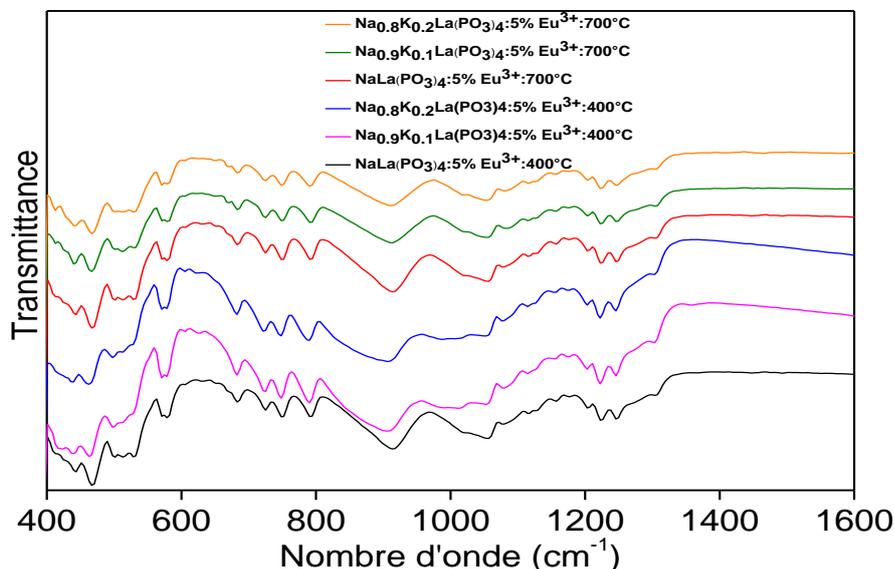


Figure 57 : Spectres IR des composés Na_xK_{1-x}La(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ (x = 0,8 ; 0,9 ; 1) élaborés par voie solide à T = 400°C et 700°C.

Dans le cas des composés riches en potassium, nous constatons de même que la température de synthèse n'influence pas les spectres IR. Cependant l'allure des spectres est modifiée dès lors que l'on remplace du potassium par du sodium. Ce résultat est contradictoire avec les diffractogrammes vus auparavant.

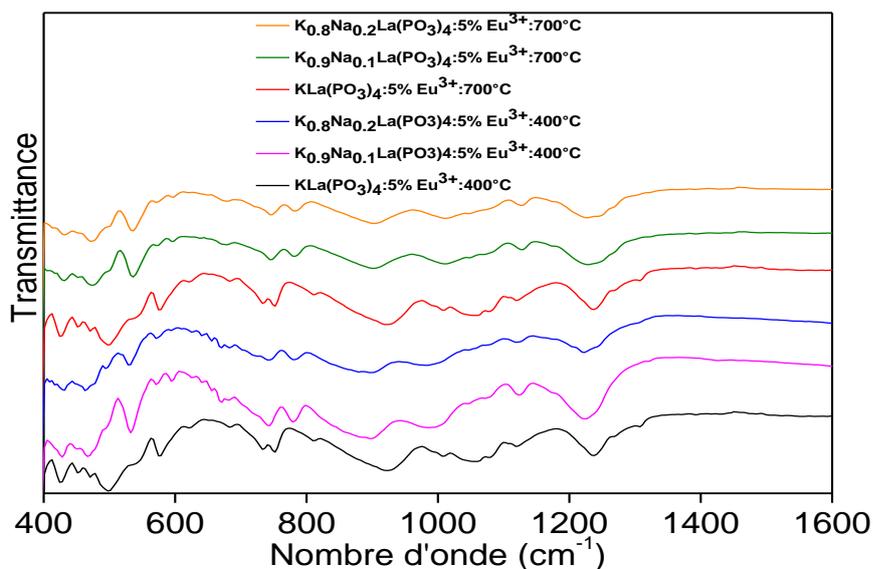


Figure 58 : Spectres IR des composés Na_xK_{1-x}La(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2) élaborés par voie solide à T = 400°C et 700°C.

II-4-6- Etude des phases Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1)

Les spectres des composés mixtes dopés Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ riches en sodium (x = 0 ; 0,1 ; 0,2) et riches en lithium (x = 0,8 ; 0,9 ; 1) sont représentés respectivement sur les figures 59 et 60. Pour les composés riches en sodium, nous retrouvons également la signature spectrale du polyphosphate NaLa(PO₃)₄ quelle que soit la température de synthèse, indiquant ici aussi une bonne substitution des ions Na⁺ par les ions Li⁺ pour des proportions jusqu'à 20 % molaire. De même, les spectres IR des composés riches en lithium sont très comparables et coïncident bien avec celui de LiLa(PO₃)₄ quelle que soit la température de synthèse, indiquant bien que la substitution de Li par Na est possible sur une plage de concentrations allant jusqu'à 20 % molaire. Tous ces résultats concordent bien avec les résultats de diffraction de rayons X.

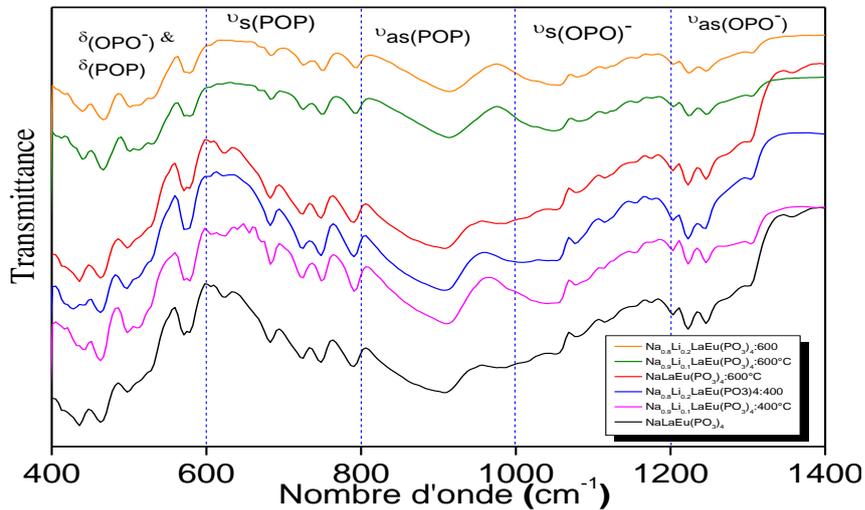


Figure 59 : Spectres IR des composés Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2) élaborés par voie solide à T = 400°C et 600°C.

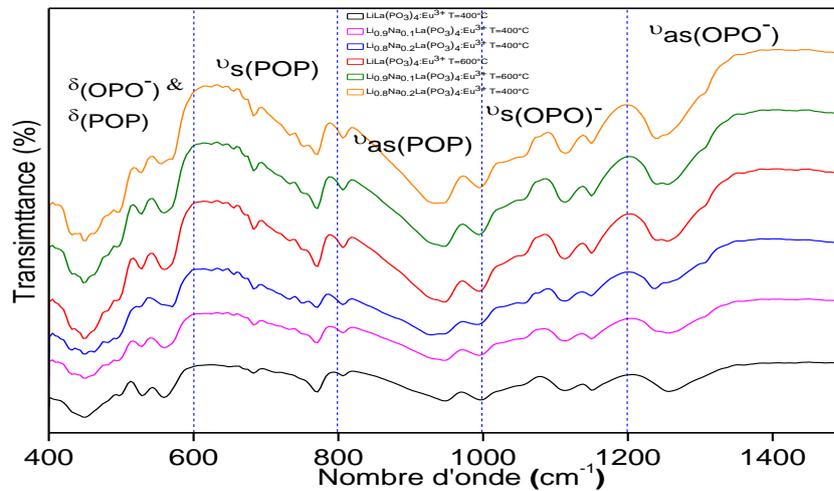


Figure 60 : Spectres IR des composés Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ (x = 0,8 ; 0,9 ; 1) élaborés par voie solide à T = 400°C et 600°C.

II-4-7- Etude des phases Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1)

Les spectres d'absorption infrarouge des composés Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1) sont reportés sur la figure 61 et sont enregistrés dans l'intervalle 1500 - 400 cm⁻¹, domaine d'absorption de l'ion phosphate.

Nous retrouvons ici aussi la signature spectrale des polyphosphates à longue chaîne dont nous avons déjà discuté pour les matériaux à l'yttrium. Notamment les spectres IR des polyphosphates LiSm(PO₃)₄ et NaSm(PO₃)₄ sont similaires à ceux reportés dans la littérature pour des matériaux de type I et II respectivement.

Ceci est confirmé notamment par la présence de larges bandes d'absorption entre 1000 et 1300 cm⁻¹ correspondant à ν(OPO) et de bandes entre 600 et 1000 cm⁻¹ correspondant aux vibrations ν(POP). Les bandes δ(OPO) et δ(POP) apparaissent pour des fréquences inférieures à 600 cm⁻¹. Dans cette région de basse fréquence, en dessous de 650 cm⁻¹, il est très difficile de faire une distinction entre les modes de déformations antisymétriques (δ_{as}) et symétriques (δ_s) des espèces (PO₂)⁻ et ceux dues aux déformations δPOP. De plus, ces modes se chevauchent avec les modes externes. On doit retrouver dans ces basses fréquences aussi les vibrations des liaisons Sm-O.

De même, les spectres Raman des polyphosphates LiSm(PO₃)₄ et NaSm(PO₃)₄ (Figure 62) sont caractéristiques des type structuraux I et II respectivement, notamment par l'intensité importante des vibrations symétriques ν_s(POP) à 700 cm⁻¹ et ν_s(OPO) à 1180 cm⁻¹, alors que dans les spectres IR ce sont les vibrations anti-symétriques qui sont les plus intenses [36, 37]. Les raies de vibrations d'élongations asymétriques ν_{as}(P-O-P) et ν_{as}(O-P-O) sont observés vers 1000 cm⁻¹ et 1230 cm⁻¹ environ et sont de faible intensité.

Comme nous l'avons vu à partir de la diffraction des rayons X, le composé Sm3 (Li_{0,5}Na_{0,5}Sm(PO₃)₄) est un mélange des phases stoechiométriques Sm1 (NaSm(PO₃)₄) et Sm2 (LiSm(PO₃)₄). Cette affirmation est mieux mise en évidence sur le spectre Raman de Sm3, en particulier en ce qui concerne la vibration d'élongation ν_s(O-P-O) localisée vers 1180 cm⁻¹. Cette bande est clairement éclatée en deux composantes dans le composé Sm3, chacune

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

d'entre elles appartenant respectivement aux polyphosphates LiSm(PO₃)₄ (Sm2) et NaSm(PO₃)₄ (Sm1).

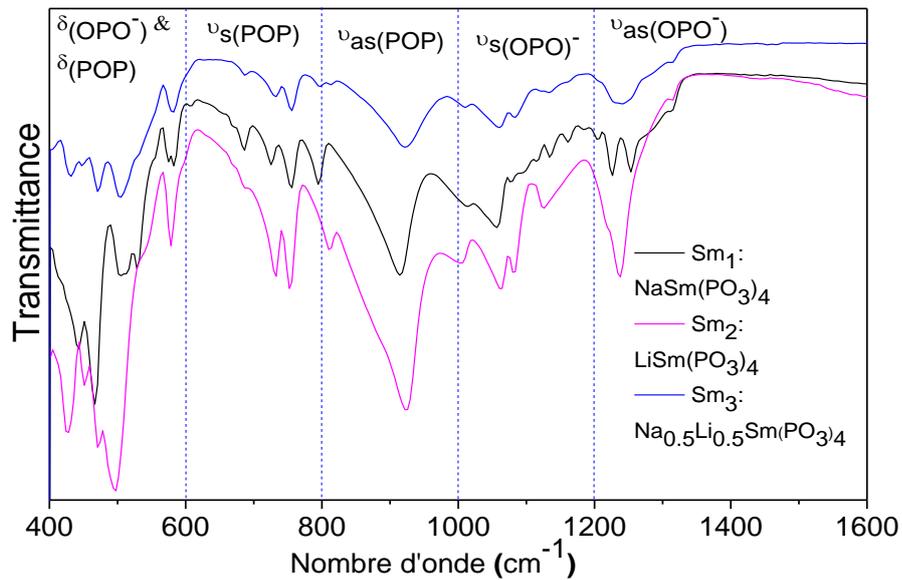


Figure 61 : Spectres IR des polyphosphates Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ (x=0; 0,5; 1).

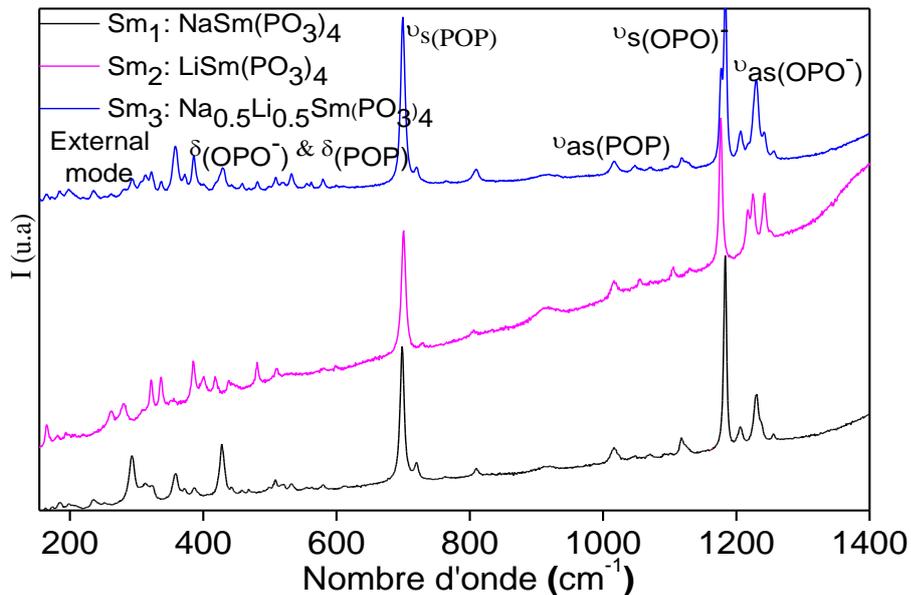


Figure 62 : Spectres Raman des polyphosphates Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1).

II-4-8- Etude des phases M^ILa(PO₃)₄ : Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺ (M^I = Li et Na)

Les spectres d'absorption infrarouge des composés M^ILa(PO₃)₄ : Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺ avec divers taux d'ions actifs ont été enregistrés dans l'intervalle 1500 - 400 cm⁻¹ pour M^I = Na et Li. Ils sont respectivement reportés sur les figures 63 et 64.

Nous constatons une très bonne adéquation de tous les spectres IR des phases tri-dopées avec les matrices correspondantes LiLa(PO₃)₄ et NaLa(PO₃)₄. Ce résultat corrobore les données de diffraction des rayons X.

Remarquons, en résumé, que l'adéquation des résultats de diffraction des rayons X et de spectroscopie infrarouge est très correcte. L'ensemble de ces résultats permet de confirmer le domaine de stabilité des polyphosphates MLa(PO₃)₄ et de dégager une tendance sur leur comportement thermique et en particulier sur leur processus de décomposition.

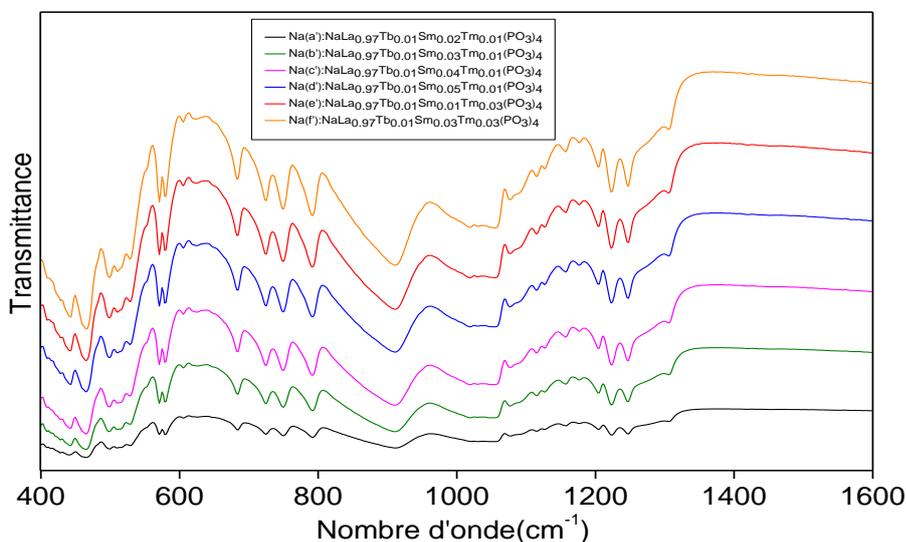


Figure 63 : Spectres IR de NaLa(PO₃)₄ : Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺.

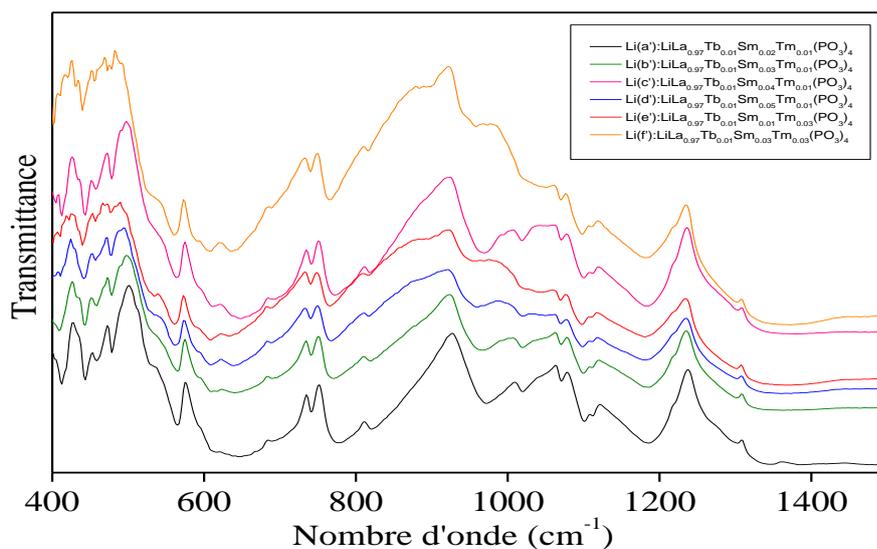


Figure 64 : Spectres IR de LiLa(PO₃)₄ : Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺.

II-5- Microscopie Electronique à Balayage couplé à EDX

Nous avons enregistré les clichés MEB et les mesures EDX pour les trois échantillons dopés NaY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺, LiY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ et Na_{0,5}Li_{0,5}Y(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ synthétisés par voie solide. Les résultats sont donnés sur la Figure 65.

Les spectres EDX donnent les analyses quantitatives en pourcentage massique des éléments chimiques Na, Y, P, O et Eu dans les compositions Li_xNa_{1-x}Y(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺. Le lithium n'est pas mesuré compte tenu de sa faible masse.

Les composés NaY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ et Na_{0,5}Li_{0,5}Y(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ sont caractérisés par des morphologies fibreuses que l'on peut observer à fort grossissement. La morphologie des grains est beaucoup plus inhomogène pour la phase au lithium LiY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺. Les analyses EDX des échantillons NaY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ et LiY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ sont en bonne adéquation avec les valeurs théoriques. Nous n'avons cependant pas pu mesurer de données fiables pour l'échantillon mixte Na_{0,5}Li_{0,5}Y(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺.

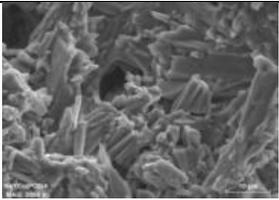
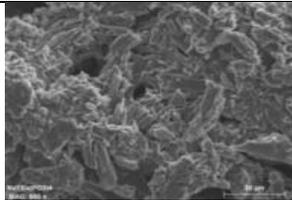
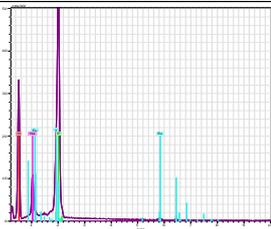
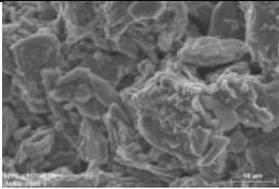
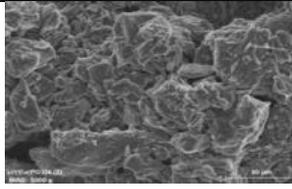
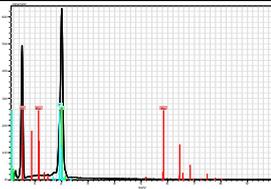
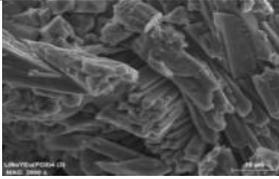
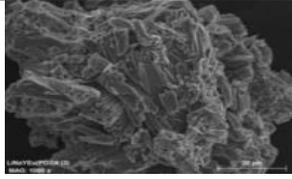
NaY(PO₃)₄:10%Eu³⁺			
			[wt.%exp] [wt.%cal] O 45.65 44.2 Na 6.53 5.3 P 27.18 28.5 Y 16.64 18.4 Eu 3.98 3.5
LiY(PO₃)₄:10%Eu³⁺			
			[wt.%exp] [wt.%cal] O 53.845 45.9 P 28.60 29.6 Y 16.83 19.1 Eu 0.71 3.6
Na_{0,5}Li_{0,5}Y(PO₃)₄:10%Eu³⁺			
			

Figure 65 : Clichés MEB couplés à EDX des phases NaY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺, LiY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ et Na_{0,5}Li_{0,5}Y(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺.

Références bibliographiques

- [1] J. Zhong, H. Liang, Q. Su, J. Zhou, Y. Huang, Z. Gao, Y. Tao, J. Wang, *Appl. Phys. B*, 98 (2010) 139-147.
- [2] B. Han, H. Liang, H. Ni, Q. Su, G. Yang, J. Shi, G. Zhang, *Optics Express*, 17(9) (2009) 7138-7144.
- [3] F. Hatert, P. Keller, F. Lissner, D. Antenucci, A.M. Fransolet, *Eur J. Mineral.* 12 (2000) 847-857.
- [4] J. Rodríguez-Carvajal, Programme Fullprof, 2000.
- [5] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, 192 (1993) 55.
- [6] H.M. Rietveld, 1969, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65-71.
- [7] D. Zhao, H. Zhang, S.P. Huang, M. Fang, W.L. Zhang, S.L. Yang, W.D. Cheng, *J. Mol. Str.* 892 (2008) 8-12.
- [8] M. El Masloumi, V. Jubera, S. Pechev, J.P. Chaminade, J.J. Videau, M. Mesnaoui, M.Maazaz, B. Moine, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 3078-3085.
- [9] J. Zhu, W.D. Cheng, D.S. Wu, H. Zhang, Y.J. Gong, H.N. Tong, D. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 285-290.
- [10] J. Zhu, W. Cheng, D. Wu, H. Zhang, Y. Gong, H. Tong, D. Zhao, *J. Alloys Compd.* 454 (2008) 419-426.
- [11] D. Zhao, F. Li, W. Cheng, H. Zhang, *Acta Crystallogr. Sect.E: Struct. Rep. Online*, 66 (2010) i3.
- [12] D. Zhao, L. Zhang, F. Li, *Acta Crystallogr. Sect.E: Struct. Rep. Online*, E66 (2010) i53.
- [13] K. Pavani, J. Suresh Kumar, L. Rama Moorthy, *Mater. Res. Express*, 1 (2014) 016201.
- [14] M. Graia, A. Driss, T. Jouini, *Solid State Sci.* 5 (2003) 303-402.
- [15] Y.X. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano, *Amer. Miner.* 80 (1995) 21-26.
- [16] G. Czupinska, T. Znamierowska, *J. Therm. Anal.* 36 (1990) 2187-2190.
- [17] I. Parreu, R. Sol, J. Gavalda, J. Massons, F. Diaz, M. Aguilo, *Chem. Mater.* 15(26) (2003) 5059-5064.
- [18] S. Ben Moussa, M. Férid, M. Trabelsi-Ayadi, *Thermochim. Acta* 249 (1995) 189-197.
- [19] J. Matuszewski, J. Kropiwnicka, T. Znamierowska, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 285-290.
- [20] A. Jouini, M. Férid, M. Trabelsi-Ayadi, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 437-443.
- [21] M. Férid, B. Piriou, M. Trabelsi-Ayadi, *J. Therm. Anal.* 53 (1998) 227-234.
- [22] E. Ben Zarkouna, M. Férid, A. Driss, *Mater. Res. Bull.* 40(11) (2005) 1985-1992.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de polyphosphates (Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺)

- [23] M. Ferid, M. Dogguy, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.* 53 (1984) 149-154.
- [24] J. Amami, M. Férid, M. Trabelsi-Ayadi., *Mater. Res. Bull.* 40(12) (2005) 2144-2152.
- [25] J. Amami, K. Horchani, D. Merle, M. Férid, *J. Phys. IV France* 122 (2004) 111-115.
- [26] M. El Masloumi, V. Jubera, S. Pechev, J.P. Chaminade, J.J. Videau, M. Mesnaoui, M. Maazaz, B. Moine, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3581–3588.
- [27] M. Rzaigui, M. Dabbabi et N. Kbir-Ariguib, *J. Chim. Phys.* 78 (1981) 563.
- [28] A. Jouini, M. Férid, M. Trabelsi-Ayadi, *Thermochim. Acta* 400 (2003) 199-204.
- [29] M. Férid, N. Ariguib, M. Trabelsi, *J. Solid State Chem.* 69 (1987) 1-9.
- [30] K. Horchani, J. Amami, D. Merle, M. Férid, *J. Phys IV France* 122 (2004) 123-128.
- [31] D. Ben Hassen, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi, *Thermochim. Acta* 79 (1984) 251-270.
- [32] M. Rzaigui, N. Kbir-Ariguib, *J. Solid State Chem.* 49 (1983) 391-398.
- [33] M. Rzaigui, M. Trabelsi, N. Ariguib, *J. Solid State Chem.* 50 (1983) 86-90.
- [34] M. Férid, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi-Ayadi, *Thermochim. Acta* 136 (1988) 139-147
- [35] M. Férid, M.D. Ben Hassen-Chehimi, N. Kbir-Ariguib, N.M. Trabelsi-Ayedi, *J. Therm. Anal.* 42(5) (1994) 913-918.
- [36] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Férid, *Opt. Mater.* 34 (2011) 12.
- [37] A. Lukowiak, R.J. Wiglusz, A. Chiappini, C. Armellini, I.K. Battisha, G.C. Righini, M. Ferrari, *J. Non-Cryst. Solids* 401 (2014) 32.

Chapitre III:
Etude optique de polyphosphates
***(Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺,
Sm³⁺)***

I- Propriétés de luminescence de polyphosphates

Comme nous l'avons mentionné au chapitre I de ce mémoire, le développement de nouveaux matériaux luminescents, à base d'ions de terres rares, constitue un thème de recherche extrêmement concurrentiel, en raison des nombreuses applications auxquelles ces matériaux peuvent conduire. De nombreuses études ont été consacrées aux systèmes émettant dans le visible sous des excitations dans l'ultraviolet (UV), l'ultraviolet du vide (VUV), l'infrarouge (IR)...

Cet engouement a été provoqué par l'apparition de nouvelles technologies comme les sources d'éclairage à économie d'énergie, les écrans de grande dimension pour l'affichage, les marqueurs fluorescents ...

Comparativement aux études optiques menées sur d'autres phosphates comme les cyclophosphates et les ultraphosphates par exemple, les propriétés spectroscopiques des polyphosphates ont été peu étudiées.

II- Travaux antérieurs : luminescence de l'ion Eu³⁺ dans les polyphosphates

L'ion Eu³⁺ a été généralement utilisé comme sonde structurale, il permet par cette propriété de relier les résultats des études optiques aux données cristallographiques. En effet l'utilisation d'une sonde ponctuelle en luminescence permet de déterminer la symétrie d'un site cristallographique donné et constitue en ce sens une méthode d'analyse structurale plus fine que la diffraction des rayons X. L'utilisation d'une sonde ponctuelle en luminescence permet d'avoir plus d'informations sur la structure cristalline et autorise l'accès direct à la symétrie d'un site cristallographique donné. L'euprium trivalent est un élément de choix ; il est possible de dénombrer clairement les raies de fluorescence et conclure sur la nature du site occupé par l'ion dopant. En effet, on peut dénombrer les raies de fluorescence et à partir de là, déterminer la nature du site occupé par l'ion dopant.

De plus certains auteurs rappellent que le rapport $I_{DE} (^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I_{DM} (^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$, appelé aussi rapport d'asymétrie, est un bon critère pour accéder à la symétrie globale du site occupé par la terre rare.

Les émissions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ peuvent donner des informations sur la symétrie du site occupé par l'ion Eu^{3+} dans un réseau hôte spécifique. En effet, lorsque l'ion Eu^{3+} occupe un site avec un centre d'inversion, les transitions optiques entre les niveaux de la configuration $4f^n$ sont strictement interdites en tant que transitions dipolaires électriques et la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ domine. En revanche, s'il n'y a pas de symétrie d'inversion sur le site de l'ion Eu^{3+} , les composantes du champ cristallin peuvent mélanger les états de parités opposées de la configuration $4f^n$; par conséquent les transitions dipolaires électriques ne sont plus strictement interdites et l'émission hypersensitive ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ domine [1; 2].

Dans ce qui suit, nous présentons quelques résultats relatifs aux propriétés optiques des ions Eu^{3+} introduits dans des polyphosphates de terres rares et de métaux alcalins, matériaux qui possèdent une structure en chaîne.

Nous avons choisi de présenter dans un premier temps les propriétés de luminescence de l'ion Eu^{3+} dans les phases $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$: 10% Eu^{3+} ($x = 0 ; 0.5 ; 1$) qui présentent la fluorescence sous excitation UV ou visible la plus intense comme discuté par la suite. Ce choix a été conditionné par le fait que ce sont les échantillons les plus représentatifs de la possible corrélation entre les propriétés structurales et optiques que nous avons pu analyser sous excitation VUV. La suite de ce chapitre confirme en premier lieu notre choix, en présentant les propriétés d'émission de l'ion Eu^{3+} introduit en substitution progressive de l'ion Y^{3+} dans la phase $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$. Pour mettre en évidence l'intérêt d'une excitation VUV pour ces polyphosphates de terres rares, nous présenterons dans un premier temps l'étude des propriétés de luminescence de ces phases élaborées par la voie solide, sous une telle excitation.

Les spectres d'émission de l'euporium trivalent dans les différents polyphosphates ont été enregistrés à température ambiante en utilisant le dispositif expérimental décrit en annexe de cette thèse.

Les échantillons étudiés ont pour formule $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Y}_{(1-y)}(\text{PO}_3)_4$: y Eu^{3+} ($x = 0 ; 0,25 ; 0,75 ; 1$) et ($y = 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5$) et ont été synthétisés à 400°C par voie solide.

III- Etude de la luminescence de l'ion Eu³⁺ incorporé dans les matrices Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄: 10%Eu³⁺ (avec x = 0 ; 0,5 et 1)

III-1- Excitation dans l'ultraviolet du vide (VUV)

Les spectres d'excitation VUV-UV de Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄:10% Eu³⁺ (avec x = 0 ; 0,5 et 1) ont été enregistrés à température ambiante en sélectionnant l'émission relative aux transitions ⁵D₀ → ⁷F₁ et ⁵D₀ → ⁷F₂.

Ces spectres sont représentés sur la Figure 66. Les courbes d'excitation dans le VUV ont été déconvoluées par une somme de deux courbes Gaussiennes. Les positions des principaux pics enregistrés sont rassemblées dans le tableau 19.

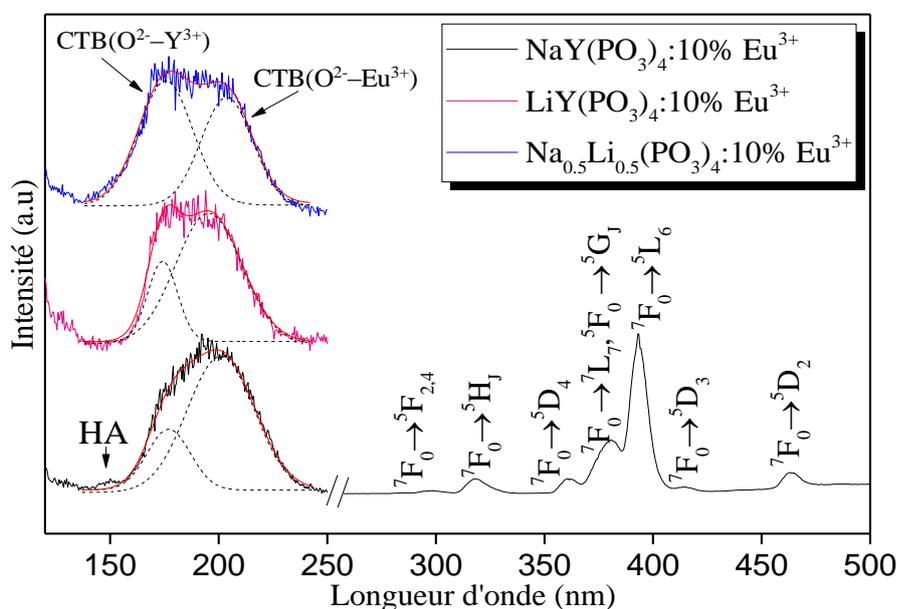


Figure 66 : Spectres d'excitation VUV-UV de Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄:10% Eu³⁺ (avec x = 0 ; 0,5 et 1).

Ces spectres d'excitation illustrent les efficacités relatives des différentes transitions d'absorption et la capacité de transfert d'énergie vers le centre émetteur (Eu³⁺).

Plusieurs types de bandes et transitions sont observés et discutés comme suit :

- (i) Les transitions intraconfigurationnelles 4f-4f de Eu³⁺ (4f⁶) ;
- (ii) Les transitions de transfert de charge qui impliquent le transfert d'un électron des orbitales de valence des ligands vers Eu³⁺ ;

- (iii) Les transitions d'absorption interconfigurationnelles autorisées par la parité comme 4f⁶→4f⁵5d¹ de Eu³⁺ ;
- (iv) Les absorptions liées au réseau l'hôte.

Tableau 19 : Positions des différentes bandes et transitions d'excitation de Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄ :10%Eu³⁺ (avec x = 0 ; 0,5 et 1)

Echantillon	Position de la bande de transfert de charge relative à O ²⁻ - (Y ³⁺ , Eu ³⁺) nm (cm ⁻¹)		Transitions f-f de Eu ³⁺
NaY(PO ₃) ₄ :10%Eu ³⁺	176.96 (56510)	200.93 (49769)	${}^7F_0 \rightarrow {}^5F_{2,4}$ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_7$ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ${}^7F_0 \rightarrow {}^7L_7, {}^7F_0 \rightarrow {}^5G_1$ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$
	Eclatement(6741)-Barycentre (53140)		
LiY(PO ₃) ₄ :10%Eu ³⁺	174.15 (57422)	195.32 (51198)	
	Eclatement(6224)-Barycentre (54310)		
Li _{0.5} Na _{0.5} Y(PO ₃) ₄ :10%Eu ³⁺	175.6 (56948)	203.69 (49094)	
	Eclatement(7854)-Barycentre (53021)		
	CTB (O ²⁻ -Y ³⁺)	CTB (O ²⁻ -Eu ³⁺)	297 318.45 360.62 380.66 393.6 414.68 463.28

Les spectres d'excitation VUV présentent une large bande intense dont la forme est dissymétrique, située aux alentours de 200 nm. En outre, nous observons un épaulement qui apparaît autour de 150 nm, notamment dans le cas de NaY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺. Cet épaulement est attribué à l'absorption du réseau hôte par les groupes (PO₃)_nⁿ⁻, transition qui est observée dans plusieurs phosphates présentant une absorption intrinsèque autour de 132-186 nm [3].

Considérant que MY(PO₃)₄ : Eu³⁺ est un matériau qui possède des groupements phosphatés dont la liaison présente un fort caractère covalent, son énergie potentielle de Coulomb prédomine et l'énergie de liaison des électrons est forte, de sorte que les groupes (PO₃)_nⁿ⁻ peuvent présenter l'absorption de leurs groupes. Dans notre cas un petit épaulement autour de 150 nm pourrait être lié à l'absorption du réseau hôte. Nous considérerons que l'absorption liée au réseau hôte est due aux groupes (PO₃)_nⁿ⁻. Des travaux antérieurs sur des matériaux contenant des groupements (PO₃)_nⁿ⁻ ont reporté la présence de cette bande d'absorption autour de 160-190 nm [4-7].

Cette attribution est cohérente avec le fait que la transition $4f^6 \rightarrow 4f^55d^1$ de Eu^{3+} se trouve à environ 140 nm comme reporté par exemple pour $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}$ [7] et pour $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ où elle se situe à 150 nm [8].

Les bandes situées à 174-177 et 196-204 nm sont attribuées aux bandes de transfert de charge (CTB) $\text{O}^{2-}-\text{Y}^{3+}$ et $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$, comme reporté dans [9,10]. Ces considérations nous amènent à suggérer que l'absorption du réseau hôte et les CTB $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ et $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ se chevauchent dans le spectre d'excitation VUV, induisant une large bande d'absorption dans la gamme spectrale 130-250 nm, comme cela a été reporté par D. Wang *et al* [8] pour $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$.

Il est bien connu que la CTB résulte du transfert d'un électron d'une orbitale ($2p^6$) du ligand O^{2-} vers les orbitales externes $4d^0$ pour l'ion Y^{3+} ou $4f^65d^0$ pour l'ion Eu^{3+} . La position de la CTB dépend également des distances ions-ligands, du nombre de ligands et du caractère ionique des liaisons. Plus les liaisons sont ioniques, plus la bande de transfert de charge se situe à haute énergie. D'autre part, cette position dépend aussi du rayon ionique de la terre rare considérée pour un même site cristallographique et une même coordinance. Plus le rayon de la terre rare est petit et plus la CTB est décalée vers les hautes énergies. C'est l'effet néphélauxétique.

Les bandes de transfert de charge (CTB) des ions O^{2-} du ligand aux ions Eu^{3+} dans une matrice hôte sont comprises entre 200 et 250 nm dans la plupart des phosphates [1,10]. La valeur reportée dans notre cas, autour de 200 nm indique un caractère ionique assez prononcé. D.C. Tuan *et al* [11] ont reporté des valeurs de CTB aux alentours de 200 nm pour les ultraphosphates YP_5O_{14} et $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ dopés Eu^{3+} , une valeur comparable à celle que nous avons mesurée.

En comparant avec la position de la CTB de $\text{O}^{2-}-\text{Sm}^{3+}$ dans $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ (~ 161 nm) [12], on constate que la CTB de Eu^{3+} est déplacée vers les grandes longueurs d'onde (redshift). Ces différences de position de la bande de transfert de charge peuvent être expliquées par la modification du champ cristallin subi par les ions de terre rares.

Toutes les courbes ont une allure et une distribution spectrale similaires. Les pics de plus faible intensité dans la plage de 300 nm à 450 nm correspondent à des transitions intraconfigurationnelles 4f-4f propres à l'ion Eu^{3+} . Les pics d'excitation autour de 319 nm,

363 nm, 376 nm, 392 nm (Tableau 19) sont attribués aux transitions d'absorption $^7F_0 \rightarrow ^5H_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow ^7L_7$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ des ions Eu³⁺ [8,13].

III-2- Emission de la fluorescence

Les spectres d'émission ont été enregistrés à température ambiante (300K) dans le domaine 450-750 nm en excitant les échantillons à 394 nm (transition d'absorption $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) pour les composés Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄:10% Eu³⁺ (avec x = 0 ; 0,5 et 1). Les spectres d'émission représentés sur la figure 67 reportent les raies d'émission intrinsèques de l'ion europium trivalent, qui correspondent aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J = 0 - 4). La raie d'émission au voisinage de 590 nm est attribuée à la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, elle est toujours permise quelle que soit la symétrie ponctuelle du site cristallographique.

Au contraire, la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est très sensible à l'environnement local autour de l'ion Eu³⁺ et son intensité dépend de la symétrie du champ cristallin. Cette raie d'émission se situe autour de 610 nm. Le pic d'émission aux alentours de 648 nm correspond à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ et les pics qui se situent aux alentours de 695 nm sont attribués à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.

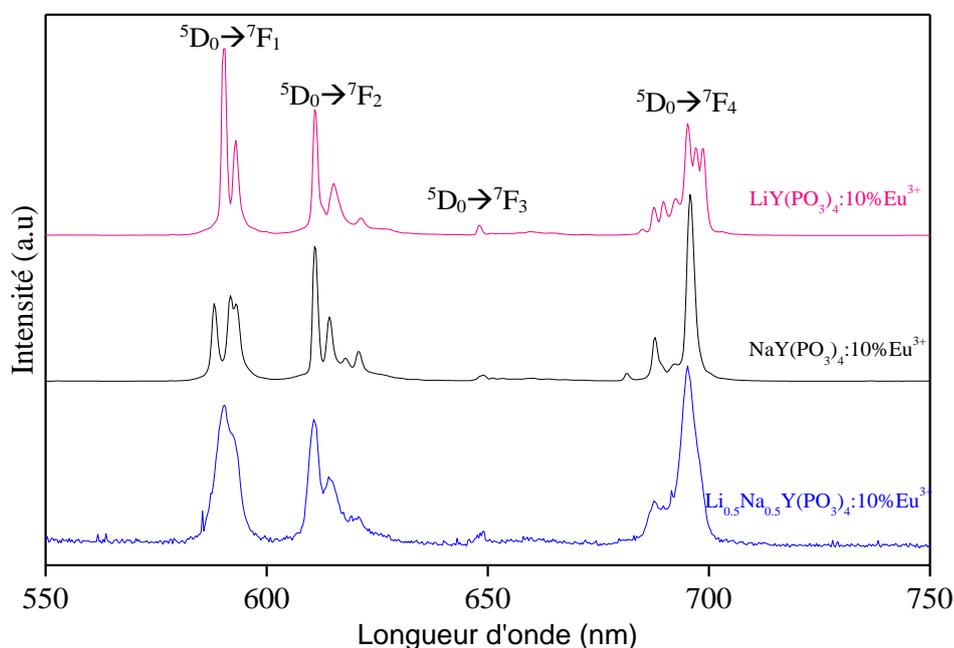


Figure 67 : Spectres d'émission des composés Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ (x = 0 ; 0.5 ; 1).

Aucune émission pouvant correspondre à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ n'a été enregistrée indiquant que la symétrie locale de site est plus élevée que C_s , C_n ou C_{nv} , groupes ponctuels de basse symétrie, pour lesquels cette transition est permise. Cette transition est interdite pour les sites centrosymétriques comme $C_i = S_2$, $C_{3i} = S_6$, C_{2h} , C_{4h} , C_{6h} , D_{3d} , D_{2h} , D_{4h} , D_{6h} , T_h , O_h , ou les sites non centrosymétriques comme T , T_d , O pour les groupes cubiques, ou D_2 , D_3 , D_4 , D_{3h} , D_{2d} , D_{4d} , S_4 pour les groupes non-cubiques [2].

Afin d'obtenir des informations plus précises sur la symétrie locale, nous avons analysé l'émission de la fluorescence en résolvant spectralement les deux transitions principales $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Les spectres d'émission relatifs aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sont reportés sur la Figure 68.

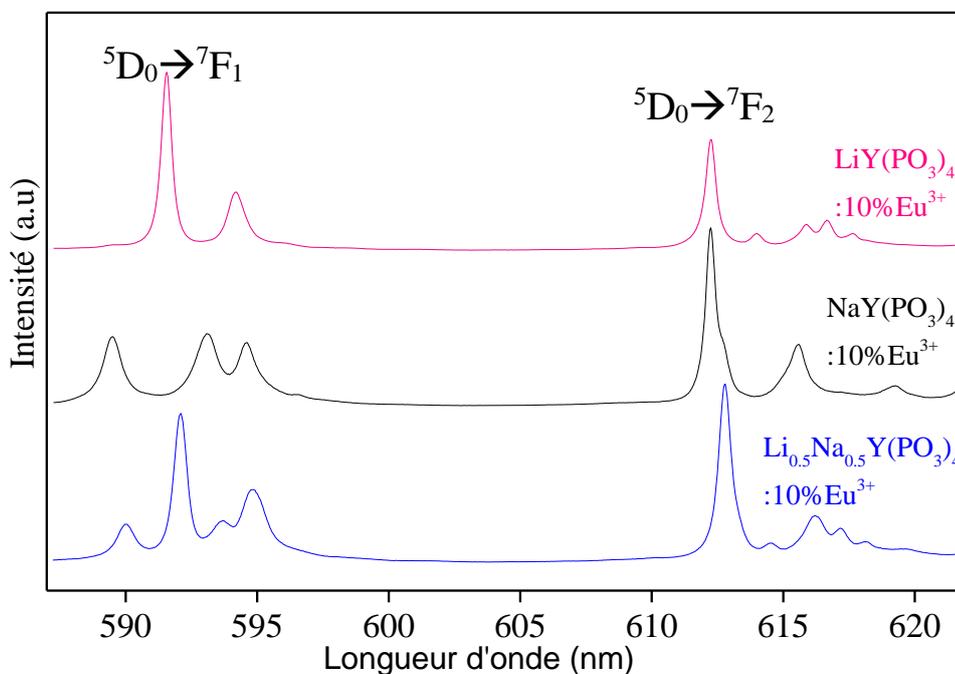


Figure 68 : Spectres d'émission haute résolution des fluorescences $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans les phases $Li_xNa_{(1-x)}Y(PO_3)_4 : 10\% Eu^{3+}$ ($x = 0 ; 0.5 ; 1$).

Nous voyons que pour $LiY(PO_3)_4 : 10\% Eu^{3+}$, on observe 2 composantes Stark pour $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et 5 composantes Stark pour $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, alors que pour $NaY(PO_3)_4 : 10\% Eu^{3+}$ on en dénombre 3 et 4 respectivement. Pour $Na_{0.5}Li_{0.5}Y(PO_3)_4 : 10\% Eu^{3+}$ la situation est plus complexe puisque le spectre correspond à la superposition des deux précédents confirmant sa nature biphasée. En l'absence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, ce dénombrement semblerait indiquer que les symétries locales pour les ions Eu^{3+} correspondraient à des distorsions des

sites ponctuels D_{2d} et D₂ pour LiY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ et NaY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ respectivement [2], ce qui est en contradiction avec la description structurale. Par contre, si la transition ⁵D₀ → ⁷F₀ était observée, ce dénombrement conduirait aux symétries ponctuelles C_{3v} et C_{2v} respectivement pour ces deux composés, ce qui serait plus conforme avec les descriptions structurales. Des mesures à basse température sont envisagées pour essayer de lever ces ambiguïtés. Indépendamment de ces considérations, la transition ⁵D₀ → ⁷F₁ est légèrement plus intense que ⁵D₀ → ⁷F₂ dans NaY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ alors que c'est l'inverse dans LiY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺.

La mesure du rapport d'intensité de luminescence par l'équation suivante :

$$R = \int \frac{5D0 \rightarrow 7F2}{5D0 \rightarrow 7F1} \quad \text{Équation 1}$$

ou rapport d'asymétrie confirme ces observations. Il permet d'estimer la nature covalente, la polarisation de l'environnement des ions Eu³⁺ et la centro-symétrie du site de l'ion Eu³⁺. Il est défini comme le rapport des intensités intégrées de la transition dipolaire électrique ⁵D₀ → ⁷F₂ et celle de la transition dipolaire magnétique ⁵D₀ → ⁷F₁.

Plus la valeur de R est élevée, plus la symétrie autour des ions Eu³⁺ est abaissée et plus la covalence Eu-O est importante, et vice versa [14,15].

Les valeurs de R mesurées sont reportées dans le tableau 20.

Tableau 20 : Variation du rapport d'asymétrie R dans les trois échantillons.

Composés	R
NaY(PO ₃) ₄ : 10% Eu ³⁺	1,1
LiY(PO ₃) ₄ : 10% Eu ³⁺	0,9
Na _{0,5} Li _{0,5} Y(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	0,8

Ces valeurs sont assez proches de l'unité. Elles indiquent cependant une symétrie plus élevée pour LiY(PO₃)₄ :10% Eu³⁺ que pour NaY(PO₃)₄ :10% Eu³⁺. Pour comparaison, la valeur de R est de 1,502 pour KLa(PO₃)₄ dopé Eu³⁺ [16, 19], composé pour lequel la symétrie ponctuelle est C₁, donc très basse et similaire à celle de notre composé au sodium.

III-3- Déclin de la fluorescence

La Figure 69 représente les déclin de fluorescence à température ambiante des phases Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄: Eu³⁺ enregistrés sous excitation dans le niveau ⁵L₆ (à 394 nm) de l'ion Eu³⁺ pour les transitions ⁵D₀ → ⁷F₁ ou ⁵D₀ → ⁷F₂. Tous les déclin sont purement exponentiels et indépendants de l'émission considérée. Les constantes de temps déduites sont reportées dans le tableau 21.

Tableau 21 : Constantes de temps de déclin mesurées pour les échantillons étudiés.

Echantillons	τ (ms)
NaY(PO ₃) ₄ : 10% Eu ³⁺	4,64
LiY(PO ₃) ₄ : 10% Eu ³⁺	4,94
Na _{0,5} Li _{0,5} Y(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	4,81

Les valeurs de constantes de temps déterminées pour les trois échantillons sont supérieures à celles trouvées pour KLa(PO₃)₄ : Eu³⁺ [16] pour lequel les constantes de temps reportées sont d'environ 3,5 ms pour un dopage de 2 à 30% molaire en ions Eu³⁺.

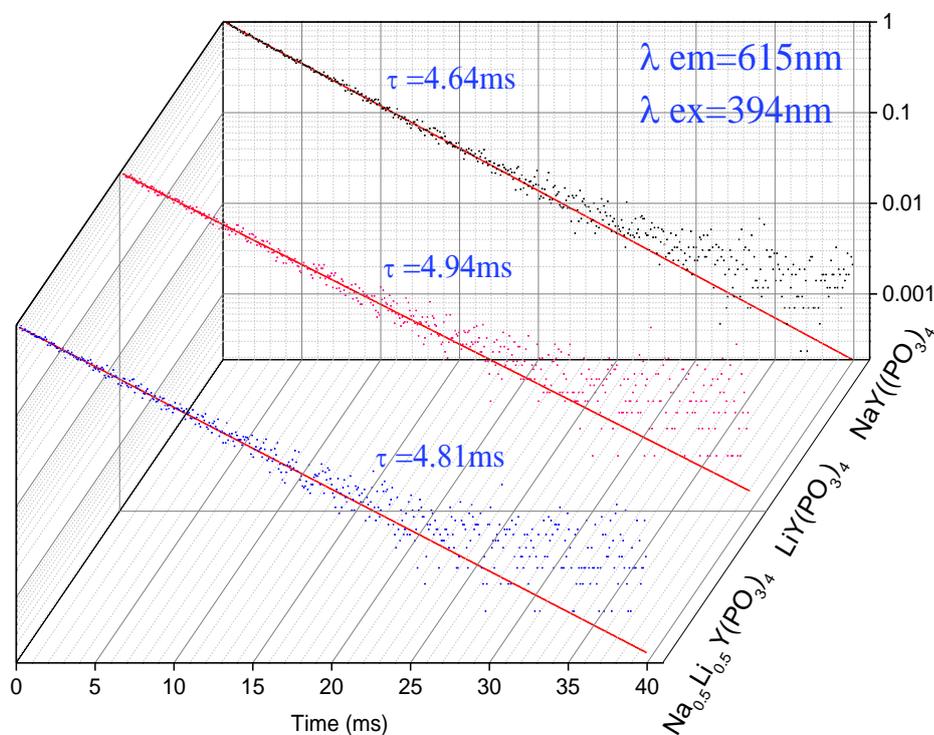


Figure 69 : Déclin de la fluorescence de l'ion Eu³⁺ dans les composés

Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄: 10% Eu³⁺ (λ_{em} = 615 nm, λ_{ex} = 394 nm).

III-4- Etude de l'environnement de l'ion Eu³⁺ : Calcul des paramètres de Judd-Ofelt

Les transitions électroniques pour les ions de terres rares font intervenir les électrons de la configuration 4fⁿ. La compréhension de leurs propriétés spectroscopiques dans les différents matériaux requiert donc une bonne connaissance des transitions électroniques possibles. Grâce à la théorie des groupes et aux règles de sélection, on peut déterminer si une transition entre deux niveaux d'énergie est permise ou non. Ces règles de sélection imposées par la symétrie du champ cristallin ne donnent cependant aucune information sur l'intensité des radiations observées. En 1962, Judd et Ofelt ont élaboré une théorie décrivant les intensités de ces transitions.

Les paramètres utilisés par Judd et Ofelt sont au nombre de 3 : Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 ; ils caractérisent les effets du champ cristallin. L'établissement des formules permettant leur calcul est décrit de façon détaillée dans les articles de base de Judd [17] et Ofelt [18].

Dans le cas de l'euporium trivalent, l'émission depuis le niveau singulet 5D_0 vers les multiplets 7F_j et notamment vers l'état fondamental 7F_0 et le triplet 7F_1 , donne un spectre dont l'analyse permet la déduction d'informations fiables concernant la structure et l'environnement local de cet ion incorporé dans une matrice donnée, ce qui lui confère le rôle privilégié de sonde structurale comme énoncé précédemment.

L'objectif de cette partie est d'adapter les calculs de Judd-Ofelt (**JO**) déjà utilisés pour les spectres d'absorption en utilisant les spectres d'émission. La maîtrise du calcul de Judd-Ofelt permet d'extraire les paramètres spectroscopiques, les forces d'oscillateurs des transitions radiatives, les rapports de branchements, les probabilités d'émission ainsi que les durées de vies radiatives des niveaux d'énergie.

La théorie développée par Judd et Ofelt [17, 18] permet d'obtenir des paramètres Ω_k (avec $k = 2, 4$ et 6) qui sont directement reliés à l'intensité des bandes d'absorption et d'émission. Ces paramètres permettent ainsi de prédire l'intensité des émissions d'un spectre et donnent des informations sur l'environnement local et sur la covalence de la liaison entre les ions actifs et les ligands qui forment le matériau.

Ω_2 et (R) révèlent des informations physiques similaires sur la nature de liaison entre l'ion Eu³⁺ et les anions environnants et expliquent les effets à courte distance dans la structure locale autour des ions Eu³⁺ [19].

Le paramètre Ω_2 est sensible à l'environnement de l'ion Eu³⁺, il renseigne sur la covalence de la liaison Eu-O et sur les changements structuraux dans son entourage immédiat (effet à courte distance). Ce paramètre est directement relié à l'intensité de la transition hypersensitive $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; une valeur élevée de Ω_2 indique une forte covalence des liaisons métal-ligand et une distorsion importante au niveau des sites de symétrie occupés par l'ion Eu³⁺. Les paramètres Ω_4 et Ω_6 sont quant à eux associés à la viscosité et à la rigidité du matériau hôte.

Généralités

Selon la théorie JO, la probabilité d'émission spontanée A de la transition $\Psi_J \rightarrow \Psi_{J'}$ est liée à sa force d'oscillateur dipolaire selon l'équation suivante :

$$A(\Psi_J, \Psi_{J'}) = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} D_{ED} + n^3 D_{MD} \right] \quad \text{Équation 2}$$

où h représente la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s ; $4,135 \times 10^{-15}$ eV.s, $4,1614 \times 10^{-10}$ esu), $2J + 1$ est la dégénérescence de l'état initial, ν est l'énergie de transition moyenne (en cm⁻¹), Ω_λ sont les paramètres Judd-Ofelt, et $|\langle \Psi_J || U^{(\lambda)} || \Psi_{J'} \rangle|^2$ représente le carré de l'élément de matrice réduit dont les valeurs sont indépendantes de l'environnement chimique de l'ion.

n est l'indice de réfraction du milieu, qui est égal à 1,63 dans notre cas [20]. Si l'on tient compte du fait que l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde, le calcul de la constante A est sujette à des variations. Cependant les différences d'indice de réfraction sont faibles sur tout le domaine de longueur d'onde considéré (590 – 800 nm).

Les probabilités de transition des terres rares sont composées principalement de la contribution dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2,4$) et, dans une moindre mesure, par la contribution dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ est interdite selon la

théorie JO, indépendamment du fait qu'elle puisse apparaître comme transition dipolaire électrique forcée avec cependant une très faible intensité. En outre, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est strictement interdite selon la théorie standard JO. Cependant cette transition peut présenter des intensités importantes du fait du J-mixing induisant le mélange entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1}5d$ de parités opposées [14,15]. Dans notre cas, ces deux transitions sont soit absentes soit de très faibles intensités ; par conséquent, elles ne seront pas prises en compte dans la détermination des probabilités de transition.

L'intensité de la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ est indépendante de l'environnement et peut être considéré en première approximation comme une constante servant de référence pour les calculs JO [3].

La force d'oscillateur de la transition dipolaire magnétique peut être estimée en se référant à la bibliographie existante [21-24] :

$$D_{MD} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2 = 0,96 \times 10^{-54} \text{ J} \cdot \text{m}^3 = 5,99 \times 10^{-36} \text{ eV} \cdot \text{m}^3$$

Selon le formalisme JO, la force d'oscillateur d'une transition dipolaire électrique forcée d'un niveau $\langle J |$ à un niveau $| J' \rangle$ peut être calculée à l'aide de la relation suivante :

$$D_{ED}(J, J') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi J' \rangle|^2 \quad \text{Équation 3}$$

où le carré des éléments de matrice réduits $|\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi J' \rangle|^2$ a des valeurs indépendantes de la matrice hôte [18,23,25,26]. Dans le cas des ions Eu^{3+} ces valeurs sont reportées pour les transitions d'émission dans le tableau 22.

Tableau 22 : Carré des éléments de matrice réduits de l'ion Eu^{3+} .

$^5D_0 \rightarrow$	$ \langle \Psi J U^{(2)} \Psi J' \rangle ^2$	$ \langle \Psi J U^{(4)} \Psi J' \rangle ^2$	$\Omega_{\lambda} \langle \Psi J U^{(6)} \Psi J' \rangle ^2$
7F_2	0,0032	0	0
7F_4	0	0,0023	0
7F_6	0	0	0,0002

Les paramètres d'intensité Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 peuvent être évalués à partir de l'équation suivante :

$$\Omega_\lambda = \frac{D_{MD} \nu_1^3}{e^2 \nu_\lambda^3} \frac{9n^3}{n(n^2+2)^2 |\langle \Psi_{J'} | U^{(\lambda)} | \Psi_J \rangle|^2} \frac{f_{I_\lambda}(\nu_\lambda)}{f_{I_1}(\nu_1)} \quad \text{Équation 4}$$

Les probabilités d'émission spontanée $A(\Psi_J, \Psi_{J'})$ des différentes transitions sont liées à la durée de vie radiative τ_r de l'état excité J' par :

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(\Psi_J, \Psi_{J'})} \quad \text{Équation 5}$$

La variation des intensités des pics des différentes transitions d'émission peut être expliquée par les règles de sélection qui sont aussi à l'origine des différences entre les valeurs des rapports de branchement.

Le rapport de branchement évalue le pourcentage des émissions pour une transition donnée d'un état excité vers le niveau fondamental à l'égard de toutes les autres transitions de cet état. Le rapport de branchement de fluorescence $\beta(J \rightarrow J')$ est déterminé à partir de la durée de vie radiative par l'expression suivante :

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(\Psi_J, \Psi_{J'})}{\sum A(\Psi_J, \Psi_{J'})} = A(\Psi_J, \Psi_{J'}) \tau_r \quad \text{Équation 6}$$

Avec :

$$A(\Psi_0, \Psi'_1) = \frac{64\pi^4 \nu_1^3 n^3 D_{MD}}{3h(2J+1)} \quad \text{Équation 7}$$

$$A(\Psi_0, \Psi'_J) = A_{J1} A(\Psi_0, \Psi_1) \quad \text{Équation 8}$$

où A_{J1} est le rapport des intensités intégrées des transitions $\int \frac{5D_0 \rightarrow 7F_J}{5D_0 \rightarrow 7F_1}$ ($J = 1, 2, 3$ et

4). Le facteur $(2J+1)$ qui apparaît au dénominateur est la dégénérescence du multiplet émetteur, 1 dans notre cas, puisque les transitions d'émission se produisent à partir du niveau ⁵D₀ pour lequel $J = 0$.

Le paramètre d'intensité de Ω_2 décrit l'hypersensibilité de la transition ⁵D₀ → ⁷F₂ car elle est directement affectée par la symétrie des environnements locaux autour du site Eu³⁺

[23]. Plusieurs travaux [19, 27-29] ont utilisé Ω_2 pour évaluer l'importance de la covalence entre Eu³⁺ et les ligands environnants : plus Ω_2 est grand, plus la liaison Eu-O présente un caractère covalent élevé et plus la symétrie du site ponctuel occupé par la terre rare est faible [26].

D'autre part, comme nous l'avons rappelé, Ω_4 est lié à la rigidité et à la stabilité de la matrice dans laquelle sont situés les ions de terres rares [21, 22, 25, 30]. Le paramètre Ω_6 est lié à la viscosité et la rigidité du réseau hôte.

Les intensités d'émission intégrées et les rapports d'intensité ont été calculés et sont reportées dans le tableau 23.

Tableau 23 : Intensités intégrées d'émission et rapports d'intensité dans les composés

Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄: 10% Eu³⁺.

Transition	Energie (cm ⁻¹)	Intensité intégrée (u.a)	Rapport d'intensité
⁵D₀→⁷F₁ (I1)			
NaY(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	16879,35	2,39	
LiY(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	16920,47	2,64	
Na _{0,5} Li _{0,5} Y(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	16949,15	4,48	
⁵D₀→⁷F₂ (I2)			
NaY(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	16284,52	2,63	I2/I1 =1,1
LiY(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	16313,21	2,3	I2/I1=0,9
Na _{0,5} Li _{0,5} Y(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	16286,64	3,55	I2/I1=0,8
⁵D₀→⁷F₄ (I4)			
NaY(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	14409,22	3,23	I4/I1=1,4
LiY(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	14388,49	3,52	I4/I1 =1,3
Na _{0,5} Li _{0,5} Y(PO ₃) ₄ :10% Eu ³⁺	14409,22	5,21	I4/I1 =1,2

Les valeurs de Ω_2 et Ω_4 calculées pour les trois échantillons sont regroupées dans le tableau 24.

Tableau 24: Valeurs calculées pour les paramètres de Judd-Ofelt à partir des spectres d'émission pour Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ (avec x = 0 ; 0,5 et 1).

Echantillon	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)
NaY(PO ₃) ₄ :10%Eu ³⁺	1,101	2,71
LiY(PO ₃) ₄ :10%Eu ³⁺	0,91	2,86
Li _{0,5} Na _{0,5} Y(PO ₃) ₄ :10%Eu ³⁺	0,86	2,527

Nous remarquons que la valeur de Ω_2 passe de 1,101 pour NaY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ à 0,91 pour LiY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺. Cette constatation indique que les sites cristallographiques occupés par les ions Eu³⁺ dans la matrice LiY(PO₃)₄: 10% Eu³⁺ ont une symétrie plus élevée que dans la matrice NaY(PO₃)₄: 10% Eu³⁺. Ceci est concordant avec les valeurs de R reportées dans le tableau 23, ainsi qu'avec les données cristallographiques reportées au chapitre I. D'autre part la diminution de ce paramètre indique une diminution du degré de covalence entre l'ion actif et les ligands. Le paramètre Ω_4 n'est pas directement lié à la symétrie de l'ion Eu³⁺ mais plus à la densité électronique sur les ligands environnants [30].

La faible valeur de Ω_2 déterminée indique une symétrie relativement élevée du site occupé par l'ion Eu³⁺, et une liaison ionique à caractère covalent marqué, ce qui est confirmé par les valeurs du rapport d'intensité de luminescence déterminées précédemment [31].

Pour comparaison, nous reportons dans le tableau 25 les valeurs référencées pour d'autres matrices.

Tableau 25 : Paramètres d'intensité J-O (Ω_2) et (Ω_4) de Eu³⁺ dans diverses matrices hôtes.

	Ω_2	Ω_4	Réf
Polyphosphates LiLa _(1-x) Eu _x (PO ₃) ₄	1,3	2,8	[31]
Polyphosphates KLa _(1-x) Eu _x (PO ₃) ₄	1,99	3,44	[16]
Orthophosphate GdPO ₄ :5%Eu ³⁺	1,76	6,64	[32]

Nous voyons que nos matériaux présentent des valeurs plus faibles de Ω_2 et Ω_4 comparativement à ces matériaux.

La durée de vie radiative des transitions d'émission et les rapports de branchement calculés sont reportés dans le tableau 26.

Tableau 26 : Rapport de branchement et durée de vie radiative calculés pour Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ (avec x = 0 ; 0,5 et 1).

	β (0→1)	β (0→2)	β (0→3)	β (0→4)	τ_r (ms) (Équation 1)
NaY(PO ₃) ₄ : 10 %Eu ³⁺	0,29	0,32	0,005	0,39	6,5
LiY(PO ₃) ₄ : 10%Eu ³⁺	0,31	0,28	0,007	0,41	6,84
Li _{0,5} Na _{0,5} Y(PO ₃) ₄ :10%Eu ³⁺	0,31	0,26	0,05	0,38	7,1

Dans le cas des composés NaY(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺ et LiY(PO₃)₄: 10% Eu³⁺, les durées de vie radiative sont du même ordre de grandeur, respectivement 6,5 et 6,84 ms. Par contre, la durée de vie radiative du composé mixte est légèrement plus importante que celles calculées pour les phases au lithium et au sodium. Ceci est dû au fait que ce composé est biphasé et que le calcul basé sur les aires des transitions d'émission surestime la valeur de la durée de vie radiative (voir le tableau 21 où la durée de vie du niveau ⁵D₀ dans Li_{0,5}Na_{0,5}Y(PO₃)₄: 10% Eu³⁺ est quasiment égale à la moyenne de celles mesurées expérimentalement pour NaY(PO₃)₄: 10 % Eu³⁺ et LiY(PO₃)₄: 10% Eu³⁺).

Le calcul des rapports de branchement des trois composés a montré que la transition ⁵D₀ → ⁷F₄ domine dans les spectres d'émission dans tous les cas, avec des valeurs de 0,39 ; 0,41 ; 0,38 pour NaY(PO₃)₄: 10% Eu³⁺, LiY(PO₃)₄: 10% Eu³⁺ et Li_{0,5}Na_{0,5}Y(PO₃)₄: 10% Eu³⁺, respectivement. Ces résultats sont en accord avec les mesures que nous avons reportées dans le tableau 5. La transition ⁵D₀ → ⁷F₄ présente une singularité car son intensité dépend fortement de l'environnement local, notamment dans les phosphates et les oxydes de structure grenat [33]. Une augmentation de l'électronégativité moyenne de l'ion Eu³⁺ dans son environnement cristallographique produit un accroissement de l'intensité d'émission de la transition ⁵D₀ → ⁷F₄. En d'autres termes, quand cette transition d'émission est importante, l'environnement autour de l'ion Eu³⁺ n'est pas très polarisé, donc plus symétrique, en accord avec ce que nous avons discuté dans ce qui précède.

IV- Etude de la luminescence de l'ion Eu³⁺ incorporé dans les matrices Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,25 ; 0,75 ; 1) dopées 1%, 5%, 10%, 20% et 50% Eu³⁺ et dans les matériaux concentrés MEu(PO₃)₄ (M = Li, Na, K)

Comme nous l'avons suggéré dans le paragraphe précédent, nous avons tout d'abord enregistré les spectres d'émission à température ambiante pour les matrices dopées Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,25 ; 0,75 ; 1 et y = 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5) sous excitation dans le niveau le plus absorbant ⁵L₆ (λ_{exc} = 394 nm).

IV-1- Emission de la fluorescence de Li(Y,Eu)(PO₃)₄

La figure 70 représente les spectres d'émission de LiY(PO₃)₄ : Eu³⁺. Ces spectres sont globalement identiques à celui de LiY(PO₃)₄ : 10% Eu³⁺ reporté sur la Figure 67.

Ces spectres d'émission sont constitués des pics attribués aux transitions 4f → 4f internes de l'ion Eu³⁺. Les différentes transitions sont observées dans les domaines 587-600 nm, 600-625 nm et 682-700 nm, correspondant respectivement aux transitions ⁵D₀ → ⁷F₁, ⁵D₀ → ⁷F₂ et ⁵D₀ → ⁷F₄ de l'ion Eu³⁺. La transition ⁵D₀ → ⁷F₃ apparaît autour de 650 nm avec, comme signalé plus haut, une faible intensité.

Ces spectres sont caractéristiques de l'émission de l'ion Eu³⁺ et les pics enregistrés sont en accord avec ce qui a été décrit précédemment (dominance de l'émission jaune-orangé correspondant à la transition ⁵D₀ → ⁷F₂) [32].

Nous remarquons cependant que pour l'échantillon LiY(PO₃)₄ : 1 % Eu³⁺, la transition ⁵D₀ → ⁷F₁ fait apparaître 4 composantes Stark contrairement à ce qui est observé pour les autres concentrations, en plus de l'apparition de la transition ⁵D₀ → ⁷F₀ avec une très faible intensité. Cette observation semble indiquer que cet échantillon n'est pas pur, ou mal cristallisé. Nous le considérerons toutefois pour l'analyse de l'évolution de l'intensité d'émission en fonction de la concentration.

Nous reportons dans le tableau 27 les positions des transitions ⁵D₀ → ⁷F₁, ⁵D₀ → ⁷F₂ et ⁵D₀ → ⁷F₄ enregistrées à 300 K sous excitation à 394 nm, pour les phases LiY(PO₃)₄ : Eu³⁺.

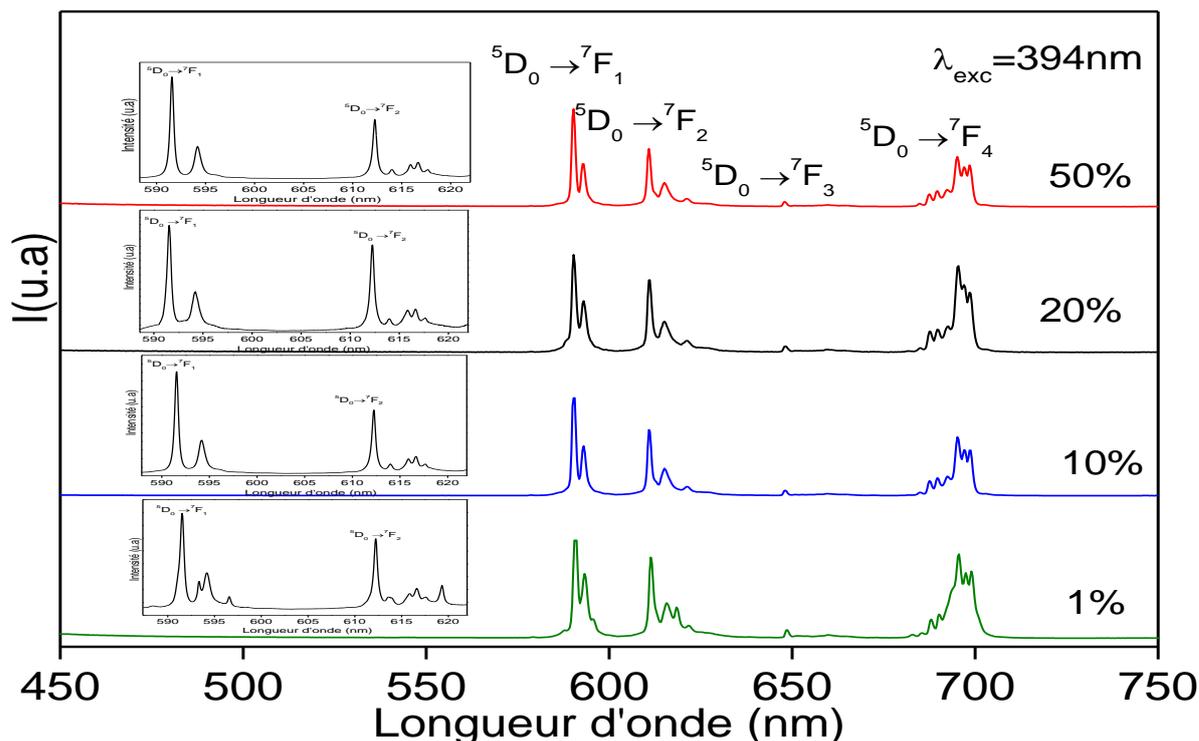


Figure 70 : Spectres d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$ élaborée par voie solide.

La figure 71 représente l'évolution de l'intensité d'émission de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} .

On observe que l'intensité d'émission de cette transition dans $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4$ augmente avec l'augmentation de la teneur en ions Eu^{3+} de $x = 1\%$ à 10% . Lorsque le taux de dopage en ions Eu^{3+} est supérieur à 10% , l'intensité de la luminescence diminue en raison de ce qu'on appelle « concentration quenching » ou extinction par concentration. Une telle extinction de la luminescence résulte d'un transfert d'énergie non radiatif entre les ions Eu^{3+} , par des interactions d'échange (rarement) ou des interactions dipolaires ou multipolaires électriques (plus fréquemment).

Tableau 27 : Position des transitions d'émission ⁵D₀→⁷F_J (J=1, 2, 4) pour les matrices LiY(PO₃)₄ : Eu³⁺ (T = 300 K).

Transitions	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄
LiY(PO ₃) ₄ : 1% Eu ³⁺	588,43	591,5	612,29	684,94
		593,45	613,57	687,53
		594,19	615,85	698,70
		596,61	616,59	692,46
			617,6	695,1
			619,35	697
				698,5
				702,78
LiY(PO ₃) ₄ : 10% Eu ³⁺		591,62	612,29	684,94
		594,2	614	687,53
			615,87	698,70
			616,63	692,46
			617,63	695,23
				697
				698,7
				703,1
LiY(PO ₃) ₄ : 20% Eu ³⁺		591,55	612,23	681,77
		594,2	614,05	685,03
			615,87	687,62
			616,63	689,68
			617,63	692,62
				695,35
				697
				698,54
LiY(PO ₃) ₄ : 50% Eu ³⁺		591,55	612,29	684,79
		594,19	613,98	687,41
			615,93	689,68
			616,7	692,26
			617,7	695,18
				696,80
				698,77

L'extinction de la luminescence est causée par le transfert d'énergie entre les mêmes ions de terres rares. La distance critique de transfert (R_c) peut être estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4X_c \Pi N} \right]^{1/3} \quad \text{Équation 9}$$

où V est le volume de la maille, X_c est la concentration critique en ions Eu³⁺ et N est le nombre de sites cristallographiques disponibles occupés par les ions activateurs (Eu³⁺) dans la maille élémentaire. Avec 10% en ions Eu³⁺, valeur à partir de laquelle l'extinction se produit, on arrive à une valeur de R_c de 11,82 Å.

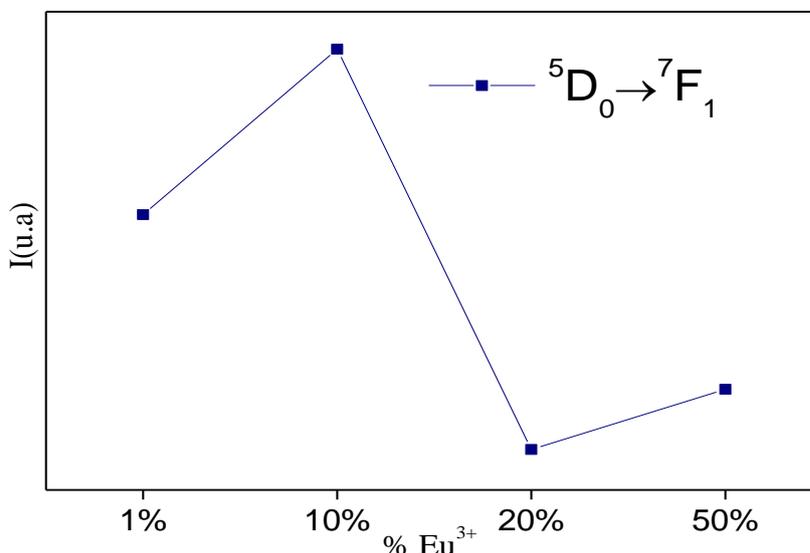


Figure 71 : Variation de l'intensité d'émission de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ en fonction de la concentration en ions Eu³⁺ dans LiY(PO₃)₄:Eu³⁺.

IV-2- Emission de la fluorescence de Li_{0.75}Na_{0.25}Y_{1-y}Eu_y(PO₃)₄

Comme nous l'avons indiqué dans la première partie de ce chapitre, la phase Li_{0.5}Na_{0.5}Y(PO₃)₄:10 % Eu³⁺ présente des spectres d'émission caractéristiques d'un mélange de phases entre LiY(PO₃)₄:10 % Eu³⁺ et NaY(PO₃)₄:10 % Eu³⁺. Pour essayer de voir l'effet de l'ion alcalin Li⁺ ou Na⁺, nous avons étudié les propriétés optiques des phases obtenues en substituant progressivement les ions Li⁺ par les ions Na⁺ et vice versa.

Les spectres d'émission de la fluorescence de l'ion Eu³⁺, enregistrés à 300 K sous excitation à 394 nm, pour les phases dopées Li_{0.75}Na_{0.25}Y(PO₃)₄: y % Eu³⁺ (5; 10 ; 20 ; 50%) élaborées par voie solide, sont présentés sur la Figure 72.

Nous remarquons que ces spectres ont des allures comparables à ceux qui ont déjà été présentés et discutés. Nous notons cependant l'apparition de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ avec une très faible intensité et une transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ qui éclate en 3 composantes Stark.

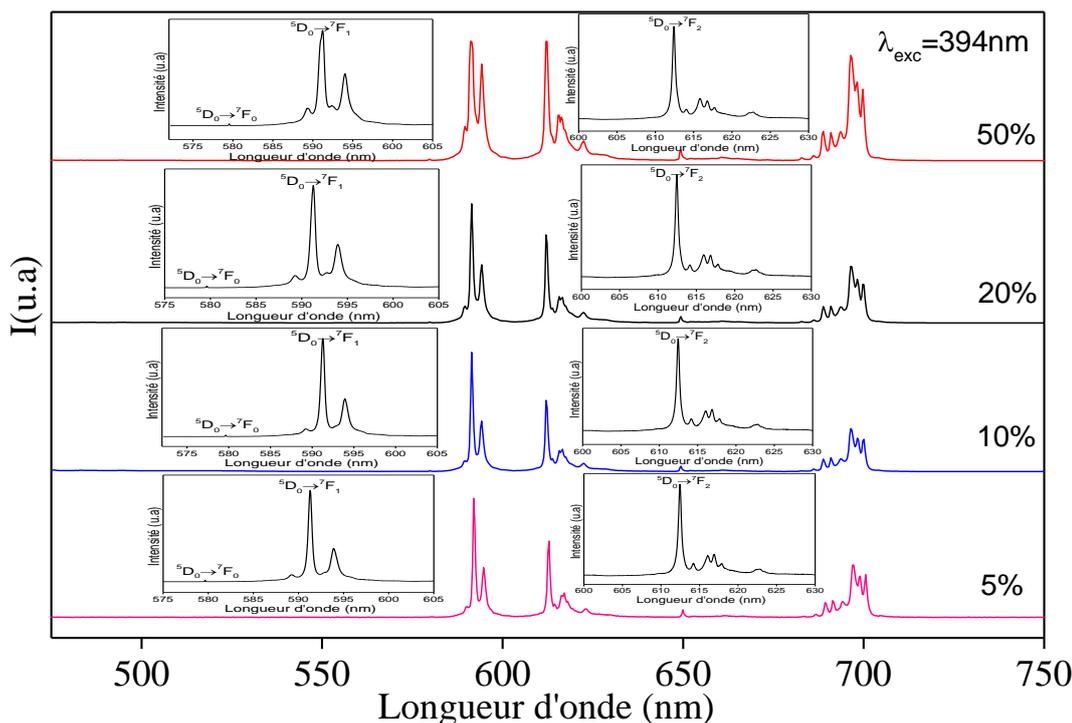


Figure 72 : Spectres d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ élaborée par voie solide.

Nous reportons dans le tableau 28 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 394 nm, pour les phases $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Y}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$. Seules les fluorescences ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0 - 4$) de l'ion Eu^{3+} sont observées dans le domaine spectral 550-720 nm. Nous constatons aussi que les profils spectraux n'évoluent pas avec le taux de dopage.

Les spectres d'émission haute résolution enregistrés dans les domaines ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sont reportés en insert sur la figure 72.

Pour les phases $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Y}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$, l'intensité d'émission de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est supérieure à celle de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, indiquant que l'ion Eu^{3+} est incorporé dans un site de basse symétrie. D'autre part, les phases dopées à 20% et 50% en ions Eu^{3+} présentent les intensités d'émission les plus importantes comme le montre la figure 73. Elles restent néanmoins plus faibles que celles enregistrée pour $\text{LiY}(\text{PO}_3)_4 : 10\% \text{Eu}^{3+}$.

Tableau 28 : Position des transitions d'émission ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 0 –4) pour les matrices

Li_{0.75}Na_{0.25}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺ (T=300 K).

Transitions	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄
Li _{0.75} Na _{0.25} Y(PO ₃) ₄ :5%	580,51	590	612,55	683,35
		592	614,21	686,86
		594,85	616	689,46
		616,84	691,46	
		617,88	694,17	
		622,86	697,17	
		698,97		
		700,67		
Li _{0.75} Na _{0.25} Y(PO ₃) ₄ :10%	579,54	589,43	612,43	682,71
		591,51	614	686,19
		594,19	616,15	688,77
		616,92	691	
		617,8	693,7	
		622,8	696,44	
		698,22		
		700		
Li _{0.75} Na _{0.25} Y(PO ₃) ₄ :20%	579,63	589,26	612,43	682,85
		591,28	614,23	686
		592,67	616	688,8
		593,95	616,92	691
		617,68	693,75	
		622,54	696,56	
		698,27		
		699,9		
Li _{0.75} Na _{0.25} Y(PO ₃) ₄ :50%	579,61	589,55	612,17	682,87
		591,49	613,88	686
		592,58	615,67	688,68
		594,37	616,52	690,94
		617,46	693,6	
		622,72	696,5	
		698,2		
		699,89		

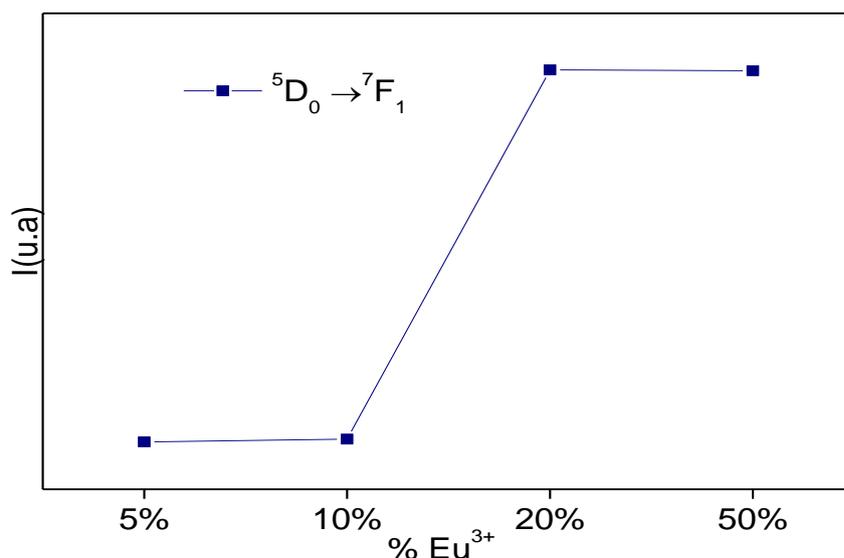


Figure 73 : Variation de l'intensité d'émission de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} dans $Li_{0.75}Na_{0.25}Y(PO_3)_4 : Eu^{3+}$.

IV-3- Emission de la fluorescence de $Li_{0.25}Na_{0.75}Y_{(1-y)}Eu_y(PO_3)_4$

Pour les mêmes raisons que précédemment, nous avons analysé les spectres d'émission des phases $Li_{0.25}Na_{0.75}Y(PO_3)_4 : Eu^{3+}$, plus riches cette fois-ci en sodium. Les spectres enregistrés pour les phases dopées $Li_{0.25}Na_{0.75}Y_{(1-y)}Eu_y(PO_3)_4$ ($y = 5; 10; 20; 50\%$) sous la même excitation à 394 nm sont reportés sur la figure 74.

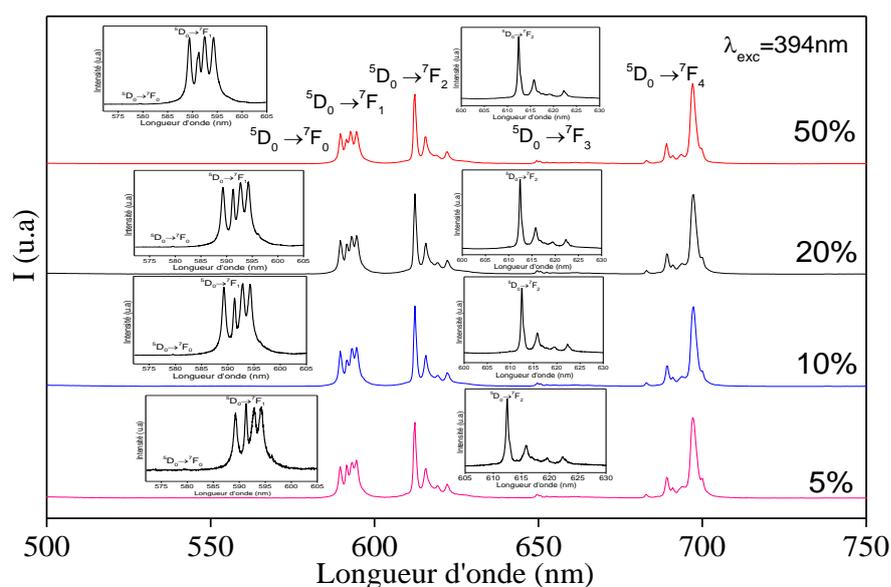


Figure 74 : Spectres d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $Li_{0.25}Na_{0.75}Y(PO_3)_4$ élaborée par voie solide.

Ces spectres sont caractéristiques de l'émission de l'ion Eu³⁺. Les pics enregistrés sont en accord avec ce qui a été décrit précédemment (dominance de l'émission rouge relative à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

L'allure générale de ces spectres d'émission est en accord avec les spectres d'émission présentés auparavant pour les phosphates Li_{0.75}Na_{0.25}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺ et LiY(PO₃)₄ : Eu³⁺, avec cependant une différence au niveau de dénombrement des pics.

Comparativement aux spectres d'émission haute résolution relatifs aux matrices Li_{0.75}Na_{0.25}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺ et LiY(PO₃)₄ : Eu³⁺, on observe clairement, la présence de 4 raies pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et 5 raies pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. La transition DM ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) ne devrait présenter que 3 composantes Stark en cas de site unique de basse symétrie. Cette observation confirme que nous passons dans un domaine biphasé lorsque le rapport Na/Li augmente, comme ce que nous avons suggéré pour Li_{0.5}Na_{0.5}Y(PO₃)₄ : Eu³⁺.

IV-4- Emission de la fluorescence de NaY_(1-y)Eu_y(PO₃)₄

La figure 75 représente les spectres d'émission enregistrés pour NaY_(1-y)Eu_y(PO₃)₄ : y Eu³⁺ (y = 5 ; 10 ; 20 ; 50%) à 300 K sous excitation à 394 nm. Nous voyons que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ présente 3 composantes Stark et que le rapport d'asymétrie est supérieur à 1 comme mesuré précédemment (tableau 20, Figure 68) indiquant que le site de la terre rare est faiblement symétrique, ce qui est en accord avec les données structurales. On remarque de plus que l'augmentation de la concentration en ion Eu³⁺ (50 %) induit l'apparition de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ vers 582 nm. C'est pour cela que, dans la suite, nous nous sommes intéressés aux phases concentrées en ions Eu³⁺.

L'évolution de l'intensité d'émission de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en fonction de la concentration en ions actifs est reportée sur la figure 76. Nous observons que l'intensité atteint un maximum pour une concentration de 10 % en ions Eu³⁺ puis diminue progressivement en fonction de l'augmentation de la teneur en ions luminescents à cause du phénomène d'extinction par concentration déjà évoqué pour les phases au lithium.

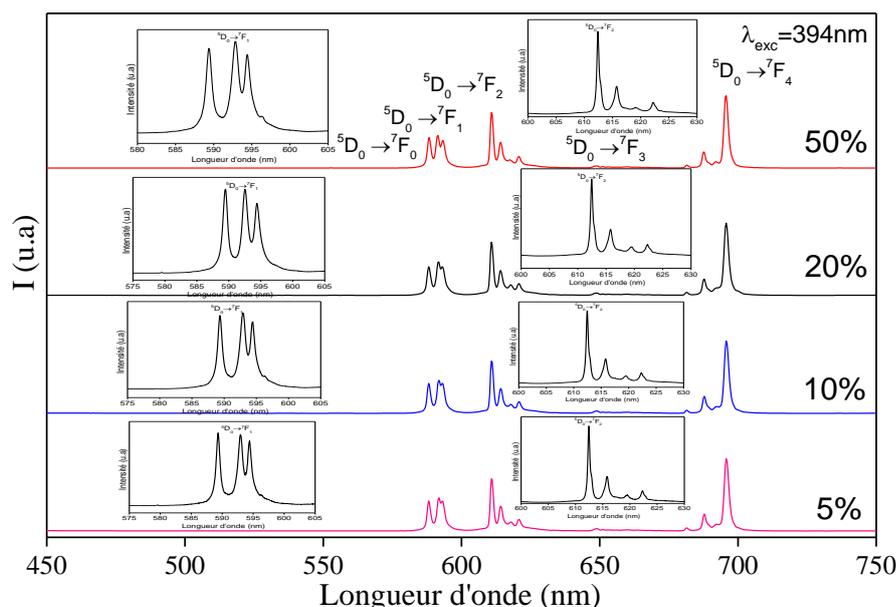


Figure 75 : Spectres d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4$ élaborée par voie solide.

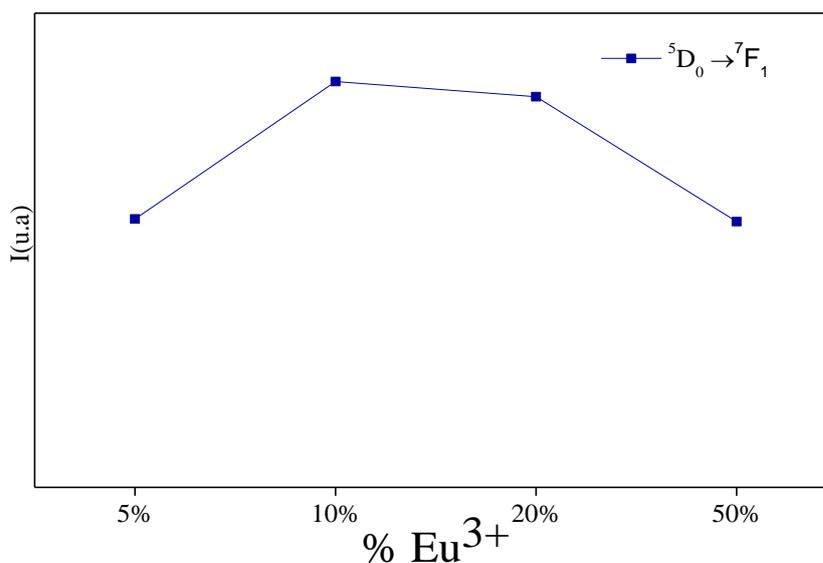


Figure 76 : Variation de l'intensité d'émission de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} dans $\text{NaY}(\text{PO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$.

IV-5- Etude des matrices concentrées $\text{MEu}(\text{PO}_3)_4$: $M = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}$

Zhu *et al* [34] ont été les premiers à étudier des matrices concentrées à base d'euporium comme $\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$ (Type I) et $\text{NaEu}(\text{PO}_3)_4$ (Type II). Les transitions d'émission de l'ion Eu^{3+} ont été observées par ces auteurs à 582 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 590-595 nm ($^5D_0 \rightarrow$

⁷F₁), 610-630 nm (⁵D₀ → ⁷F₂), 650 nm (⁵D₀ → ⁷F₃), 685-710 nm (⁵D₀ → ⁷F₄). Pour ces deux phases, la transition ⁵D₀ → ⁷F₀ est observée avec cependant une faible intensité et 2 et 5 composantes Stark sont enregistrées pour la transition ⁵D₀ → ⁷F₁ respectivement pour LiEu(PO₃)₄ et NaEu(PO₃)₄. Si pour la phase au lithium, ce résultat est cohérent avec ce que nous avons observé, pour la phase au sodium, ce nombre est supérieur à ce qui peut être attendu pour un site unique dans une symétrie très basse. Nous avons donc refait ces mesures sur les échantillons que nous avons préparés.

Les spectres d'émission enregistrés à température ambiante pour les composés concentrés MEu(PO₃)₄ (M = Li, K, Na), sous une excitation à 394 nm, traduisent toutes les retombées radiatives provenant du niveau émetteur ⁵D₀ vers les multiplets ⁷F_J (J = 0-4) de l'état fondamental de l'ion Eu³⁺. Les enregistrements obtenus sont présentés sur la Figure 77.

Nous voyons que pour LiEu(PO₃)₄ nous enregistrons bien 2 composantes pour la transition ⁵D₀ → ⁷F₁ alors que pour NaEu(PO₃)₄ et KEu(PO₃)₄ nous en dénombrons 3. D'autre part, on remarque que le rapport d'asymétrie R (Int⁵D₀→⁷F₂/Int⁵D₀→⁷F₁) augmente dans la séquence Li < Na < K, indiquant que la symétrie de site diminue avec l'accroissement du rayon ionique de l'alcalin.

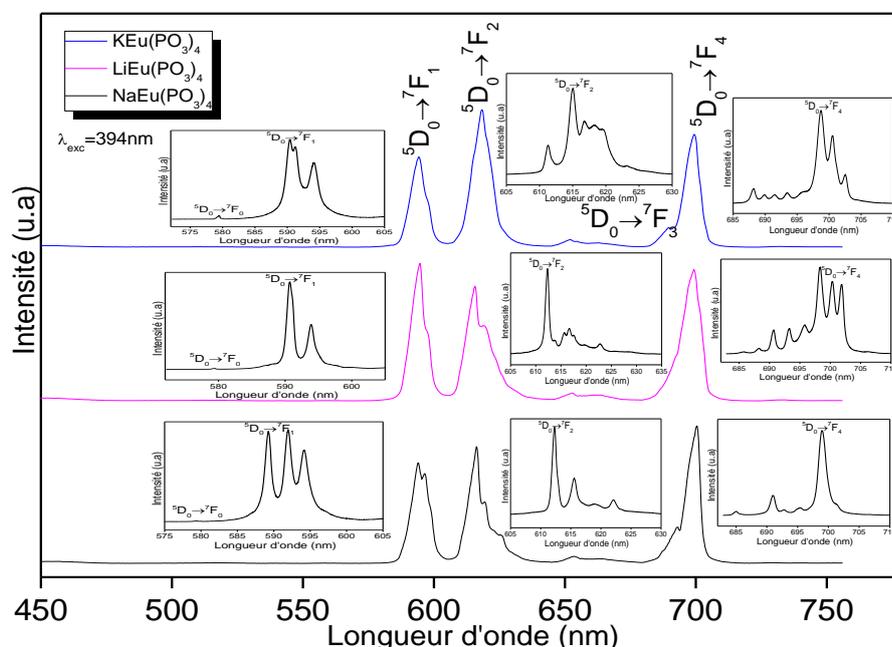


Figure 77 : Spectres d'émission ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 0-4) de l'ion Eu³⁺ dans les matrices MEu(PO₃)₄ (M = Li, Na, K) élaborées par voie solide à 400°C.

IV-6- Emission de la fluorescence dans Li_xNa_(1-x)Gd(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ (x = 0 ; 1 ; 0,5)

Nous avons vu dans ce qui précède l'effet de l'ion alcalin sur les propriétés d'émission de nos polyphosphates. Nous nous sommes aussi intéressés à l'effet induit par le cation trivalent en substituant l'ion Y³⁺ par l'ion Gd³⁺.

L'étude de la fluorescence émise par l'ion Eu³⁺ dans les matrices LiGd_{1-x}Eu_x(PO₃)₄ (monoclinique type I) et NaGd_{1-x}Eu_x(PO₃)₄ (monoclinique type II) a été étudiée par B. Han *et al.* [35] et J. Zhong *et al.* [36].

Les spectres d'émission enregistrés pour les phosphates Li_xNa_{1-x}Gd(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ après excitation à 394 nm (Figure 78) présentent une transition ⁵D₀ → ⁷F₁ (590 nm) d'intensité plus élevée que la transition ⁵D₀ → ⁷F₂.

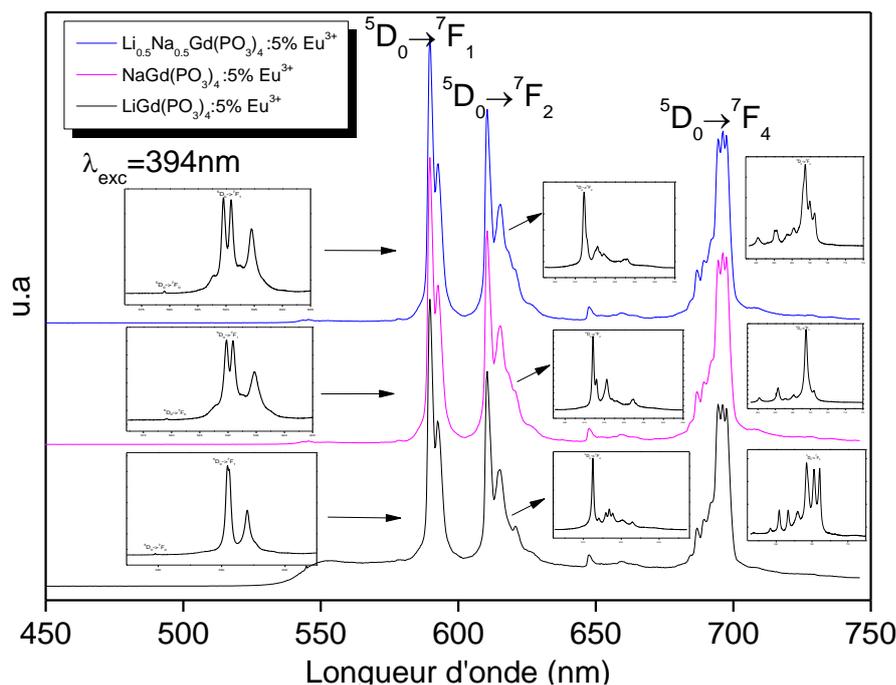


Figure 78 : Spectres de photoluminescence de Li_xNa_(1-x)Gd(PO₃)₄ dopés à 5%Eu³⁺ (x = 0 ; 1 ; 0,5) synthétisés à T = 400°C.

Ceci est conforme à ce qui a déjà été reporté par Z. Mu *et al* pour LiGd(PO₃)₄ : Eu³⁺ [37]. Comparativement à ce qui a été reporté, on observe une transition ⁵D₀ → ⁷F₄ avec une intensité très élevée. Comme nous l'avons souligné plus haut, cette transition a une intensité qui est fortement tributaire de la méthode et les conditions de synthèse, notamment pour les

phosphates [33]. D'autre part, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ éclate en 2 composantes dans LiGd(PO₃)₄: Eu³⁺ alors qu'elle comporte 3 composantes pour NaGd(PO₃)₄: Eu³⁺. Le composé mixte Li_{0,5}Na_{0,5}Gd(PO₃)₄: Eu³⁺ présente un spectre qui est la superposition de ceux des deux autres phases. Ces résultats sont assez similaires à ce que nous avons reporté pour Li_xNa_(1-x)Y(PO₃)₄: Eu³⁺ (x = 0 ; 0,5 ; 1) indiquant que la substitution de Y³⁺ par Gd³⁺ de rayon ionique plus gros induit très peu de changements sur les considérations structurales et optiques.

V- Etude de la luminescence de l'ion Eu³⁺ incorporé dans les matrices MLa(PO₃)₄: Eu³⁺, Na_xK_(1-x)La(PO₃)₄:Eu³⁺ et Li_xNa_(1-x)La(PO₃)₄:Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1; 0,2; 0,8; 0,9 et 1)

Pour aller plus loin dans nos analyses spectroscopiques de ces familles de polyphosphates, nous avons étudié les composés à base de lanthane MLa(PO₃)₄ (M = Li, Na, K) dopés à l'euporium Eu³⁺ en ajoutant un paramètre supplémentaire qui est la température de synthèse.

V-1- Etude de la luminescence de l'ion Eu³⁺ incorporé dans les matrices MLa(PO₃)₄

Les spectres d'émission ont été enregistrés à température ambiante (300 K) dans le domaine 450-750 nm après une excitation à 394 nm.

V-1-1- Effet de la température sur la photoluminescence des phases MLa(PO₃)₄ (M = Li, Na et K)

Comme le montre la figure 79, l'allure générale de ces spectres d'émission est assez similaire à celle observée pour les phosphates à l'yttrium. On remarque cependant que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ présente plus de 3 composantes Stark, nombre maximal permis pour un site Eu³⁺ de basse symétrie. Cette basse symétrie est d'autre part confirmée par l'observation de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ vers 579 nm. Le fait d'enregistrer plus de 3 composantes Stark pour $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ semble indiquer que ces phases sont biphasées ou alors mal cristallisées à ces températures de synthèse. Nous avons donc augmenté la température de synthèse.

Les figures 80, 81 et 82 représentent les spectres d'émission de NaLa_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄, KLa_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄ et LiLa_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄ élaborés par voie solide à T = 600°C, 700°C et 700°C respectivement. Ces spectres ont été enregistrés à 300 K sous excitation à 394 nm.

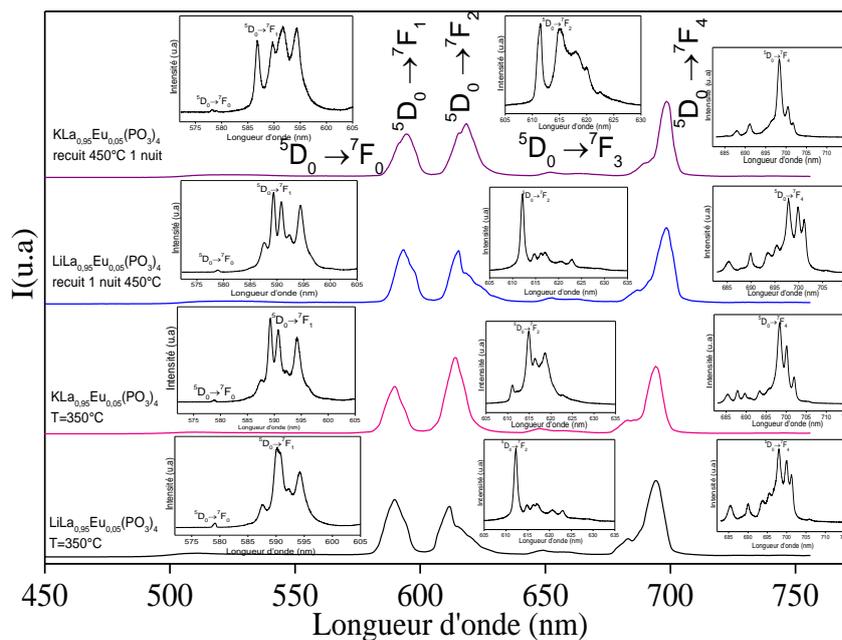


Figure 79 : Spectres d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} (5%) dans la matrice $\text{MLa}(\text{PO}_3)_4$ ($M = \text{Li}, \text{K}$) élaborée par voie solide à différentes températures ($T = 350^\circ\text{C}$; $T = 450^\circ\text{C}$).

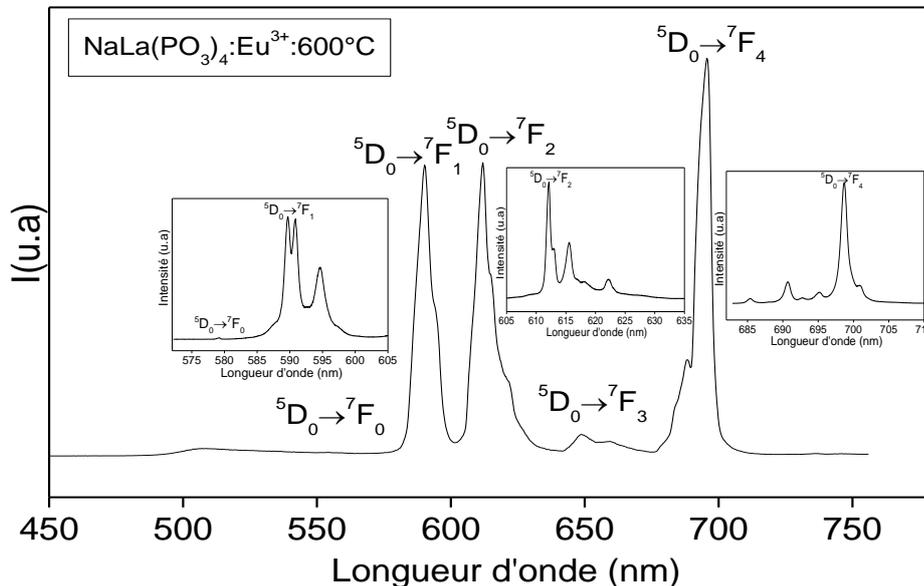


Figure 80 : Spectre d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $\text{NaLa}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_3)_4$ élaborée par voie solide à 600°C .

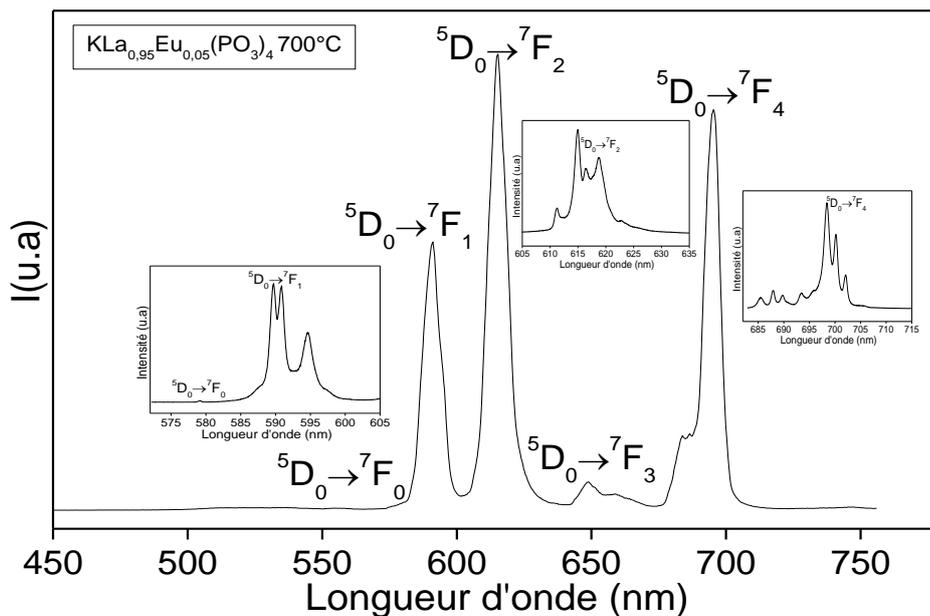


Figure 81 : Spectre d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $\text{KLa}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{PO}_3)_4$ élaborée par voie solide à $T = 700^\circ\text{C}$.

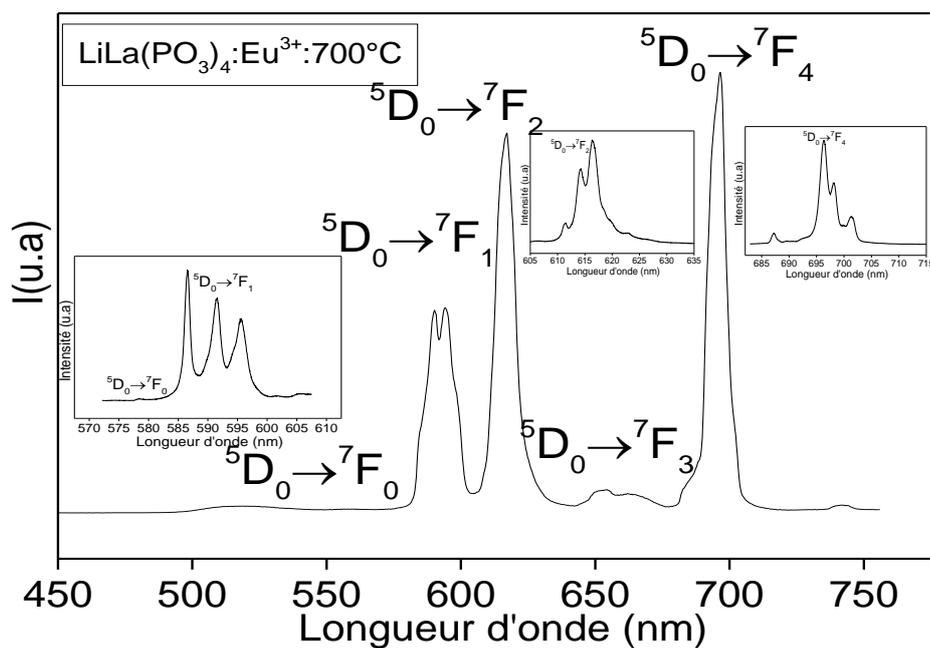


Figure 82 : Spectre d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $\text{LiLa}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{PO}_3)_4$ élaborée par voie solide à $T = 700^\circ\text{C}$.

L'analyse de l'allure de ces spectres amène quelques remarques. Nous observons que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ne comporte que 3 composantes Stark, indiquant qu'un traitement thermique à plus haute température améliore la cristallisation. D'autre part, l'éclatement de cette transition est différent selon la nature de l'alcalin. La valeur de cet éclatement est une bonne indication de la force du champ cristallin [38]. Nous avons reporté dans le tableau 29 les éclatements et les barycentres calculés pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l'ion Eu³⁺ dans les trois composés ainsi que la position de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

Tableau 29 : Eclatement du multiplet 7F_1 et barycentre des composantes Stark de l'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l'ion Eu³⁺ dans $MLa_{0,95}Eu_{0,05}(PO_3)_4$ (M = K, Na, Li) à 300 K.

Composé 5% Eu ³⁺	Transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ nm (cm ⁻¹)	Transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ nm (cm ⁻¹)	Eclatement (cm ⁻¹)	Barycentre cm ⁻¹ (nm)
KLa(PO ₃) ₄	580,0 (17241,4)	589,71 (16957,5) 590,87 (16924,2) 594,62 (16817,5)	140	16899,7 (591,73)
NaLa(PO ₃) ₄	578,91 (17273,8)	589,61 (16960,4) 590,77 (16927,1) 594,64 (16816,9)	143,5	16901,5 (591,66)
LiLa(PO ₃) ₄	578,16 (17296,3)	586,53 (17049,4) 591,54 (16905,0) 595,62 (16789,2)	260,2	16914,5 (591,21)

Nous remarquons ainsi que l'éclatement du multiplet 7F_1 augmente et que la position du niveau 5D_0 et le barycentre des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sont décalés du côté des grandes énergies quand la taille de l'alcalin diminue suivant la séquence Li < Na < K. En d'autres termes, le composé au lithium a un caractère plus ionique que le composé au potassium qui a un caractère plus covalent. Une augmentation de l'éclatement est une indication que le champ cristallin subi par l'ion Eu³⁺ dans LiLa_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄ est plus fort. D'autre part, l'éclatement dans la phase au lithium est important, proche du double de celui observé pour les phases au potassium ou au sodium. Il semblerait donc que la structure de ce composé s'éloigne notablement de celle des deux autres composés. Les considérations cristallographiques reportées au chapitre I vont également dans ce sens.

Ces observations nous ont incités à appliquer la théorie de Judd-Ofelt à ces composés pour avoir plus d'informations sur l'environnement des ions Eu³⁺.

V-1-2- Application de la théorie de Judd-Ofelt aux matrices MLa(PO₃)₄ : Eu³⁺ (M = Li, Na et K)

V-1-2-1- Etude de l'environnement de l'ion Eu³⁺ : calcul du rapport R

Une comparaison entre les intensités des raies d'émission des échantillons LiLa(PO₃)₄, NaLa(PO₃)₄, KLa(PO₃)₄ dopés à Eu³⁺ a été menée en calculant le rapport d'asymétrie R à partir des spectres d'émission des ions Eu³⁺ dans ces différentes phases (Eq.1).

Une valeur de R supérieure à l'unité mettra en évidence une émission rouge (à environ 611 nm) qui domine par rapport à l'émission orange (à environ 594 nm) dans les échantillons correspondants.

Ce paramètre R reflète le comportement hypersensible de la transition ⁵D₀ → ⁷F₂ et peut être expliqué par un effet de polarisation du milieu environnant. Ainsi les ions Eu³⁺ sont situés dans des environnements cristallographiques présentant une symétrie plus faible lorsque le rapport R augmente [39].

Nous avons reporté dans le tableau 30 les valeurs de R calculées pour les composés MLa(PO₃)₄: 5% Eu (M = Li, Na, K). Nous voyons que ce rapport est plus important pour la phase au potassium.

Tableau 30 : Variation du rapport d'asymétrie R pour les 3 échantillons étudiés.

MLa(PO₃)₄: 5% Eu	R
LiLa(PO ₃) ₄	1,4
NaLa(PO ₃) ₄	1,3
KLa(PO ₃) ₄	1,7

Ω_2 et R, comme indiqué précédemment, révèlent des informations physiques similaires sur la nature de la liaison entre l'ion Eu³⁺ et les anions environnants et expliquent les effets de courte distance dans la structure locale autour des ions Eu³⁺. Le paramètre d'intensité Ω_6 n'a pas pu être déterminé.

V-1-2-2- Etude de l'environnement de l'ion Eu³⁺: calcul des paramètres de Judd- Ofelt

Le paramètre Ω_2 donne plusieurs informations comme décrit précédemment. Une valeur élevée de Ω_2 est une indication d'une covalence forte des liaisons métal-ligand ainsi qu'une distorsion importante au niveau des sites de symétrie occupés par l'ion Eu³⁺ dans la matrice par rapport à d'autres matériaux où la valeur du paramètre Ω_2 est plus faible [40]. Le paramètre Ω_4 est lié aux effets à longue distance. Ω_4 et Ω_6 sont associés à la viscosité et la rigidité du matériau hôte.

Les paramètres Ω_2 et Ω_4 ont été calculés pour les trois composés étudiés et sont reportés dans le tableau 31.

Tableau 31 : Valeurs calculées à partir des spectres d'émission pour les paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 et Ω_4 pour les 3 composés MLa(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ (M = Li, Na, K).

MLa(PO ₃) ₄ :5%Eu	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)
LiLa(PO ₃) ₄	1,1	1,5
NaLa(PO ₃) ₄	1,1	1
KLa(PO ₃) ₄	1,43	1

La durée de vie des transitions radiatives et le rapport de branchement de ces transitions ont été calculés pour les trois composés NaLa(PO₃)₄ : 5% Eu³⁺, LiLa(PO₃)₄: 5% Eu³⁺, KLa(PO₃)₄: 5% Eu³⁺. Ces valeurs figurent dans le tableau 32.

Tableau 32 : Rapports de branchement et durée de vie radiative calculés pour les échantillons étudiés.

	β (0→1)	β (0→2)	β (0→3)	β (0→4)	τ_r (ms)
NaLa(PO ₃) ₄ : 5% Eu ³⁺	0,26	0,32	0,07	0,34	8,23
LiLa(PO ₃) ₄ : 5% Eu ³⁺	0,24	0,33	0,08	0,35	8,4
KLa(PO ₃) ₄ : 5% Eu ³⁺	0,21	0,37	0,085	0,3	8,98

Il est à noter que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ domine les spectres d'émission dans les composés NaLa(PO₃)₄ : 5% Eu³⁺ et LiLa(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ avec des valeurs de 0,34 et 0,35

respectivement, alors que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ domine dans le spectre de KLa(PO₃)₄: 5% Eu³⁺ avec une valeur de 0,37.

V-2- Etude de la luminescence de l'ion Eu³⁺ incorporé dans les matrices Na_xK_(1-x)La(PO₃)₄: Eu³⁺ et Li_xNa_(1-x)La(PO₃)₄: Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1)

Les spectres d'émission reportés sur la Figure 83 pour les composés Li_xNa_(1-x)La_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2) sont similaires quel que soit le taux de substitution x entre Na et Li.

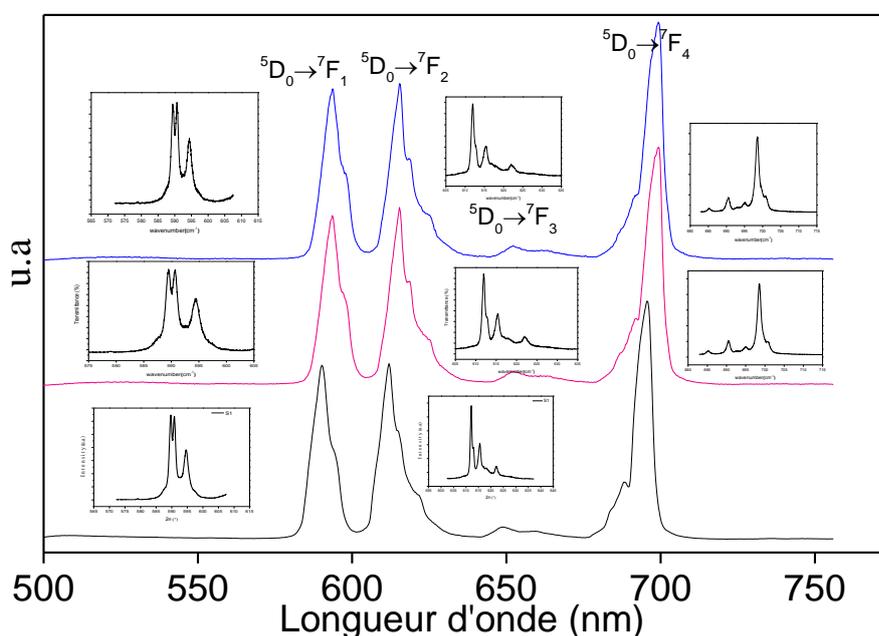


Figure 83 : Spectres d'émission de Li_xNa_(1-x)La_{0,95}Eu_{0,05}(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2) élaborés par voie solide à 400 °C (600°C pour NaLa(PO₃)₄ : Eu³⁺).

Ces échantillons montrent une forte émission de couleur orange-rouge. Tous les pics d'émission observés sont originaires de la relaxation radiative depuis le niveau 5D_0 vers les multiplets 7F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4) comme indiqué précédemment. Le pic aux alentours de 590 nm est attribué à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, permise à l'ordre dipolaire magnétique et la transition située à 614 nm, qui est légèrement décalé par rapport à NaLa(PO₃)₄ : Eu³⁺ traité à 600°C, est attribué à $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, transition permise à l'ordre dipolaire électrique, hypersensible à l'environnement de l'ion Eu³⁺. La transition située vers 698 nm est attribuée à l'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. De plus, des pics de faibles intensités sont observés à environ 648 nm et sont attribués à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$.

De plus, on note que l'intensité d'émission orange correspondant à la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ont pratiquement la même intensité.

Les spectres reportés sur les figures 84, 85 et 86 pour les autres types de matériaux substitués sont conformes à ceux reportés sur la Figure 83, les attributions étant identiques.

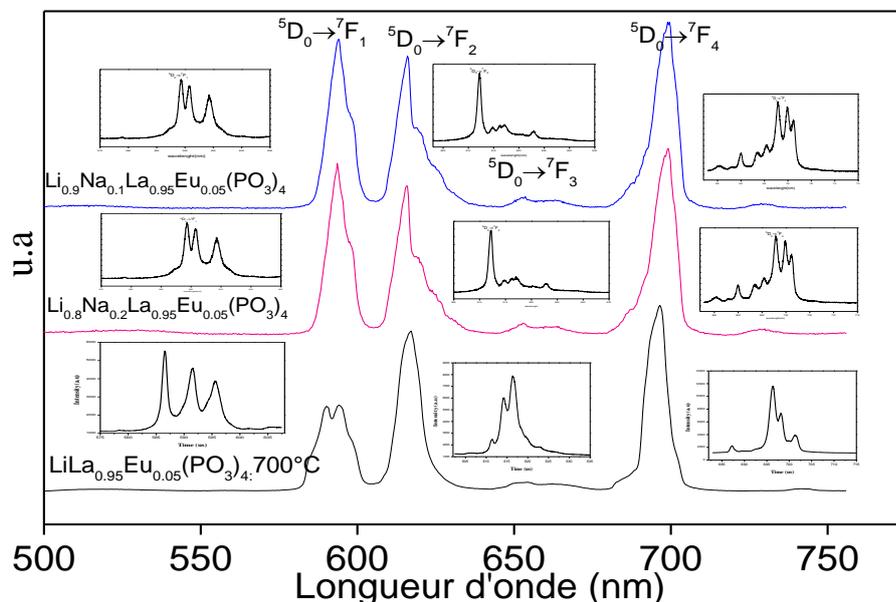


Figure 84 : Spectres d'émission de $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 1 ; 0,8 ; 0,9$) élaborés par voie solide à 400 °C (700°C pour $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$).

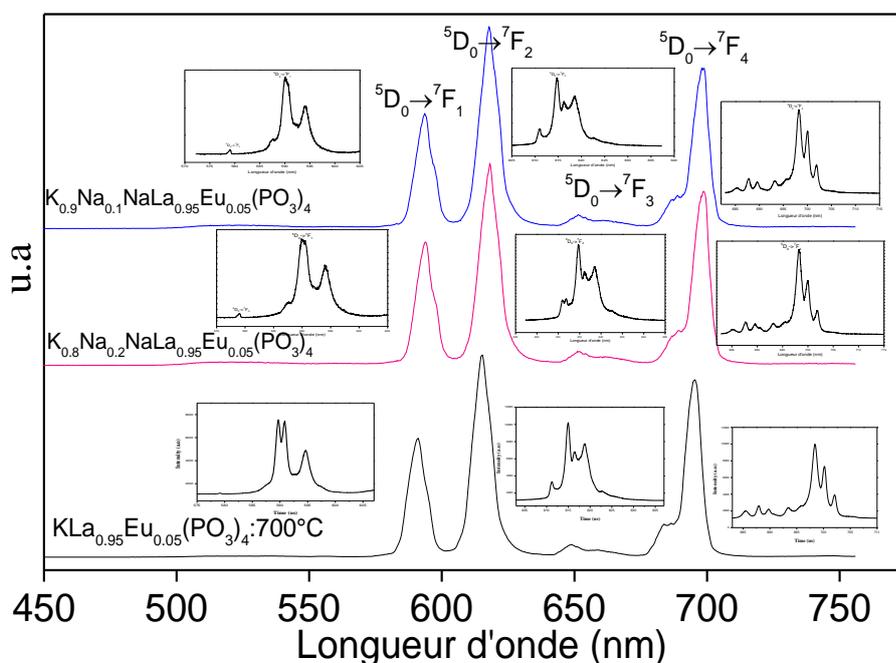


Figure 85 : Spectres d'émission de $\text{K}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 1 ; 0,8 ; 0,9$) élaborés par voie solide à 400 °C (700°C pour $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4 : \text{Eu}^{3+}$).

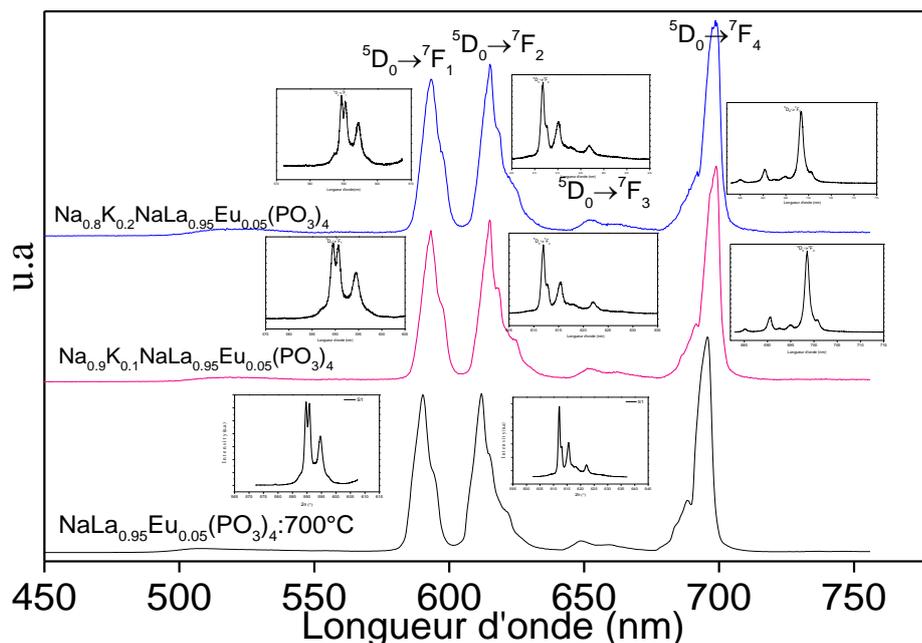


Figure 86 : Spectres d'émission de Na_xK_(1-x)La_{0.95}Eu_{0.05}(PO₃)₄ (x = 1 ; 0,9 ; 0,8) élaborés par voie solide à 400 °C (600°C pour NaLa(PO₃)₄ : Eu³⁺).

VI- Etude de la luminescence de l'ion Sm³⁺ incorporé dans les matrices Li_xNa_(1-x)Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1)

Après avoir étudié les propriétés spectroscopiques de l'ion Eu³⁺ nous permettant de tirer quelques conclusions sur les relations luminescence /structure, nous avons remarqué que nos phases pouvaient présenter un certain intérêt pour d'autres ions que l'ion Eu³⁺. L'ion samarium trivalent Sm³⁺, présentant une configuration 4f⁵, est proche de l'ion europium trivalent de configuration 4f⁶. Cet ion présente des transitions dans le domaine visible avec des émissions dans le vert, le rouge et proche infrarouge avec une séquence quasi parfaite de 50 nm environ entre les différentes bandes d'émission, indépendamment du matériau considéré. D'autre part, nous avons vu que nos polyphosphates pouvaient avoir des propriétés de luminescence qui variaient selon l'alcalin, et plus fortement quand on substituait les ions alcalins dans leurs sites cristallographiques. Pour cette raison, nous avons choisi d'étudier les phases stœchiométriques en ions Sm³⁺ tout en regardant l'effet induit par une substitution 1/1 de Li par Na.

Les propriétés spectroscopiques des ions Sm³⁺ incorporés dans différentes matrices ont été étudiées par différents auteurs, par exemple dans des fluorures [41], des vanadates [42], des verres [43], ou des phosphates [44].

VI-1- Excitation dans l'ultraviolet de vide (VUV)

L'excitation sous VUV nécessitant un rayonnement de haute énergie, l'expérimentation a été menée à température ambiante en utilisant un système spécifique construit par Horiba Jobin-Yvon permettant une excitation comprise entre 112 et 500 nm (voir description de l'appareillage en annexe).

Les spectres d'excitation dans le domaine VUV relatifs aux composés pulvérulents de formulation Li_xNa_(1-x)Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1) enregistrés à température ambiante (λ_{em} = 643 nm), sont présentés sur la Figure 87. Les trois composés présentent des spectres d'excitation quasiment identiques.

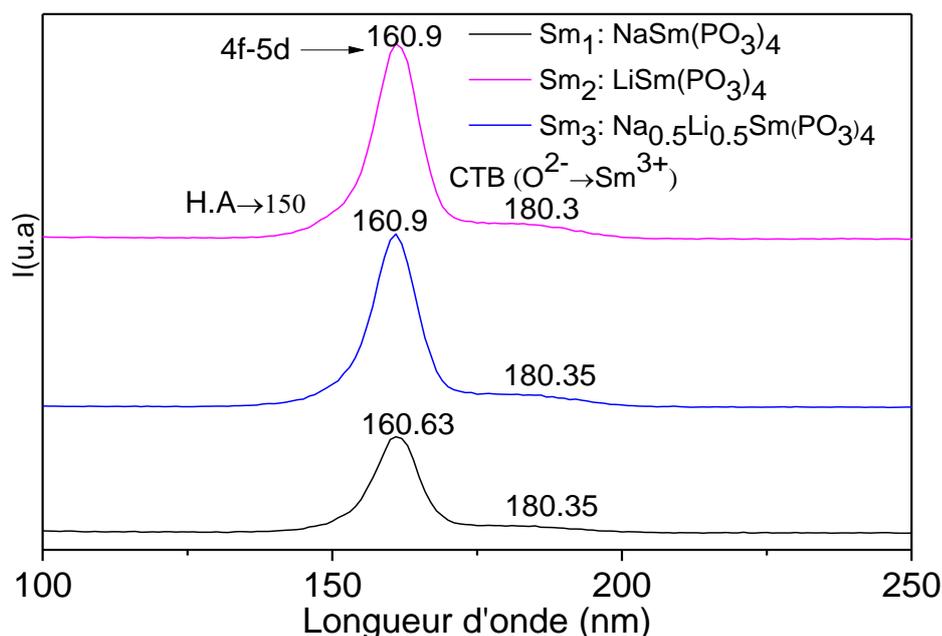


Figure 87 : Spectres d'excitation de Sm³⁺ dans NaSm(PO₃)₄: Sm1, LiSm(PO₃)₄: Sm2 et Na_{0.5}Li_{0.5}Sm(PO₃)₄: Sm3.

Les spectres sont composés de deux bandes larges localisées vers 161 nm et 180 nm. Un petit épaulement apparaît du côté des hautes énergies vers 150 nm. En général, la plupart

des bandes d'excitation pour les luminophores activés par les lanthanides dans la gamme VUV proviennent des processus suivants :

1 : la transition f-d des ions de terres rares : les transitions dipolaires électriques 4f-5d, entre ces deux configurations de parités opposées, sont permises par les règles de sélection de parité de Laporte et par conséquent elles donnent lieu à une absorption en principe intense et large. Les électrons 5d interagissant fortement avec les ligands voisins dans le réseau hôte, les positions des niveaux 4fⁿ⁻¹5d sont plus facilement influencées par l'interaction du champ cristallin que les niveaux 4fⁿ. L'observation de transitions 4f⁵ → 4f⁴-5d pour les ions Sm³⁺ a été reportée dans certaines matrices phosphatées [45,46]. Nous supposons que la bande large avec un maximum situé à environ 161 nm est probablement liée à cette transition. Il n'est toutefois pas exclu que cette bande se chevauche probablement avec celle correspondant à l'absorption du réseau hôte (H.A).

2 : la bande de transfert de charge (CTB) des anions de coordination aux cations de terres rares (transitions d'électrons O²⁻ → Sm³⁺) : cette transition résulte du transfert d'un électron d'une orbitale (2p⁶) du ligand O²⁻ vers une case vacante dans l'orbitale 4f⁵ de l'ion Sm³⁺. Les luminophores activés par Sm³⁺ montrent habituellement une CTB dans la région VUV. La large bande à environ 180 nm peut provenir de la CTB, puisque cette bande est signalée dans certains réseaux hôtes d'oxyde autour de cette longueur d'onde [47].

La position de la bande de transfert de charge CTB dans certains phosphates a été étudiée et reportée dans la littérature. La position de la CTB dans quelques phosphates dopés en ions Sm³⁺ [48-50] est reportée dans le tableau 33.

Tableau 33 : Position de la bande de transfert de charge CTB dans quelques phosphates.

Composés	Sr ₃ (PO ₄) ₂ : Sm ³⁺	Ba ₃ (PO ₄) ₂ : Sm ³⁺	YPO ₄ : Sm ³⁺
Position (nm)	206	223	190

Le tableau 34 regroupe l'énergie de l'état de transfert de charge (O²⁻ → Sm³⁺) dans nos différents échantillons.

Tableau 34 : Energie de l'état de transfert de charge (O²⁻ → Sm³⁺) dans nos échantillons synthétisés.

Composés	NaSm(PO ₃) ₄	LiSm(PO ₃) ₄	Na _{0.5} Li _{0.5} Sm(PO ₃) ₄
E (cm ⁻¹)	54523	55813,57	54765

Nous remarquons que l'énergie de l'état de transfert de charge (O²⁻ → Sm³⁺) dans LiSm(PO₃)₄ est supérieure à celle de NaSm(PO₃)₄. En augmentant l'électronégativité l'énergie augmente ; cette constatation est en accord avec les travaux réalisés par G. Blasse [51] qui a montré qu'au fur et à mesure que l'électronégativité du cation monovalent augmente, l'énergie de l'état de transfert de charge augmente ; en d'autre terme, plus la nature de la liaison métal-ligand est ionique, plus l'énergie nécessaire pour délocaliser un électron des ligands (O²⁻) vers le métal (Sm³⁺) est importante.

Dorenbos a analysé et comparé systématiquement les énergies des transitions CT pour différents ions de terres rares dans un réseau hôte spécifique. Dans son travail, il a signalé que l'énergie de transfert CT de Sm-O est supérieure à celle de Eu-O d'environ 1,16eV et, selon sa prévision, il a proposé que l'énergie de transfert de charge Sm-O soit d'environ 7,36 eV, soit une longueur d'onde d'environ 168 nm [10,52,53].

On remarque aussi que HA et CTB sont légèrement décalés du côté des hautes énergies lorsque le sodium est substitué au lithium (de rayon ionique plus petit). Cette observation est attribuée à la longueur de la liaison Li-O plus petite comparativement à la longueur de liaison Na-O qui crée un champ cristallin plus grand. Ainsi, le champ cristallin de observé dans le composé LiSm(PO₃)₄ est plus fort que dans le composé NaSm(PO₃)₄.

3: L'absorption du réseau hôte : nous avons supposé que la bande de faible intensité avec un maximum vers 150 nm est probablement liée à l'absorption du réseau hôte (HA) sur la base des observations suivantes : l'absorption par le réseau dans certains phosphates a été reportée près de cette longueur d'onde, à 152 nm dans YPO₄: Sm³⁺, à 147 nm dans La(PO₃)₃: Sm³⁺ à 10 K [45], à 148 nm dans LiYP₄O₁₂: Sm³⁺ à 10 K [46] et à 152 nm dans K₂LnZr(PO₄)₃: Sm³⁺ [54]. Dans ces matériaux, cette bande apparaît avec une intensité appréciable comparativement à nos composés. Dans tous ces composés, la concentration en ions Sm³⁺ reste inférieure à 4% en ion dopant. Nous n'avons aucune référence bibliographique relative à

la dépendance de l'intensité de la bande HA en fonction de la concentration en ions Sm³⁺. Cependant, cette position est reportée à 168 nm dans Ba₃(PO₄)₂: Sm³⁺. Pour cette raison, nous avons considéré que cette bande contient aussi la transition f-d de Sm³⁺ comme cela a par exemple été observé dans La(PO₃)₃ [45]. Dans ces conditions, nous confirmons que la bande située à environ 180 nm peut être attribuée à la bande de transfert de charge (CTB) comme indiqué pour YPO₄: Sm³⁺ où la CTB est située à 172 nm [55].

VI-2- Emission de la fluorescence

Grâce à nos analyses des spectres d'excitation VUV, nous avons analysé les spectres d'émission sous excitation VUV.

Les spectres d'émission de Li_xNa_(1-x)Sm(PO₃)₄ enregistrés sous excitation à 162 nm sont représentés sur la Figure 88. Les spectres d'émission présentent de nombreux pics dans la plage de longueurs d'onde 550-700 nm qui représentent les émissions des bandes caractéristiques de la fluorescence de l'ion Sm³⁺ dans le domaine du visible. Ces bandes sont dues respectivement aux transitions depuis le niveau émetteur ⁴G_{5/2} vers les multiplets de l'état fondamental ⁶H_J (J = 5/2, 7/2, 9/2 et 11/2).

Nous remarquons que la transition ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} est la plus intense et donne une fluorescence de couleur orangée, ce qui lui permet d'être envisagée dans des matériaux appropriés dans le domaine de l'éclairage et de la visualisation en tant que luminophore orangé. Les positions des pics principaux sont reportées dans le tableau 35.

La transition la plus intense ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} située vers 596 nm est de nature dipolaire magnétique (DM), autorisée puisque ΔJ = ± 1.

La transition ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} de nature purement dipolaire électrique (DE) est autorisée dans notre cas. En général, le rapport d'intensité des transitions DE à DM est utilisé pour mesurer la symétrie de l'environnement local des ions 4f trivalents [56-58]. Plus ce rapport d'intensité est élevé, plus il y a une distorsion de la symétrie d'inversion [59].

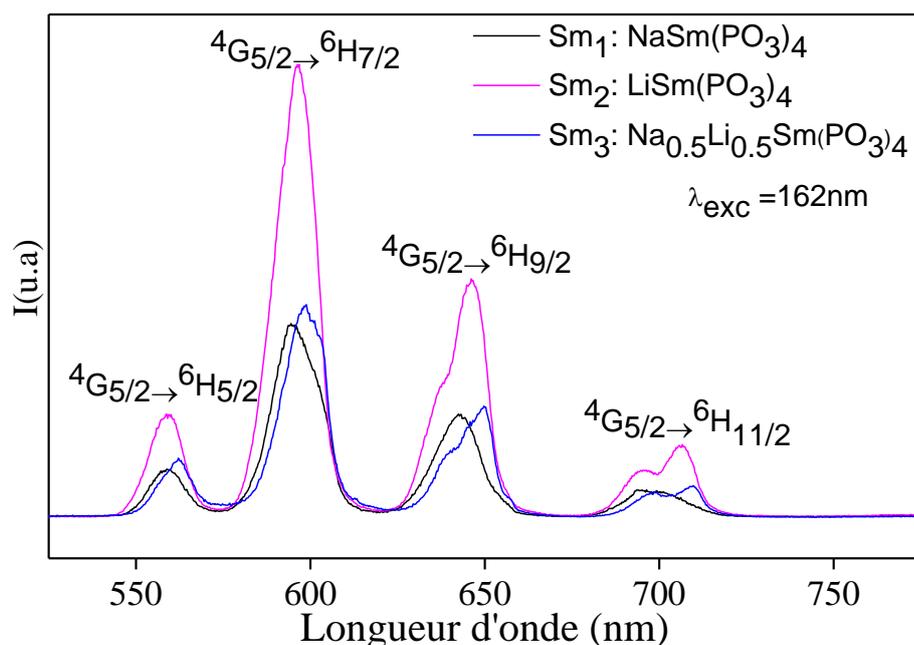


Figure 88 : Spectres d'émission de Sm³⁺ dans NaSm(PO₃)₄: Sm₁, LiSm(PO₃)₄: Sm₂ et Na_{0.5}Li_{0.5}Sm(PO₃)₄: Sm₃ à température ambiante sous excitation à 162 nm.

Tableau 35 : Position des principaux pics d'émission de Sm³⁺ dans NaSm(PO₃)₄ (Sm₁), LiSm(PO₃)₄ (Sm₂) et Na_{0.5}Li_{0.5}Sm(PO₃)₄ (Sm₃) à température ambiante sous excitation dans le VUV à 162 nm.

⁴ G _{5/2}	Sm ₁ (nm)	Sm ₂ (nm)	Sm ₃ (nm)
→ ⁶ H _{5/2}	558,6	559,6	562
→ ⁶ H _{7/2}	594	596,5	598,9
→ ⁶ H _{9/2}	643	637,1 646,5	639,9 649,9
→ ⁶ H _{11/2}	694	695 706,5	698,8 709,5

Dans ce travail, la transition ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} (DE) des ions Sm³⁺ est plus intense que ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} (DM) spécifiant la nature asymétrique de l'environnement des ions Sm³⁺ [60]. Le caractère asymétrique indique que les ions Sm³⁺ n'occupent aucun site possédant une symétrie d'inversion comme nous l'avons déjà signalé pour l'ion Eu³⁺.

VI-3- Déclin de fluorescence

Nous avons reporté sur la Figure 89 le profil des déclin de la fluorescence de l'émission orangée ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ de l'ion Sm³⁺, qui est l'émission la plus intense, enregistré à 300K, après excitation dans le niveau ${}^4I_{11/2}$ (~ 483 nm) en utilisant un laser pulsé. Tous les déclin sont exponentiels. Pour nos matériaux Li_xNa_(1-x)Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1) nous avons obtenu un temps de déclin de 14,8 μs ; 23,5 μs et 31,2 μs respectivement.

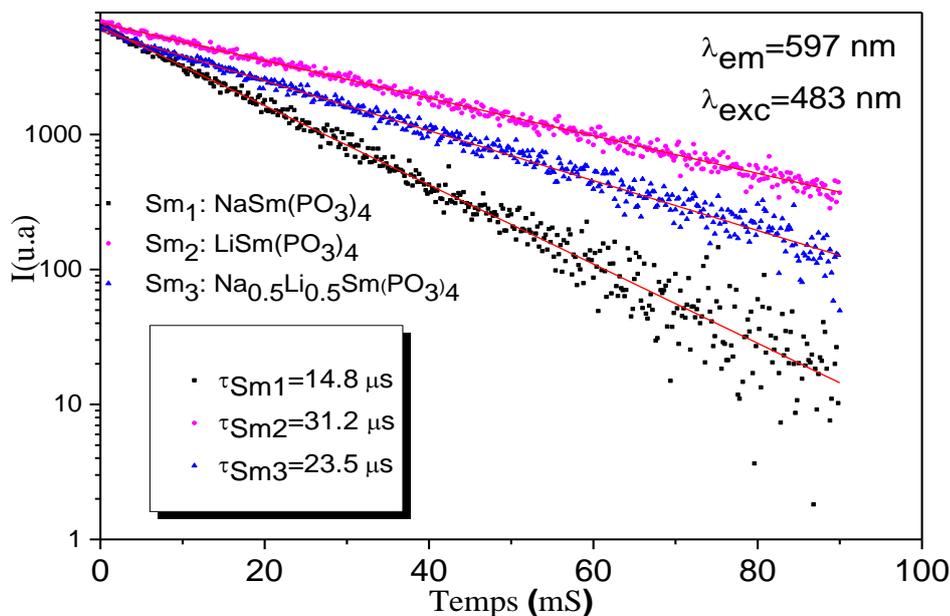


Figure 89 : Courbes de déclin de fluorescence de l'état excité ${}^4G_{5/2}$ des ions Sm³⁺ dans Sm₁ : NaSm(PO₃)₄, Sm₂ : LiSm(PO₃)₄ et Sm₃ : Na_{0.5}Li_{0.5}Sm(PO₃)₄.

Nous constatons que les durées de vie de la fluorescence du samarium passent de 14,8 μs pour NaSm(PO₃)₄ à 31,2 μs pour LiSm(PO₃)₄. Donc lorsque l'électronégativité du cation monovalent augmente, la valeur de la constante de déclin augmente.

Ces valeurs sont inférieures à la durée de vie radiative du niveau ${}^4G_{5/2}$ de Sm³⁺ mesurée dans des échantillons de phosphate dilués où elle atteint 4,36ms [61], mais elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées à la température ambiante dans CsSm(PO₃)₄ où le déclin de la fluorescence du niveau ${}^4G_{5/2}$ est exponentiel avec une constante de temps de 18 μs [62].

Cette comparaison semble indiquer que l'ion Li⁺ joue certainement un rôle dans la diminution de la relaxation non radiative au détriment de la relaxation radiative pure. Ces observations feront l'objet de nouvelles expériences.

En général, les déclin de la fluorescence du niveau excité ⁴G_{5/2} dans les phosphates sont non-exponentiels pour les ions Sm³⁺ pour des concentrations plus élevées que quelques pour cent (> ~ 4-5%) et sont décrits dans le cadre d'interactions ion-ion dipolaires électriques (dipôle- dipôle, dipôle-quadrupôle ou quadrupôle-quadrupôle) ajustées en utilisant le modèle Inokuti-Hirayama [61].

L'origine physique des déclin de fluorescence de l'ion Sm³⁺ est une contribution des transitions radiatives, des relaxations multiphonons et des processus de transfert d'énergie non radiatifs [64].

VI-4- Transitions radiatives et non radiatives

Les transitions radiatives de l'ion Sm³⁺ se traduisent par des émissions de photons. Dans le cas de cet ion, il y a plusieurs niveaux d'énergie E_j (⁶H_J avec J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2 et 15/2 et ⁶F_J avec J = 3/2, 5/2, 7/2, 9/2 et 11/2) au-dessous du premier niveau émetteur excité E_m (⁴G_{5/2}). Généralement la transition la plus intense du samarium est la ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2}.

La relaxation non radiative W_{NRij} est principalement liée à la relaxation multiphonons [64] (relaxation intra-centre) connectant des états excités supérieurs au dernier niveau métastable à partir duquel la fluorescence a lieu et aux transferts d'énergie entre ions Sm³⁺ (relaxation inter-centres) qui, lorsqu'ils sont à une certaine distance de séparation (distance critique de transfert), interagissent entre eux, souvent par des mécanismes dipolaires ou multipolaires électriques.

Dans le cas de la relaxation multiphonons, une partie de l'énergie absorbée est transférée à la matrice et sera absorbée par les vibrations des atomes présents dans le réseau cristallin. Ces dernières sont quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte. Généralement on y accède en analysant les déclin de la fluorescence à basse température pour un échantillon très faiblement dopé en ions activateurs et en analysant les temps de déclin caractéristiques en fonction de l'augmentation de la température. Cela n'a pas fait l'objet de nos travaux de thèse.

La somme des probabilités de relaxation radiative A_{ij} et de relaxation non radiative W_{NRij} donne la probabilité totale de relaxation W_T d'un état excité i vers un état quelconque j :

$$W = \sum (A_{ij} + W_{NRij}) \quad \text{Équation 10}$$

La probabilité de relaxation W_T est inversement proportionnelle à la constante de temps du déclin de fluorescence ou durée de vie moyenne τ selon la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} = W_T \quad \text{Équation 11}$$

Lorsque les ions Sm³⁺ sont excités à 162 nm, la population initiale relaxe vers le niveau ⁴G_{5/2}. Entre les niveaux ⁴F_{7/2} et ⁴G_{5/2}, il existe plusieurs niveaux intermédiaires avec des différences énergétiques plus faibles, ce qui favorise une relaxation non radiative conduisant à la population de l'état ⁴G_{5/2} (Figure 90).

En ce qui concerne la relaxation multiphonons et dans le cas de l'ion Sm³⁺, l'écart d'énergie entre le niveau excité ⁴G_{5/2} et le premier niveau fondamental ⁶F_{11/2} est de l'ordre de 7000 cm⁻¹ alors que l'énergie de phonons de la matrice phosphate (PO₃)_n⁻ est de l'ordre de 1100 cm⁻¹, ce qui rend la relaxation multiphonons négligeable. On peut donc conclure que la relaxation multiphonons n'a pas d'effets sur les déclins de fluorescence de nos composés.

Dans ce cas, on pourrait dire que les transitions radiatives et la relaxation par transfert d'énergie non radiative sont les deux processus principaux, qui pourraient finalement dépeupler l'état ⁴G_{5/2}.

Dans le modèle INOKUTI-HYRAYAMA, en plus du caractère non-exponentiel des déclins, la diminution du temps de déclin avec l'augmentation de la concentration Sm³⁺ est souvent expliqué par un processus de relaxation croisée (CR) qui est dû au transfert d'énergie d'un ion Sm³⁺ dans un état excité à un ion Sm³⁺ se trouvant à sa proximité dans son état fondamental ⁶H_{5/2} [65].

Dans ce cas le mécanisme est le suivant : un ion donneur Sm³⁺ transfère son énergie vers un ion Sm³⁺ accepteur qui se trouve à l'état fondamental de telle sorte que les électrons

du premier ion et du deuxième ion se trouvent sur des niveaux intermédiaires et se désexcitent non radiativement vers le niveau fondamental, provoquant ainsi une perte totale de l'énergie d'excitation.

La figure 90 illustre les différents mécanismes de relaxation croisée observés pour l'ion Sm³⁺. Cette figure montre que la fluorescence du niveau ⁴G_{5/2} de l'ion Sm³⁺ peut être désexcitée non-radiativement par trois voies de relaxations croisées possibles :

- ✓ ⁴G_{5/2}, ⁶H_{5/2} → ⁶F_{5/2}, ⁶F_{11/2} : sachant que l'écart d'énergie entre ⁴G_{5/2} et ⁶F_{5/2}, de l'ordre de 10400 cm⁻¹, est pratiquement égal à celui entre ⁶H_{5/2} et ⁶F_{11/2}, cette relaxation croisée est expliquée par un transfert d'énergie du niveau excité ⁴G_{5/2} vers l'ion Sm³⁺ proche voisin qui se trouve à l'état fondamental ⁶H_{5/2}; plus précisément ce transfert s'effectue entre la transition ⁴G_{5/2} → ⁶F_{5/2} dans un ion Sm³⁺ et la transition ⁴G_{5/2} → ⁶F_{11/2} pour un autre ion Sm³⁺.
- ✓ ⁴G_{5/2}, ⁶H_{5/2} → ⁶F_{9/2}, ⁶F_{7/2} avec l'écart d'énergie de l'ordre de 8400 cm⁻¹ entre ⁴G_{5/2} et ⁶F_{9/2} d'une part et ⁶H_{5/2} et ⁶F_{7/2} d'autre part.
- ✓ ⁴G_{5/2}, ⁶H_{5/2} → ⁶F_{11/2}, ⁶F_{5/2} avec un écart d'énergie de l'ordre de 7100 cm⁻¹ entre ⁴G_{5/2} et ⁶F_{11/2} d'une part et ⁶H_{5/2} et ⁶F_{5/2} d'autre part.

Cependant, dans le cas de nos polyphosphates, le transfert d'énergie entre ions Sm³⁺ est minimisé car les déclins de fluorescence restent purement exponentiels.

Notons que la forme exponentielle est un indice d'une bonne organisation structurale de la matrice et une bonne distribution des centres émetteur. Rappelons que dans les polyphosphates de terres rares avec une longue chaîne, que nous avons étudiés, la distance minimale entre les centres émetteurs premiers voisins, en général les ions actifs de terres rares, est relativement grande, ce qui assure un isolement entre ces ions actifs et par la suite minimise les interactions entre les ions Sm³⁺.

A concentration élevée, les ions Sm³⁺ sont toutefois proches les uns des autres, ce qui favorise un transfert d'énergie entre ions donneurs ou (sensibilisateurs) et ions accepteurs (ou activateurs) se trouvant à l'état fondamental. Les ions Sm³⁺ qui se trouvent à l'état fondamental (⁶H_{5/2}) absorbent les photons excitateurs, ce qui conduit au peuplement du niveau ⁴K_{11/2}. Lors du retour des électrons du niveau métastable ⁴G_{5/2} vers le niveau fondamental, l'énergie qui se libère est transférée entre les ions Sm³⁺ vers des ions Sm³⁺ qui se trouvent à

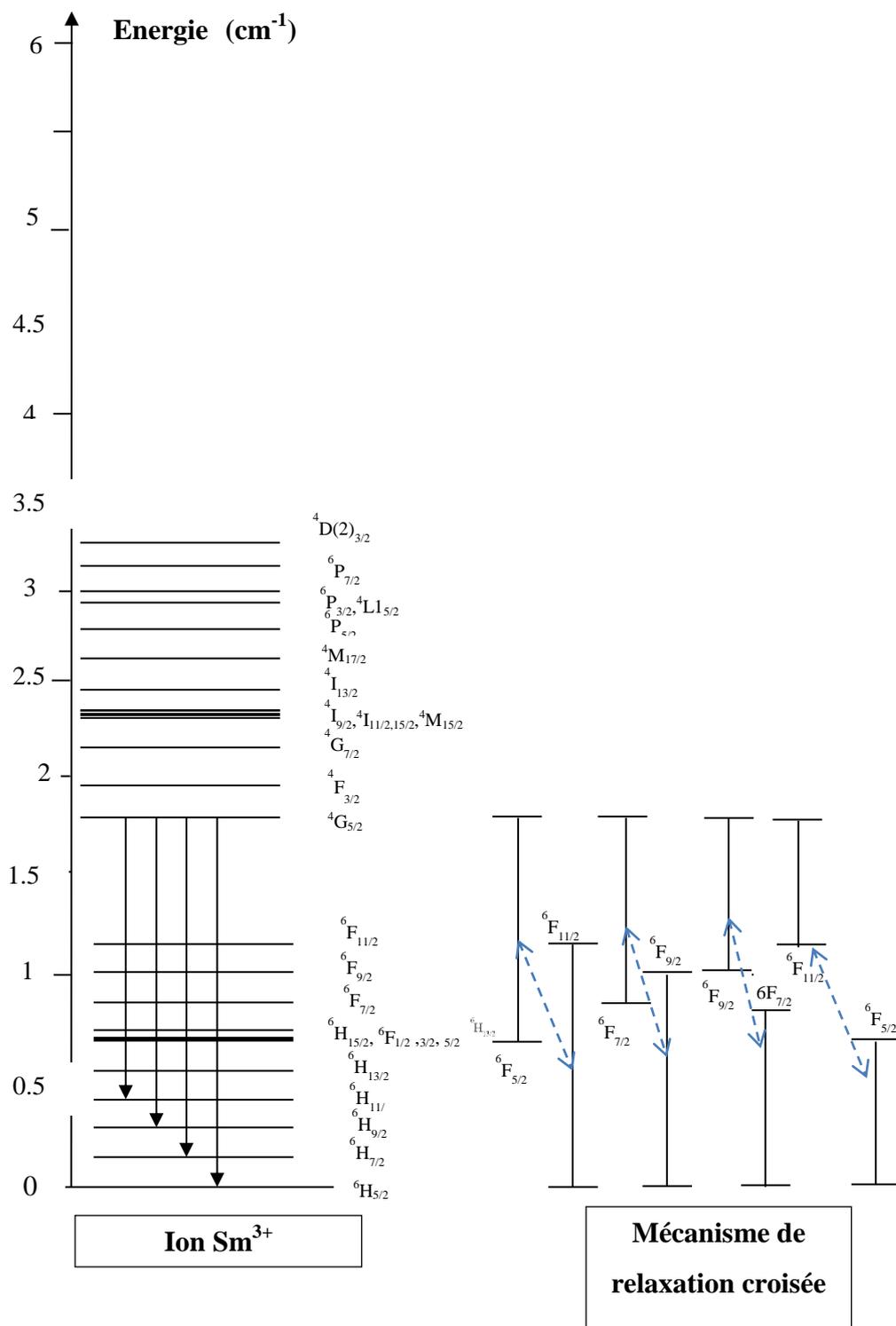


Figure 90 : Diagramme d'énergie de l'ion Sm³⁺ : mécanisme de relaxation croisée.

l'état fondamental. Cette énergie peut être transférée entre ions actifs de proche en proche jusqu'au voisinage d'une impureté ou d'un défaut cristallographique ; dans ce cas l'énergie est perdue et ne conduit pas à une émission de photons.

Le taux de ce transfert d'énergie par relaxation croisée (CR) peut être défini comme suit :

$$X_{CR} = \frac{I(0)}{\int_0^{\infty} I(t) dt} - \frac{1}{\tau_0} \quad \text{Équation 12}$$

où $I(t)$ est l'intensité de fluorescence émise par le niveau excité et τ_0 est la durée de vie purement radiative d'ions Sm³⁺ isolés, déterminée à partir du déclin de la fluorescence d'un échantillon faiblement dopé, valeur estimée à 4,36 ms [61].

Étant donné que les déclins enregistrés pour Sm³⁺ dans Sm_i (i=1-3) sont purement exponentiels, l'équation (12) peut être tout simplement écrite sous la forme qui suit :

$$X_{CR} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \quad \text{Équation 13}$$

avec $\tau_0 = 4,36$ ms, $\tau = 14,1$ (Sm1), 30,8 (Sm2) et 23,8 (Sm3) μ s, les valeurs de X_{CR} dérivées sont $7,1 \times 10^4$, $3,2 \times 10^4$ et $4,2 \times 10^4$ s⁻¹ pour respectivement (Sm1), (Sm2) et (Sm3). Les valeurs des taux de relaxation croisée déterminés sont en accord raisonnable avec les valeurs trouvées pour Sm³⁺ dans KYP₄O₁₂ : Sm³⁺ [66].

VII- Etude de la fluorescence de MLa(PO₃)₄ (M = Li, Na, K) tridopés par Tb³⁺/Sm³⁺/Tm³⁺

Cette partie de thèse est très exploratoire et constitue la projection des résultats que nous avons obtenus sur les diverses phases de polyphosphates activées ou stœchiométriques en ions Eu³⁺ ou Sm³⁺. Le temps imparti pour la réalisation d'une thèse est court. Nous avons profité des temps de latence entre les expériences, leurs exploitations et leurs interprétations pour nous lancer dans ce type de recherche purement académique. Le choix primaire a été dicté par l'utilisation d'ions émettant principalement dans le bleu, le vert et le rouge. Pour le bleu, l'ion Tm³⁺ nous est apparu judicieux, bien que cet ion ait des transitions qui peuvent être

efficaces dans le rouge, mais toujours avec une intensité plus faible que l'émission bleue, indépendamment d'une émission proche infrarouge voire infrarouge qui peuvent dominer dans certains cas. Pour le vert, l'ion Tb³⁺ nous paraissait le plus adéquat, d'autant plus qu'il est déjà utilisé dans les lampes trichromatiques avec la composition LaPO₄ : Ce³⁺, Tb³⁺ [67]. Pour le rouge, nous avons privilégié l'ion Sm³⁺, bien que sa couleur soit plus décalée vers l'orange. Ce choix a été dicté par le fait que des transferts d'énergies sont possibles entre les ions Tb³⁺ et Eu³⁺ de façon directe ou par transfert inverse (back transfer) [68].

Le transfert d'énergie entre sensibilisateurs et activateurs est un moyen important d'augmenter l'efficacité lumineuse du luminophore. Au cours des dernières années, la recherche sur les transferts d'énergie dans ce type de matériaux a concentré de plus en plus d'attention pour son utilité pratique dans l'objectif de réaliser des dispositifs optiques tels que les systèmes d'éclairage à base de LEDs ou les panneaux d'affichage à excitation plasma (PDP) [67-69].

À l'heure actuelle, une bonne partie de la recherche a été axée sur les applications possibles de verres dopés par des ions de terres rares dans la fabrication de LED blanches. Mais à notre connaissance, aucune étude n'a concerné les propriétés de luminescence des ions Tb³⁺ / Sm³⁺ / Tm³⁺ tri-dopés dans des phosphates cristallisés. Yu *et al* [70] ont étudié les propriétés de luminescence des ions RE³⁺ (RE³⁺ = Tm³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺) dans des verres phosphatés ainsi que les mécanismes de transfert d'énergie entre les ions Tm³⁺, Dy³⁺ et Sm³⁺. La bande d'excitation intense observé pour tous les échantillons dans la gamme de longueur d'onde 340-380 nm conduit à des propriétés favorables pour une application comme verre de conversion pour les LEDs excitables dans le proche UV. De plus, ces matériaux présentent des potentialités d'application qui paraissent plus pointues et mieux adaptées au domaine de l'éclairage ou à celui de la scintillation sous VUV ou rayonnement RX.

L'un des objectifs de ce travail annexe de thèse était d'élaborer des luminophores émettant une lumière blanche, susceptibles d'être utilisés dans différentes applications. Dans ce contexte nous nous sommes intéressés aux effets de concentration en faisant varier les taux de dopages des ions que nous avons considérés.

Dans notre cas, les trois ions, Tb³⁺, Sm³⁺ et Tm³⁺, ont été incorporés dans les réseaux hôtes MLa(PO₃)₄ pour comprendre les effets de concentration sur la possibilité de la génération de la lumière blanche.

Les échantillons synthétisés, caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge et ATD/ATG (chapitre II), ont été caractérisés par l'enregistrement des spectres d'excitation et d'émission de luminescence. Sous excitation à 405 nm, les luminophores présentent une émission bleue issue des ions Tm³⁺, une émission verte issue des ions Tb³⁺ et une émission rouge-orange issues des ions Sm³⁺.

Nous reportons sur la figure 91 les spectres d'excitation obtenus pour certaines compositions en Tm³⁺/Tb³⁺/Sm³⁺ en sélectionnant avec un filtre large toutes les émissions dans le domaine du visible. On remarque que ces spectres sont fortement dominés par les transitions d'absorption caractéristiques de l'ion Sm³⁺.

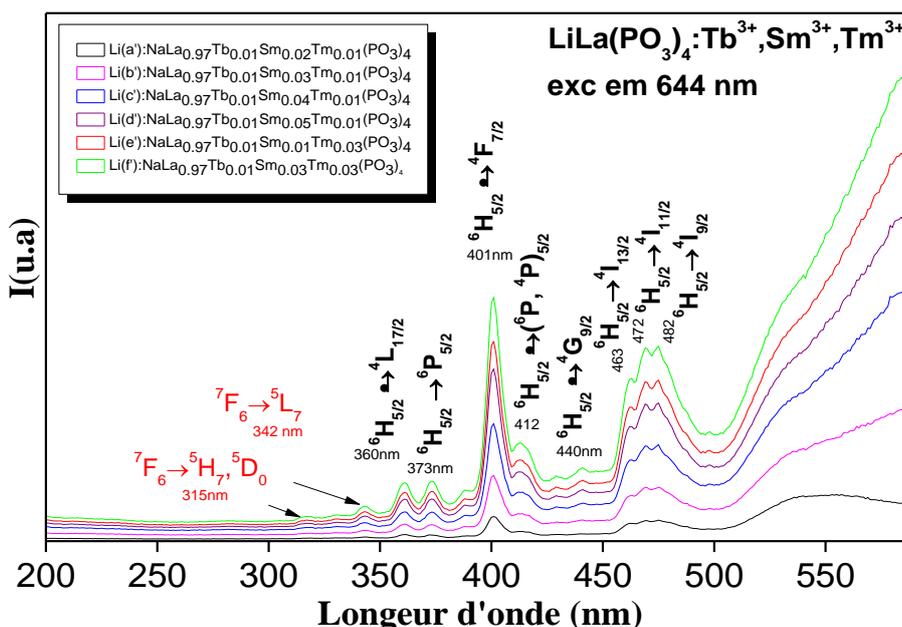


Figure 91 : Spectres d'excitation de LiLa(PO₃)₄ tridopés Tb³⁺, Sm³⁺, Tm³⁺.

L'absorption la plus efficace se situe aux alentours de 400 nm pour les divers échantillons dopés et est liée à la transition $6H_{5/2} \rightarrow 4F_{7/2}$ caractéristique de Sm³⁺. Les spectres d'émission reportés sur les figures 92 et 93 confirment cette observation. Nous voyons particulièrement que pour certaines compositions, il est possible d'envisager l'obtention de lumière blanche. Cependant, nos premières mesures de rendement quantique absolu montrent que ces nos échantillons sont loin de répondre aux critères exigés pour de telles applications.

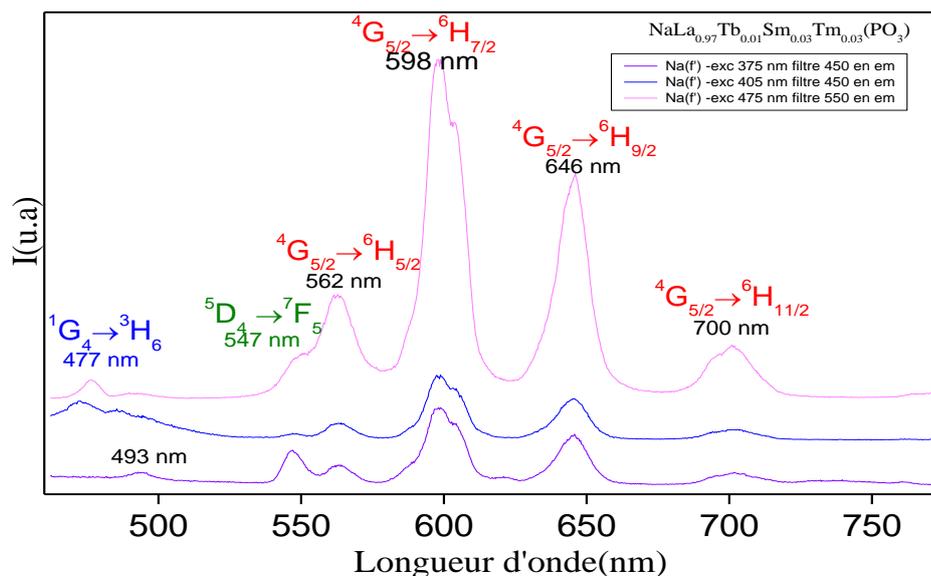


Figure 92 : Spectres d'émission de NaLa(PO₃)₄ tridopés xTb³⁺/ySm³⁺/zTm³⁺ à différentes longueurs d'onde d'excitation élaborés par voie solide.

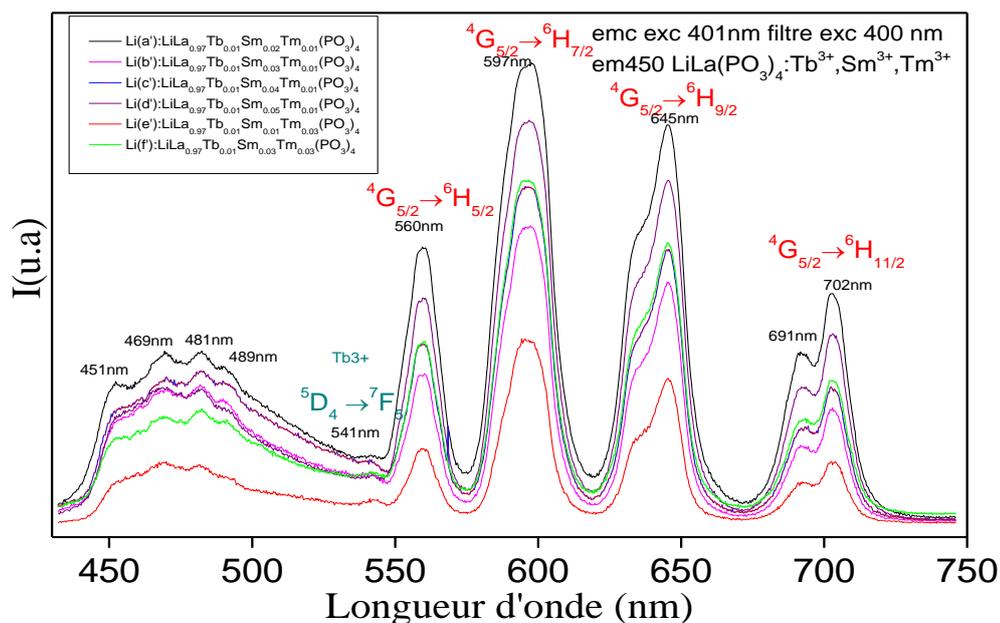


Figure 93 : Spectres d'émission de LiLa(PO₃)₄ tridopés xTb³⁺/ySm³⁺/zTm³⁺ à différentes longueurs d'onde d'excitation élaborés par voie solide.

Références bibliographiques

- [1] P. Dorenbos, *J. Lumin.* 111(2005) 89-104.
- [2] P. A. Tanner, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5090-5101.
- [3] D. Wang, Y.H. Wang, Y.R. Shi, *J. Lumin.* 131 (2011) 1154-1157.
- [4] K. Ivanovskikh et al. *Opt. Mater.* 34 (2011) 419-423.
- [5] H.B. Liang, Y. Tao, J.H. Xu, H. He, H. Wu, W.X. Chen, S.B. Wang, Q. Su, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 901-908.
- [6] C.H. Zhang, H.B. Liang, S. Zhang, C.M. Liu, D.J. Hou, L. Zhou, G.B. Zhang, J. Shi, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 15932-15937.
- [7] S. Hachani, B. Moine, A. El-Akrmi, M. Férid, *Opt. Mater.* 31 (2009) 678-684.
- [8] D. Wang, Y.H. Wang, Y.R. Shi, *J. Lumin.* 131 (2011) 1154-1157.
- [9] Y. Xia, Y.H. Huang, Q.W. Long, S. Liao, J.Q. Liang, J.J. Cai, *Ceram. Inter.* 41 (2015) 5525-5530.
- [10] P. Dorenbos, *J. Physics: Condensed Matter*, 15 (2003) 8417.
- [11] D.C. Tuan, R. Olazcuaga, F. Guillen, A. Garcia, B. Moine and C. Fouassier, *J. Physique IV (Proceedings)* 123 (2005) 259-263.
- [12] S. Sebai, S. Hammami, A. Megriche, D. Zambon, R. Mahiou, *Opt. Mater.* 62 (2016) 578-583.
- [13] Y. Kumar, Mou Pal, M. Herrera, X. Mathew, *Opt. Mater.* 60 (2016) 159-168.
- [14] K. Binnemans, K. Van Herck, C. Görller-Walrand, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 297-302.
- [15] R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft, *Mol. Phys.* 102 (2004) 1319-1330.
- [16] M. Ferhi, C. Bouzidi, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, M. Ferid, *J. Lumin.* 157 (2015) 21-27.
- [17] B.R. Judd, *Phys. Rev* 127 (1962) 750-761.
- [18] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511-520.
- [19] P. Babu, C. K. Jayasankar, *Physica B: Condensed Matter* 279 (2000) 262-281.
- [20] J. Nakano, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 1239-1242.
- [21] J. E. Lowther, *J. Physics C: Solid State Physics* 7 (1974) 4393.
- [22] C. Görller-Walrand, L. Fluyt, A. Ceulemans, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 3099-3106.
- [23] M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1542-1548.
- [24] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 47.

- [25] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4424-4442.
- [26] L. Dacanin, S.R. Lukic, D.M. Petrovic, M. Nikolic, M. D. Dramicanin, *Physica B: Condensed Matter* 406 (2011) 2319-2322.
- [27] C. Koeppen, S. Yamada, G. Jiang, A. F. Garito, L. R. Dalton, *J. Opt. Soc. Amer. B* 14 (1997) 155-162.
- [28] G. Ehrhart, M. Bouazaoui, B. Capoen, V. Ferreira, R. Mahiou, O. Robbe, S. Turrell, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1723-1730.
- [29] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1-45.
- [30] R. Saraf et al. *RSC Advances* 5 (2015) 9241-9254.
- [31] M. Ferhi, C. Bouzidi, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, M. Ferid, *Opt. Mater.* 37 (2014) 607-613.
- [32] M.A. Hassairi, A. Garrido Hernández, T. Kallel, M. Dammak, D. Zambon, G. Chadeyron, A. Potdevin, D. Boyer, R. Mahiou, *J. Lumin* 170 (2016) 200-206.
- [33] R. Skaudzius, A. Katelnikovas, D. Enseling, A. Kareiva, T. Jüstel, *J. Lumin.* 147 (2014) 290-294.
- [34] J. Zhu, W.D. Cheng, D.S. Wu, H. Zhang, Y.J. Gong, H.N. Tong, D. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007 (2007) 285-290.
- [35] B. Han, H.B. Liang, H.Y. Ni, Q. Su, G.T. Yang, J.Y. Shi, G.B. Zhang, *Optics Express* 17 (2009) 7138-7144.
- [36] J. Zhong, H. Liang, Q. Su, J. Zhou, Y. Huang, Z. Gao, Y. Tao, J. Wang, *Appl. Phys. B*, 98 (2010) 139-147.
- [37] Z.F. Mu, Y.H. Hu, L. Chen, X.J. Wang, G.F. Ju, Z.F. Yang, R. Chen, *Ceram. Inter.* 40 (2014) 2575-2579.
- [38] E. Antic-Fidancev, *J. Alloys compd.* 300 (2000) 2-10.
- [39] X.Q. Chen, Y.L. Li, F. Kong, L.P. Li, Q. Sun, F.P. Wang, *J. Alloys Compd.* 541 (2012) 505-509.
- [40] J.H. Chung, J.H. Ryu, S.Y. Lee, S.H. Kang, K.B. Shim, *Ceram. Inter.* 39 (2013) 1951-1956.
- [41] L. Bryja et al. *J. Alloys Compd.* 300-301 (2000) 230-233.
- [42] M.G. Nikolic et al. *Physica Scripta* 49 (2012) 014063.
- [43] L.H. Huang, A. Jha, S.X. Shen, *Optics Comm.* 281 (2008) 4370-4373.
- [44] J.Y. Sun, X.G. Zhang, Z.G. Xia, H.Y. Du, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 013101.
- [45] T. Shalapska, P. Dorenbos, A. Gektin, G. Stryganyuk, *J. Lumin.* 155 (2014) 95-100.
- [46] P. Dorenbos, T. Shalapska, G. Stryganyuk, A. Gektin, A. Voloshinovskii, *J. Lumin.* 131 (2011) 633-639.
- [47] B. Yan, X.Z. Xiao, *J. Alloys Compd.* 433 (2007) 251-255.
- [48] H.B. Liang, Y. Tao, Q. Su, S.B. Wang, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 435-440.

- [49] H.B. Liang et al. *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 797-805.
- [50] B. Moine, S. Hachani, M. Férid, *J. Lumin.* 131 (2011) 2110-2115.
- [51] G. Blasse, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 2356-2360.
- [52] C. Waite, R. Mann, Rusty, A.L. Diaz, *J. Solid State Chem.* 198 (2013) 357-363.
- [53] Z.W. Pei, Q. Su, Qiang, S.H. Li, *J. Lumin.* 50 (1991) 123-126.
- [54] Z.J. Zhang, X. Lin, J.T. Zhao, G.B. Zhang, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 224-231.
- [55] E. Nakazawa, F. Shiga, *J. Lumin.* 15 (1977) 255-259.
- [56] P.S. May, D.H. Metcalf, F.S. Richardson, R.C. Carter, C.E. Miller, R.A. Palmer, *J. Lumin.* 51 (1992) 249-268.
- [57] G.R. Dillip, P. Mohan Kumar, B. D. Prasad Raju, S.J. Dhoble, *J. Lumin.* 134 (2013) 333-338.
- [58] S. K. Gupta, A.K. Yadav, D. Bhattacharya, S.N. Jha, V. Natarajan, *J. Lumin.* 164 (2015) 1-22.
- [59] G. Lakshminarayana et al. *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 2668-2673.
- [60] K. Devlin, B. O'Kelly, Z.R. Tang, C. McDonagh, J.F. McGilp, *J. Non-Cryst. Solids*, 135 (1991) 8-14.
- [61] P. Solarz, M. Sobczyk, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1826-1832.
- [62] N. Ben Hassen, M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Férid, *Mater. Res. Bull.* 63 (2015) 99-104.
- [63] P. Godlewska, S. Bandrowski, L. Macalik, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, I. Szczygieł, P. Ropuszyńska-Robak, J. Hanuza. *Opt. Mater.* 34 (2012) 1023-1028.
- [64] C.B. Layne, W.H. Lowdermilk, M.J. Weber, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 10.
- [65] G. Blasse, G.J. Dirksen, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 978-979.
- [66] M. Malinowski, B. Jacquier, G. Boulon, W. Woliński, *J. Lumin.* 39 (1988) 301-311.
- [67] N. Niu, P.P. Yang, Y. Wang, W.X. Wang, F. He, S.L. Gai, D. Wang, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3096-3102.
- [68] U. Caldiño, E. Álvarez, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Lumin.* 135 (2013) 216-220.
- [69] H.A. Höpfe, *Ang. Chem. Inter. Ed.* 48 (2009) 3572-3582.
- [70] Y. Yu, F. Song, C.G. Ming, J.D. Liu, W. Li, Y.L. Liu, H.Y. Zhao, *Opt. Comm.* 303 (2013) 62-66.

Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail était d'élaborer des luminophores à base de polyphosphates d'ions alcalins et de terres rares, stœchiométriques ou activés en ions Eu^{3+} ou Sm^{3+} .

Les polyphosphates choisis dans cette étude possèdent les formulations $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Y}_{1-y}\text{Eu}_y(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1$ et $0,01 \leq y \leq 1$), $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4 : 5 \% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1$), $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{La}(\text{PO}_3)_4 : 5 \% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1$) et $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$).

Nous avons dans un premier temps défini les protocoles de synthèse par voie de céramisation classique pour ces matrices phosphatées, permettant de préparer des échantillons pulvérulents cristallographiquement quasiment purs. L'avantage de cette méthode est la facilité à former les phosphates condensés et l'homogénéité des matériaux obtenus.

La caractérisation des différents composés a été réalisée d'un point de vue structural et physico-chimique par différentes techniques, notamment la diffraction des rayons X, confirmant leurs structures moyennes, et les spectroscopies infrarouge et Raman ainsi que, pour certaines compositions, par la détermination de la morphologie per microscopie électronique à balayage et les analyses thermiques (ATD/ATG). Enfin, l'étude de leurs propriétés de luminescence a permis de mettre en évidence leurs potentialités en tant que luminophores sous excitation VUV. L'utilisation de l'euprium trivalent comme sonde structurale a aussi permis d'affiner la caractérisation des matériaux en identifiant les signatures spectrales des centres émetteurs corrélativement à leurs environnements cristallographiques.

Les analyses structurales et physico-chimiques des matériaux à l'yttrium $\text{M}^{\text{I}}\text{Y}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}$) démontrent que la substitution des ions Li^+ par les ions Na^+ et vice versa n'est possible que dans une proportion relativement faible, ce qui est normal eu égard aux différences notables de propriétés cristallographiques des deux polyphosphates. Le composé pour lequel le rapport Li/Na est de 1/1 montre clairement un caractère biphasé que les analyses spectroscopiques de l'ion Eu^{3+} confirment.

L'étude des propriétés de luminescence sous excitation VUV (Vacuum Ultra-Violet) a montré que ces matrices à l'yttrium présentent des caractéristiques spectrales similaires. L'analyse des spectres d'excitation a montré la présence de deux bandes qui se chevauchent attribuées aux bandes de transfert de charge (CTB) $Y^{3+}-O^{2-}$ et $Eu^{3+}-O^{2-}$.

Les spectres d'émission des ions Eu^{3+} présentent les raies de fluorescence caractéristiques de cet ion correspondant aux transitions à partir du niveau 5D_0 . Notamment, aucune émission n'a été enregistrée pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les phases au lithium et au sodium, indiquant que cet ion est probablement dans un site de symétrie élevée. Ceci a été confirmé par l'enregistrement à haute résolution des raies de fluorescence des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Cependant l'existence de cette transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pour les matériaux mixtes Li/Na est la preuve de la dégradation de la symétrie cristalline de cet ion. Les paramètres Judd-Ofelt (J-O) ont permis d'établir un lien entre les propriétés optiques des phases $Li_xNa_{1-x}Y(PO_3)_4 : 10\% Eu^{3+}$ ($x = 0 ; 0,5 ; 1$) et leurs propriétés structurales. Ils ont démontré que les phases au lithium présentent la symétrie cristalline la plus élevée pour l'ion Eu^{3+} . Signalons que ces phases présentent une très faible extinction par concentration.

Une étude similaire a été menée sur les polyphosphates au lanthane $M^I La(PO_3)_4$ ($M^I = Li, Na, K$) dopés en ions Eu^{3+} . Les analyses spectrales démontrent que les phases $NaLa(PO_3)_4$ et $KLa(PO_3)_4$ ont un comportement assez similaire qui diffère notablement de celui de $LiLa(PO_3)_4$. L'estimation des paramètres J-O confirme cette analyse. De même que pour les matériaux à l'yttrium, la substitution partielle des ions Li^+ par Na^+ (et vice versa) et des ions Na^+ par K^+ (et vice versa) est possible sur un domaine relativement restreint de concentration en ions alcalins.

Une étude comparative a été menée pour les matériaux au lithium et au sodium stœchiométriques en ions Sm^{3+} . L'enregistrement des spectres d'excitation sous VUV a montré que les ions Sm^{3+} sont excités principalement via les bandes 4f-5d de Sm^{3+} . Les spectres d'émission montrent l'existence de bandes d'émission situées liées aux transitions $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, \text{ et } 11/2$) des ions Sm^{3+} , la transition la plus intense se situant vers 596 nm donnant ainsi une fluorescence de couleur orangée de forte intensité.

Annexes

Annexe 1

Techniques expérimentales de caractérisation

I- Diffraction des rayons X

Cette technique de base pour la caractérisation structurale à l'ordre moyen de la matière repose sur le fait que les longueurs d'onde des rayons X sont des ondes électromagnétiques situées au-delà du bleu dans le spectre de la lumière, et qui sont situés entre les ultraviolets et les rayons gamma, c'est-à-dire de longueur d'onde comprise entre quelques dixièmes d'Angströms et quelques Angströms soit typiquement de l'ordre de grandeur des liaisons interatomiques. Ainsi les cartes de densité électronique dans la maille cristalline donnent accès aux données des rayons X.

❖ Principe

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure 94. Le schéma représente une coupe de *plans réticulaires* passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (angle *de Bragg*) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2d\sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$. n est aussi appelé ordre de diffraction et d est fonction de l'angle d'incidence.

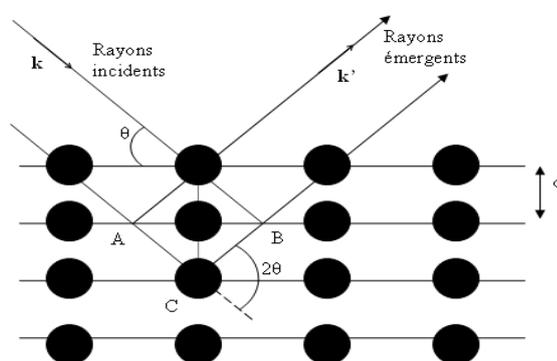


Figure 94 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d .

L'analyse des échantillons par diffraction des rayons X (DRX) est très utile pour définir la structure dans laquelle cristallisent nos matériaux. Dans ce cadre, nous avons analysé tous les échantillons élaborés par DRX. Les diffractogrammes X des poudres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre X'Pert-Pro de chez Philips (Figure 95) en utilisant une longueur d'onde correspondant à la radiation $K\alpha$ du cuivre située à 1,5406 Å. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans le domaine angulaire 2θ : $10^\circ - 80^\circ$.



Figure 95 : Diffractomètre X'pert Pro de PHILIPS.

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés au cours de notre travail ont été validés par analogie avec la base de données ICSD.

Les affinements ont été réalisés avec le programme Fullprof en utilisant la méthode de Rietveld décrite par H. Rietveld, à l'aide de l'option profile Matching.

II- La Cellule Haute Température HTK (in-situ)

Les diffractogrammes HTK présentés dans le chapitre II dans ce travail de thèse ont été enregistrés sous air et à des températures allant de 25°C à 1000°C.

Les échantillons sont chauffés à une température définie à l'aide d'un ruban de platine sur lequel ils sont déposés. Les paramètres d'enregistrement et de chauffe du ruban sont contrôlés par ordinateur. On peut par conséquent suivre l'évolution des phases en fonction de la température tout au long du processus de cristallisation, ce qui permet de détecter les phases métastables apparaissant sur des plages de temps ou de température restreintes.

Les analyses se font au moyen d'une chambre à haute température Anton Paar HTK1200 (Figure 96) montée dans le diffractomètre de rayons X, équipée de résistances en Kanthal, de fenêtres en Capton, et d'un circuit fermé de refroidissement à eau, elle permet d'effectuer des mesures en température jusqu'à 1200°C.



Figure 96 : Chambre à haute température Anton Paar HTK 1200.

III- Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)

La réflectance totale atténuée (ATR de l'anglais *Attenuated Total Reflectance*) est une technique en spectroscopie infrarouge, ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette méthode ne nécessite

que très peu de préparation de l'échantillon, et permet d'analyser aussi bien les liquides que les solides.

Selon la longueur d'onde et l'échantillon à analyser, des transitions vibrationnelles peuvent être engendrées, ce qui a pour effet de faire vibrer les liaisons chimiques. Celles-ci sont caractérisées par leur bande d'absorption qui est propre à chaque liaison. Ainsi, l'intensité du faisceau émis en fonction de la longueur d'onde permet d'obtenir un spectre de l'échantillon. L'ATR se sert du phénomène de réflexion, lorsqu'un faisceau passe d'un milieu dense à un milieu moins dense.

Cette méthode est non destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles dans du KBr. Elle requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon.

On distingue deux principaux modes de vibrations dans une molécule qui peuvent donner lieu à l'absorption IR (Figure 97) :

- Mode d'élongation (stretching).
- Mode de déformation (bending).

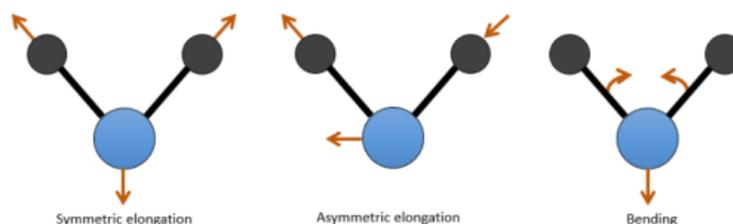


Figure 97 : Modes de vibrations d'une molécule.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5700 (figure 98) piloté par ordinateur au moyen d'un logiciel OMNIC™. Pour les spectres IR enregistrés dans le domaine spectral 400-4000 cm^{-1} , la résolution spectrale est fixée à 4 cm^{-1} pour 128 accumulations.



Figure 98 : Spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5700.

IV- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (du nom de Sir C.V. Raman, prix Nobel de physique en 1930) est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires et ainsi complémentaire à la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR).

Le spectre résultant est caractéristique des états d'énergies vibrationnelles (et rotationnelles) des matériaux analysés. L'effet Raman ne dépend pas de la fréquence de la lumière excitatrice. Ainsi les variations d'énergie sont mesurées en écart relatif par rapport à l'énergie excitatrice, on parle de déplacement Raman, exprimé en cm^{-1} .

Les caractéristiques de la spectroscopie Raman sont principalement :

- L'échantillon n'est pas dégradé. La méthode est non-destructive et non intrusive, ce qui permet de l'appliquer à des systèmes réels.
- Elle est facile à mettre en œuvre. Elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques, et offre la possibilité de mesures *in situ*.

❖ Principe

La spectroscopie Raman correspond à la diffusion inélastique de lumière par les molécules, c'est à dire à la diffusion impliquant l'échange d'énergie lumière-matière. En effet, la lumière diffusée par molécules contient des photons dits de diffusion Rayleigh, majoritaires, dont l'énergie $h\nu$ ($\nu=1/\lambda$) est égale à celle de l'excitation $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0$, mais également des photons Raman, beaucoup moins nombreux, dont l'énergie est modifiée par

des transitions vibrationnelles moléculaires : $h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman Stokes) et $h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$ (photons Raman anti-Stokes). Etant de plus forte probabilité (intensité), la composante Raman Stokes est utilisée par défaut en analytique. Par la nature du phénomène de diffusion de lumière, la diffusion Raman (RS comme Raman scattering) est observable avec les longueurs d'onde d'excitation (source laser) allant de l'UV au proche IR, en passant par le visible. On parle de la diffusion Raman de résonance (RRS) quand la diffusion est accompagnée de transitions électroniques moléculaires (la longueur d'onde excitatrice est située dans la bande d'absorption électronique de l'analyte).

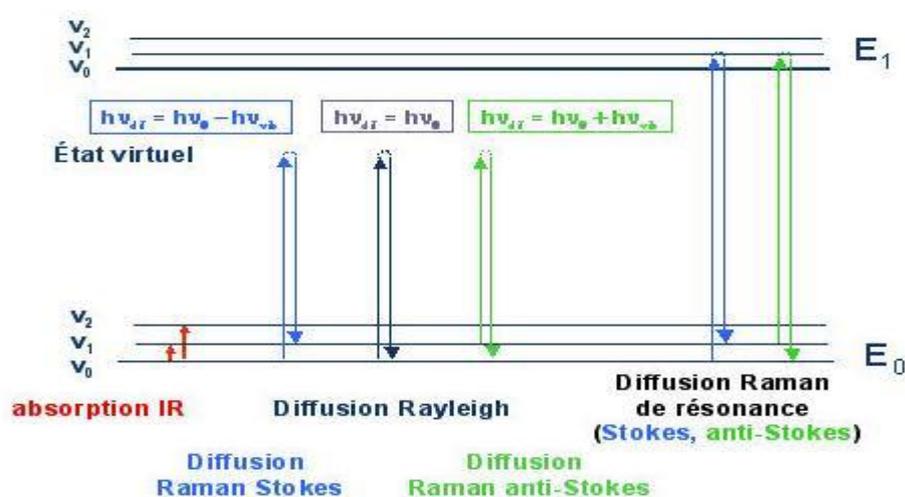


Figure 99 : Principe de la spectroscopie Raman. Excitation de niveaux d'énergie virtuels, diffusion Stokes, Rayleigh et anti-Stokes.

Les spectres Raman (figure 100) ont été enregistrés à température ambiante sous excitation à 514,5 nm fournie par un laser à argon Spectra Physics- Stabilite 2017- 80 mW, les spectres ont été enregistrés en utilisant un spectromètre Jobin-Yvon T64000 équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Pour tous les échantillons, le temps d'acquisition a été fixé à 120 s et trois cycles de mesure ont été effectués. La gamme de nombres d'onde étudiée est comprise entre 200 et 1400 cm^{-1} .



Figure 100 : Spectromètre RAMAN.

V- Analyse thermogravimétrique (ATG) / analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermogravimétrique (TGA, abréviation de l'anglais Thermogravimetric Analysis) mesure le changement de masse d'un matériau en fonction de la température et du temps, dans une atmosphère contrôlée. Son utilisation idéale est de servir à évaluer le contenu volatile, la stabilité thermique, les caractéristiques de dégradation,

L'analyse thermique différenciée (DTA, abréviation de l'anglais Differential Thermal Analysis) mesure la différence de température de l'échantillon par rapport à une référence, différence causée par des événements thermiques à l'intérieur du matériau. D'habitude, elle complète l'analyse TGA par des informations sur les transitions d'une phase à l'autre.

La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de 3 variables : la masse m , le temps t et la température θ . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cas le plus simple, on étudie les transformations d'un composé donné en fonction de la température.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'une microbalance permettant d'opérer sous atmosphère contrôlée (air, N_2), en l'occurrence sous air. Les thermogrammes ont été enregistrés entre 25 et 1000 °C avec une vitesse de chauffe de

5°C/min. Les essais ont été effectués sur des quantités de poudre initiales de 10 à 15 mg environ, contenues dans un creuset en alumine.

VI- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été enregistrés au moyen d'un JEOL JSM 5910-LV fonctionnant à 15 kV. Les échantillons ont été préparés en déposant une petite quantité de la poudre à analyser sur la surface d'un film de carbone adhésif.

Au préalable, les échantillons sont également métallisés à l'or afin de rendre leur surface conductrice. Le système de micro-analyse EDS consiste en un détecteur de type à dérive de silicium (SDD) avec une surface active de 30 mm² et une fenêtre d'élément supra léger. Le système Esprit permet des analyses chimiques quantitatives et semi-quantitatives.

VII- Dispositifs permettant l'étude VUV

Les mesures VUV ont été réalisées par deux systèmes différents, le premier installé à l'ICCF. Les spectres de luminescence VUV ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un système spécifique construit par Horiba Jobin-Yvon. Il consiste en une lampe deutérium D200 VUV monochromatisée permettant des excitations dans le domaine 112-500 nm, Il comprend une lampe Heraeus 200 W D2 monochromatisée à travers le monochromateur Horiba Jobin-Yvon H20-UVL équipé d'un réseau 1200 l / mm). Le faisceau de sortie de la lampe D2 est focalisé sur l'échantillon. Les photons émis par l'échantillon sont recueillis à angle droit de l'excitation et analysés au moyen du monochromateur Horiba Jobin-Yvon IHR 320 équipé d'une caméra CCD Peltier (synapse Jobin-Yvon) ou d'un photomultiplicateur Hamamatsu R980 PMT à réponse S20 dans le domaine 200-800 nm. Le système fonctionne sous vide avec une pression inférieure à 4.10⁻⁶ mbar. La résolution

spectrale de l'installation d'excitation et d'émission est de 1 nm. L'ensemble est piloté par ordinateur le dispositif est présentée sur la Figure 101.

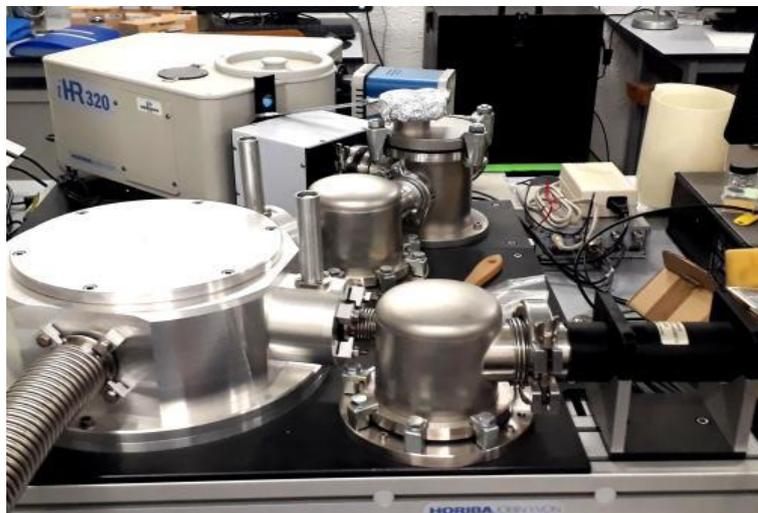


Figure 101 : Dispositif expérimental VUV de l'équipe MI de l'ICCF.

VIII- Mesure des spectres d'émission

Les spectres de photoluminescence (PL) ont été enregistrés à température ambiante en utilisant comme source d'excitation une lampe au xénon CW 450W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX180 de Jobin-Yvon / Horiba et la fluorescence émise est analysée par un monochromateur Jobin-Yvon / Horiba TRIAX550 équipé soit d'un photomultiplicateur R928 Hamamatsu soit d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide (série Jobin-Yvon LN2) comme détecteur. 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.

Les spectres d'émission ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'ondes 450 - 750 nm.

Les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage durant l'acquisition du spectre et le temps de réponse de l'appareillage ont été ajustés avant d'effectuer les mesures.

Les spectres obtenus et les données, seront stockés sur un ordinateur qui permet d'une part de commander le balayage en longueur d'onde des monochromateurs d'émission et

d'excitation et d'autre part de contrôler l'acquisition des données qui sont ensuite traitées au moyen du logiciel Origin 10.

Le schéma de l'appareil est illustré sur le Figure 102.



Figure 102 : Dispositif expérimental UV de l'équipe MI de l'ICCF.

IX- Mesure des déclins de fluorescence

Les déclins de fluorescence ont été enregistrées en utilisant un laser pulsé Nd: YAG OPO Ekspla NT342A (Figure 103) délivrant des impulsions couvrant le domaine UV-IR avec une durée d'impulsion de 3-5 ns, taux de répétition 10 Hz, largeur de raie 5 cm^{-1} , avec une énergie de 0,3 mJ dans l'UV. Les photons émis sont détectés et analysés par un spectrophotomètre Edinburgh FLS980 (monochromateur Czerny-Turner, distance focale de 300 mm, réseau de 1200 mm^{-1} et bande passante minimale de 0,1 nm) équipé d'un PM Hamamatsu R928P PMT (S20 de réponse entre 200-870 nm).

Les résultats de l'acquisition sont ensuite traités à l'aide du logiciel ORIGIN 10.



Figure 103 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de fluorescence et de temps de déclins.

Annexe 2

Optical Materials 62 (2016) 578–583



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Synthesis, structural characterization and VUV excited luminescence properties of $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ polyphosphates

S. Sebai^{a, b}, S. Hammami^a, A. Megriche^a, D. Zambon^b, R. Mahiou^{b, c, *}^a Université de Tunis El Manar, Faculté des sciences de Tunis, UR11-ES18, Unité de Recherche de Chimie Minérale appliquée, Campus Universitaire Farhat Hached El Manar, 2092, Tunis, Tunisia^b Université Clermont Auvergne, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France^c CNRS, UMR 6296, ICCF, F-63178, Aubière, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 July 2016

Received in revised form

27 October 2016

Accepted 12 November 2016

Available online 23 November 2016

Keywords:

Inorganic compounds

Luminescence

X-ray diffraction

Infrared spectroscopy

Raman spectroscopy

ABSTRACT

Stoichiometric phosphors $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0, 0.5, 1$) were prepared in the solid state and were characterized at room temperature using X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy. The obtained $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ polycrystalline samples are single-phased and have centrosymmetric monoclinic structure. The observed results show the presence of characteristic bands due to $(\text{PO}_2)^-$ terminal and P–O–P bridging groups. However, the $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ material seems to be a mixture of the Li and Na homologues. The VUV excitation and emission spectra of as-synthesized compounds were measured. It was found that the Sm^{3+} ions show an orange-red emission which corresponds to the group transitions ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$ ($j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$), with the strongest transition (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$) peaking at around 597 nm. The decay curves were pure exponential. The derived time constants are comprised between 14 μs and 31 μs , the lowest value is for $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$. The decays were modeled in the frame of fast diffusion model with a rough estimation of fast cross-relaxation mechanism which returns a cross-relaxation rate of $3\text{--}7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ and diffusion constant of $1\text{--}2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, many novel luminescent materials have been studied in order to develop phosphors for solid state lighting applications, color displays, scintillations, long lasting phosphors or laser media [1]. It is well known that the properties such as strong photon absorption, high conversion efficiency, good thermal and chemical stabilities are required for the phosphors to use in the aforementioned applications. Particularly, phosphates, used as glasses or crystals and doped with rare-earth ions, have been considered as excellent phosphors [2].

Nevertheless, only a rather small number of condensed phosphates such as cyclophosphates or polyphosphates have been investigated as luminescent materials. However, since they are characterized by relatively large cyclic anions or long chains built up by PO_4^{3-} tetrahedra, each of them sharing two corners with the

neighboring ones, their optical properties are expected to look like that of ultra- or tetraphosphates for which laser emissions have been reported at low threshold using Nd^{3+} as activator [3–5]. The main reason is due to the large separation between the active ions which avoid the interactions by electronic exchange via the ligands and limit the common dipole-dipole or multipolar interactions between the active ions.

Rare earth tetrapolyphosphates have the general formula $\text{M}^I\text{RE}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M}^I = \text{alkaline ions}$, $\text{RE}^{\text{III}} = \text{rare earths ions}$) corresponding to polymerized anionic chains and must be distinguished from the $\text{M}^I\text{RE}^{\text{III}}\text{P}_4\text{O}_{12}$ homologues showing cyclic $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ anions. On the other hand, Sm^{3+} ion is generally considered as an excellent candidate for reddish-orange/orange-red emission, whose energy levels contain several metastable multiplets [6]. The Sm^{3+} emission is interesting for many photonic applications. In addition, only few papers have dealt with luminescence properties of Sm^{3+} ions after excitation in the VUV range in stoichiometric matrices. Moreover, the spectroscopic properties of $(\text{Li,Na})\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ polyphosphate have not been yet investigated to the best of our knowledge. The only reported recent paper concerns the synthesis and optical properties of $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ [7].

In this paper $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ phosphor samples have been

* Corresponding author. Université Clermont Auvergne, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

E-mail address: Rachid.Mahiou@univ-bpclermont.fr (R. Mahiou).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.015>

0925-3467/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

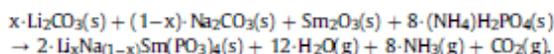
synthesized by solid state reaction method in the aim to investigate the effect of the monovalent alkaline metal cation on the structural and optical properties.

Intention of the work is to get a more close insight into the nature of luminescence centers in these materials under a VUV excitation.

2. Experimental

2.1. Chemical preparation

All $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ polyphosphate samples ($x = 0; 0.5; 1$) were synthesized in the solid state from mixtures of high purity alkaline carbonates Li_2CO_3 (Aldrich, 99%) and Na_2CO_3 (Acros Organics, 99.6%), samarium oxide Sm_2O_3 (Aldrich, 99.9%) and ammonium dihydrogen phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ (Acros Organics, 99%), according to the following reaction:



Proper amounts of the starting materials were weighed stoichiometrically and then mixed thoroughly in an agate mortar for 30 min. The well blended mixture was placed in an alumina crucible and calcined firstly at 200 °C for 12 h in order to remove CO_2 , NH_3 and H_2O and then at 400 °C for 24 h in air. Finally the samples were cooled by switching off the furnace. For commodity in following sections, the samples are abbreviated as Sm_1 ($\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$; $x = 0$), Sm_2 ($\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$; $x = 1$) and Sm_3 ($\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$; $x = 0.5$).

2.2. Structural characterizations

The X-ray diffraction (XRD) investigations were performed at room temperature with a commercial X'Pert Pro Philips diffractometer equipped with a back monochromator using the Bragg-Brentano configuration and the $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) over 2θ range from 10° to 65° with step size of 0.05° . The unit cell parameters were obtained by least squares fitting of all the observed reflections using for this purpose the Fullprof program [8] based on the Rietveld graphical powder indexing cell and space group assignment software [9].

Fourier transform infrared spectra were performed from polycrystalline samples with a Thermo Electron (Nicolet 5700-FTIR model) spectrometer equipped with a diamond micro-Attenuated Total Reflection (ATR) accessory and working with OMNIC software. Spectra were recorded from 1500 to 400 cm^{-1} at a spectral resolution of 4 cm^{-1} and 128 scans were accumulated for improving the signal/noise ratio.

Raman spectra were recorded at room temperature under excitation at 514.5 nm supplied by a Spectra Physics-Stabilite 2017-80 mW argon laser, using a T64000 Jobin-Yvon spectrometer equipped with a CCD detector cooled with liquid nitrogen. For all the samples the acquisition time was fixed at 120 s and three measurement cycles were performed.

2.3. Luminescence analysis

VUV luminescence spectra were recorded at room temperature using specific system built by Horiba Jobin-Yvon allowing excitation in the range $112\text{--}500 \text{ nm}$. It comprises a Heraeus 200 W D_2 lamp monochromatized through Horiba Jobin-Yvon H20-UVL monochromator (grating 1200 l/mm). The output beam of the D_2 lamp is focused on the sample. The emitted photons by the sample are collected at right angle from the excitation and analyzed by

mean of Horiba Jobin-Yvon IHR 320 monochromator equipped with either a Peltier-cooled CCD camera (Jobin-Yvon synapse) or Hamamatsu R980 PMT photomultiplier ($200\text{--}800 \text{ nm}$ range, 520 response). The system operates under vacuum better than 4.10^{-6} mbar . The resolution of both excitation and emission set-up is 1 nm .

The luminescence decays were obtained by pulsed excitation using a pulsed dye laser (continuum ND60) pumped by a Continuum Surelite I-SL10 doubled Nd: YAG laser (10 ns pulse, 0.1 cm^{-1} band-width, 10 Hz repetition rate). The dye laser was followed by H_2 -Raman cell. Mixing of Rhodamines 610 and 640 used as dye solution provides energy up to 4 mJ in the H_2 -Raman anti-stokes shifted blue region. The Raman shifted dye laser beam is spatially isolated from the fundamental dye laser beam by two Pellin-Broca prisms associated with iris diaphragms. The reddish-orange fluorescence of Sm^{3+} was dispersed through a Jobin-Yvon HR 1000 monochromator (focal length: 1 m, $1200 \text{ groove mm}^{-1}$ grating and band-pass of 8 \AA mm^{-1} slits) and detected with Hamamatsu R 1104 PMT photomultiplier. Fluorescence decays were measured with a Lecroy 1 GHz-wave Runner digital oscilloscope.

3. Crystallographic background

It is known that the long-chain polyphosphates with $\text{M}^{\text{I}}\text{RE}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4$ formula (M^{I} = alkaline ions or Tl^+ , RE^{III} = trivalent lanthanide and yttrium ions) are divided into seven structural types labeled with roman numerals from I to VII [10,11]. The lithium $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ and sodium $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ compounds belong to the type I and II respectively and are isotypic with the archetypes $\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{NaNd}(\text{PO}_3)_4$ [12,13]. $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ crystallizes in the monoclinic system with the C2/c ($n^\circ 15$) space group and unit cell parameters $a = 16.379(2) \text{ \AA}$, $b = 7.0499(9) \text{ \AA}$, $c = 9.6936(12) \text{ \AA}$, $\beta = 126.138(2)^\circ$, $Z = 4$, ICSD card $n^\circ 248138$ [14].

$\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ crystallizes in the monoclinic system with the $\text{P2}_1/\text{n}$ ($n^\circ 14$) space group and unit cell parameters $a = 7.1924(13) \text{ \AA}$, $b = 13.091(2) \text{ \AA}$, $c = 9.8480(17) \text{ \AA}$, $\beta = 90.396(10)^\circ$, $Z = 4$, ICSD card $n^\circ 260825$ [15].

Both $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ structures can be described in a quite similar way and consists of a 3D framework. The basic structural units are built of infinite chains of helical ribbons $(\text{PO}_3)_n$ formed by corner-sharing of (PO_4) tetrahedral units with a periodicity of four PO_4 units. The chains are further linked by $[\text{SmO}_8]$ distorted dodecahedra by sharing corners. The rare earth ions polyhedral are isolated from each other since they do not share any oxygen atom leading to a shortest Sm-Sm distances of 5.615 \AA and 5.732 \AA in the Li and Na compounds respectively. Monovalent cations are located into open channels delimited by the phosphorus and rare earths polyhedral arrangements. In the sodium material, the $[\text{SmO}_8]$ dodecahedra and the $(\text{PO}_3)_n$ chains are less symmetrical than in the lithium homologue. In $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ the Sm^{3+} ions are located in unique crystallographic sites with a C_2 symmetry for the Li material and with no symmetry (C_1) for the Na compound.

4. Results and discussion

4.1. Phase identification

Fig. 1 shows the room-temperature X-ray diffraction patterns of the powdered $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0; 0.5; 1$) samples. Despite the very low synthesis temperature ($400 \text{ }^\circ\text{C}$), the XRD measurements indicate a relatively good crystallization of the samples.

For the Li (Sm_2) and Na (Sm_1) samples all the diffraction peaks are well indexed using standard patterns of $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ (space group C2/c , ICSD $n^\circ 248138$) and $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ (space group $\text{P2}_1/\text{n}$,

ICSD n°260825). The cell parameters obtained by least squares fitting using the Fullprof software [8] are gathered in Table 1. Values are much closed to that already published [14,15]. Moreover, no additional peaks corresponding to possible by-products were detected for the three polyphosphates indicating that the synthesis protocol was successful.

The identification of the $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ sample (Sm_3) is more difficult due the closeness of the XRD patterns of $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$. However, a very accurate study of the peak positions in the range $10\text{--}35^\circ$ (2θ) allows concluding that the Sm_3 sample should be a mixture of the stoichiometric Sm_2 and Sm_1 ones, indicating that mixing an equal atomic amount of alkaline ions in order to obtain a solid solution is not possible for the Sm_3 sample. By means of the Fullprof software, it was actually possible to identify two phases named 1 and 2 (see Table 1) respectively related to $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$. Despite of the relative closeness of the structural descriptions, the absence of solid solution by substitution of Li by Na is probably due to the large difference between the respective ionic radii (0.059 nm for Li in a 4-fold coordination and 0.113 nm for Na in a 7-fold coordination).

4.2. IR and Raman spectroscopic studies

Figs. 2 and 3 respectively exhibit the IR and Raman spectra of the title materials $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0; 1; 0.5$). Only the $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ range is relevant for the title compounds. In these spectra, the positions, shapes and intensities of the IR absorption bands and Raman lines are characteristic of condensed polyphosphates with PO_4 corner-sharing tetrahedra, leading to infinite anionic chain structures.

The rough interpretation of the spectra was made on the basis of characteristic vibration bands of PO2 (terminal) and POP (bridging) bonds. A comparison with IR and Raman spectra of similar polyphosphate materials was used to assign tentatively the IR and Raman features [16–19]. The asymmetric and symmetric stretching vibration modes of PO2 species respectively appear in the $1200\text{--}1320$ and $1050\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ranges. The P-O-P bridges are characterized by stretching vibration modes localized in the range $850\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ for the asymmetric vibrations and $650\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ for the symmetric ones. The bands observed at lower frequency ($200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) correspond to asymmetric and symmetric bending vibration modes of the PO2 and P-O-P species. It is very difficult to assign precisely these modes because they can also overlap Sm-O

stretching vibration frequencies and some external modes in the lower frequencies. The intense symmetric stretching vibrations near 700 and 1180 cm^{-1} in Raman spectra are characteristic of long-chain polyphosphates [11]. The $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ (sample Sm_2) and $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ (sample Sm_1) vibrational spectra do match spectra of other rare earth polyphosphates belonging to the type I [20] and II respectively [18].

As it has been observed from X-ray powder diffraction patterns (Fig. 1), the Sm_3 sample is a mixture of stoichiometric Sm_1 and Sm_2 materials. This assertion is well evidenced in the Raman spectra (Fig. 3), especially concerning the $\nu_2(\text{O-P-O})$ vibration band located near 1180 cm^{-1} . This band is clearly split into two components in the Sm_3 sample, each of them belonging respectively to the $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ (Sm_2) and $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ (Sm_1) samples.

4.3. Luminescence properties

Despite that the Sm^{3+} concentration is 100% in Sm_i ($i = 1\text{--}3$), the samples exhibit efficient fluorescence under VUV excitation. The VUV excited fluorescence spectra at room temperature are depicted in Fig. 4. The emission spectra are composed of a group of typical ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$ ($j = 5/2, 7/2, 9/2$ and $11/2$) transition of Sm^{3+} with the strongest band peaking at around 597 nm . No emission from other than the ${}^4\text{G}_{5/2}$ multiplet was observed. The spectra are not well resolved due perhaps to the weak resolution of the luminescence set-up. However, the peak position of the main emitting transitions can be clearly seen.

The positions of these main peaks are reported in Table 2.

Fig. 5 shows the room temperature VUV excitation spectra of Sm^{3+} in Sm_i ($i = 1\text{--}3$) monitoring the fluorescence emission ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$.

The spectra are composed of a two broad bands peaking at around 161 nm and 180 nm . A weak shoulder appears on the high energy side of the spectra at around 150 nm . In general, most of the excitation bands for lanthanide-activated phosphors in VUV range originate from the following processes:

- 1 f-d transition of the rare earth ions. The 4f-5d dipolar electric transitions, between these two configurations of opposite parity, are allowed by the Laporte parity selection rules and consequently they give rise to intense and broad absorption. Because, the outer 5d orbitals are involved and the 5d electrons strongly interact with the neighboring ligands in the host, the positions of the $4f^{n-1}5d$ levels are more easily influenced by the crystal field interaction than the $4f^n$ levels are. Although the $4f^5 \rightarrow 4f^4\text{-}5d$ of Sm^{3+} ions have been reported in some phosphates hosts [21,22], the experimental data of this transition in composite oxides host are few. However it is supposed that the broad band with a maximum around 161 nm probably relates to this transition. It cannot be excluded that probably this band overlaps the host lattice absorption (HA).
- 2 charge transfer band (CTB) from coordination anions to the rare earth cations (electron transitions of $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$). Generally, the typical Sm^{3+} activated phosphors usually show charge-transfer absorption of $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ in the VUV region. The broad band at around 180 nm may originate from the CTB of Sm^{3+} , since the CTB of Sm^{3+} in some oxide hosts is reported around this wavelength [23].
- 3 The absorption of the host lattice. It is supposed that the weak band with a maximum around 150 nm probably relates to the host absorption (HA) based on the following facts: the absorption of some phosphates host lattice have been reported near this wavelength (at 152 nm in $\text{YPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ [24], at 147 nm in $\text{La}(\text{PO}_3)_3:\text{Sm}^{3+}$ at 10 K [21], at 148 nm in $\text{LiY}_2\text{P}_4\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ at 10 K [22], and at 152 nm in $\text{K}_2\text{LnZr}(\text{PO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}$ [25]. In these

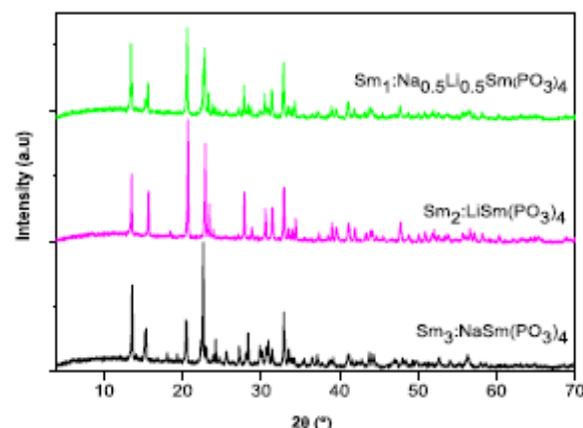


Fig. 1. XRD patterns of Sm_1 : $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$, Sm_2 : $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ and Sm_3 : $\text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ compounds.

Table 1
Refined unit cell parameters of Sm₁: NaSm(PO₃)₄, Sm₂: LiSm(PO₃)₄ and Sm₃: Li_{0.5}Na_{0.5}Sm(PO₃)₄ samples.

Compounds	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Space group
NaSm(PO ₃) ₄	7.1954(4)	13.0792(9)	9.8464(6)	90.484(6)	P2 ₁ /n
	7.1924(13)	13.091(2)	9.8480(17)	90.396(10)	[15]
LiSm(PO ₃) ₄	16.3621(7)	7.0432(2)	9.6784(4)	126.126(3)	C2/c
	16.379(2)	7.0499(9)	9.6936(12)	126.138(2)	[14]
Li _{0.5} Na _{0.5} Sm(PO ₃) ₄ : phase 1	7.1912(1)	13.0817(6)	9.8373(15)	90.662(4)	P2 ₁ /n
Li _{0.5} Na _{0.5} Sm(PO ₃) ₄ : phase 2	16.3649(5)	7.0433(6)	9.6785(1)	126.132(7)	C2/c

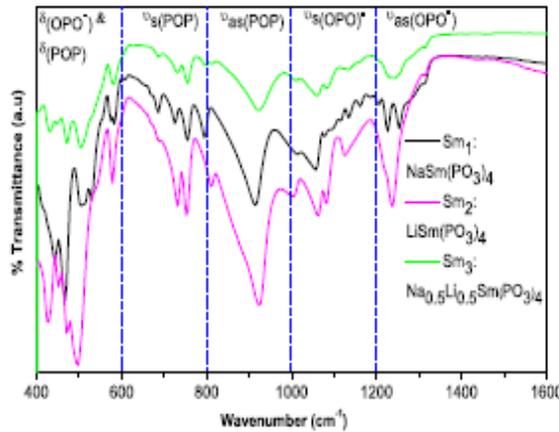


Fig. 2. Infrared spectra of Sm₁: NaSm(PO₃)₄, Sm₂: LiSm(PO₃)₄ and Sm₃: Li_{0.5}Na_{0.5}Sm(PO₃)₄ compounds.

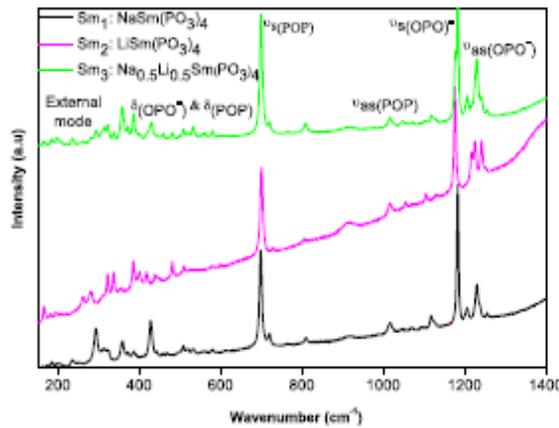


Fig. 3. Raman spectra of Sm₁: NaSm(PO₃)₄, Sm₂: LiSm(PO₃)₄ and Sm₃: Li_{0.5}Na_{0.5}Sm(PO₃)₄ compounds.

reported papers, this band appears as strong in intensity comparatively to our samples. The reason is perhaps that the concentration of Sm³⁺ ions is weak in the reported compounds (<4%) comparatively to our stoichiometric compounds. We have no references related to the dependences of the intensity of the HA band on the Sm³⁺ concentration. However the position of this band is reported at 168 nm in Ba₃(PO₄)₂:Sm³⁺ [26]. For this reason, we have considered that this band also contains f-d transition of Sm³⁺ as for example observed in La(PO₃)₃ [21]. In these schemes, we confirm that the band peaking at around 180 nm is ascribed to the Charge Transfer Band (CTB) as reported for YPO₄: Sm³⁺ where the CTB is located at 172 nm [24].

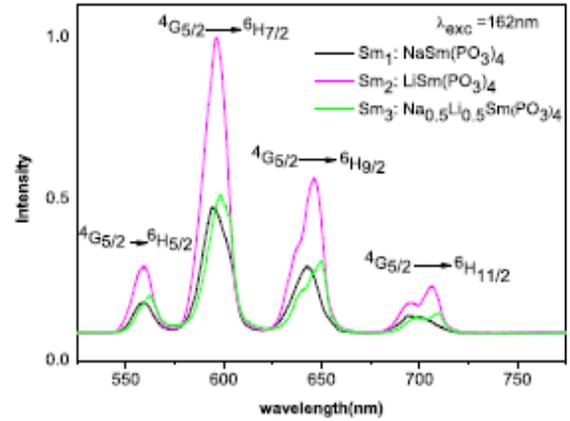


Fig. 4. Emission spectra of Sm³⁺ in Sm₁: NaSm(PO₃)₄, Sm₂: LiSm(PO₃)₄ and Sm₃: Na_{0.5}Li_{0.5}Sm(PO₃)₄ (Sm₃) at room temperature under excitation at 162 nm.

Table 2
Position of the main emission peaks of Sm³⁺ in NaSm(PO₃)₄ (Sm₁), LiSm(PO₃)₄ (Sm₂) and Na_{0.5}Li_{0.5}Sm(PO₃)₄ (Sm₃) at room temperature under excitation in the VUV at 162 nm.

⁴ G _{5/2}	Sm ₁ (nm)	Sm ₂ (nm)	Sm ₃ (nm)
→ ⁶ H _{5/2}	558.6	559.6	562
→ ⁶ H _{7/2}	594	596.5	598.9
→ ⁶ H _{9/2}	643	637.1	639.9
		646.5	649.9
→ ⁶ H _{11/2}	694	695	706.5
		698.8	709.5

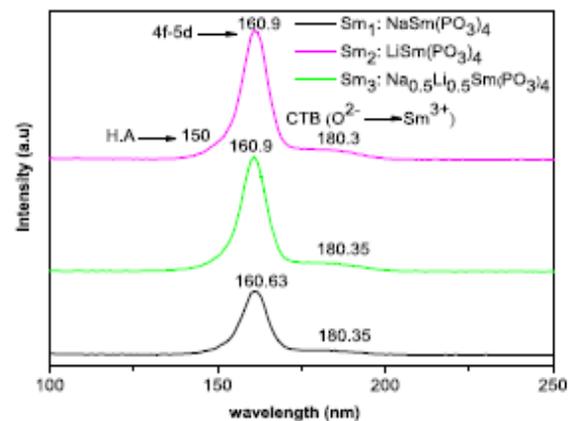


Fig. 5. VUV excitation spectra of Sm³⁺ in Sm₁: NaSm(PO₃)₄, Sm₂: LiSm(PO₃)₄ and Sm₃: Na_{0.5}Li_{0.5}Sm(PO₃)₄ at room temperature monitoring the ⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2} emission at 643 nm.

Fig. 6 show the influence of alkali ion onto the lifetimes of fluorescence of Sm^{3+} originating from the ${}^4\text{G}_{5/2}$ level collected at 300 K under excitation in the ${}^4\text{I}_{11/2}$ level (–483 nm) using a pulsed laser. The decays are simple exponential with the time constants of 14.8 μs , 31.2 μs and 23.5 μs for Sm_1 , Sm_2 and Sm_3 respectively.

These values are lower than the radiative lifetime of ${}^4\text{G}_{5/2}$ measured in phosphate diluted samples where it reaches 4.36 ms [27], but they are of the same order of that measured at room temperature in $\text{CsSm}(\text{PO}_3)_4$ polyphosphate where the ${}^4\text{G}_{5/2}$ fluorescence decay is exponential with the time constant of 18 μs [28]. This comparison seems indicates that the Li^+ ion plays certainly a role in the decrease of the non-radiative relaxation which is responsible mainly on the shortening of the luminescence decays comparatively to the pure radiative relaxation. Such observations will be the subject of further experiments.

Generally, the fluorescence decays of ${}^4\text{G}_{5/2}$ excited level of Sm^{3+} in phosphates are non-exponential for Sm^{3+} amounts higher than few percent (>4–5%) and are described in the framework of ion-ion electric dipole interactions (dipole-dipole, dipole-quadrupole or quadrupole-quadrupole) and fitted using the well-known Inokuti-Hirayama model [27, and the references cited therein]. In this model, in addition of the non-exponential character of the decays, shortening of the decays with increasing the Sm^{3+} concentration is explained by the cross-relaxation (CR) in Sm^{3+} pairs which is due to the energy transfer from the Sm^{3+} ion in an excited ${}^4\text{G}_{5/2}$ state to a nearby Sm^{3+} ion in the ground ${}^6\text{H}_{5/2}$ state [29]. Despite that this model is non-applicable when the decays are exponential the rate of this CR energy transfer could be roughly estimated using the following equation defined as:

$$X_{\text{CR}} = \frac{I(0)}{\int_0^{\infty} I(t) dt} - \frac{1}{\tau_0} \quad (1)$$

where $I(t)$ is the fluorescence intensity emitted from the excited level and τ_0 is the isolated ion lifetime determined from the long time part of the decay in the low concentration sample; namely the radiative lifetime which is estimated as 4.36 ms [27]. Since the recorded decays of Sm^{3+} ions in Sm_i ($i = 1-3$) are purely exponentials, equation (1) can be simply written as:

$$X_{\text{CR}} = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \quad (2)$$

with $\tau_0 = 4.36$ ms, $\tau = 14.8$ (Sm_1), 31.2 (Sm_2) and 23.5 (Sm_3) μs , the derived X_{CR} values are 7.1×10^4 , 3.2×10^4 and 4.2×10^4 s^{-1} for

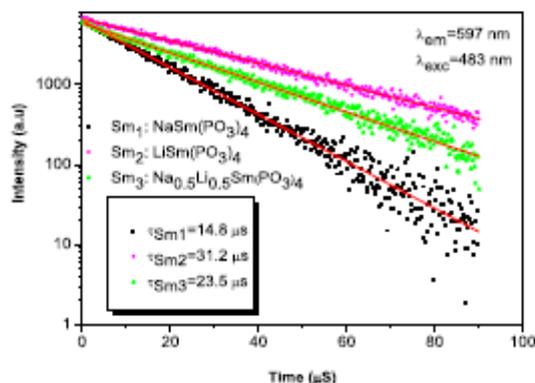


Fig. 6. Decay curves of ${}^4\text{G}_{5/2}$ excited state of Sm^{3+} ions in Sm_1 : $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$, Sm_2 : $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ and Sm_3 : $\text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$.

respectively (Sm_1), (Sm_2) and (Sm_3). Cross-relaxation rate values determined here are in reasonable agreement with the values found for Sm^{3+} embedded in $\text{KYP}_4\text{O}_{12}$ [30].

However, the exponential character of the fluorescence decays of Sm^{3+} in Sm_i ($i = 1-3$) can be more explained by a fast diffusion and trapping model where the light spreads over the entire lattice among the intrinsic Sm^{3+} ions before to be trapped by impurities present even in the purest matrices. This means that the fast diffusion that occurs in very short time reduce the mean distance between an excited donor (D^*) and an acceptor (A). A localized donor-to-acceptor interaction takes place, leading to an exponential decay of donors as an average of the microscopic rate equation solution of each $\text{D}^*\text{-A}$ pair separated by distance R that contributes to the usual Inokuti-Hirayama solution.

In this model, the intrinsic lifetime τ is described by the relation:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + 4\pi DC_A\rho \quad (3)$$

where τ_0 is the radiative lifetime, C_A and ρ are respectively the concentration and the radius of sphere of influence of impurities and D is the effective diffusion coefficient.

Assuming that the major part of the impurities are introduced in the lattice by Sm_2O_3 (99.9%) we have estimated the value of C_A around 4.3×10^{18} ions/ cm^3 (the nominal concentration of Sm^{3+} ions in Sm_i ($i = 1-3$) is around $4.3-4.4 \times 10^{21}$ ions/ cm^3).

With $\tau_0 = 4.36$ ms, $\tau = 14.8$ (Sm_1), 31.2 (Sm_2) and 23.5 (Sm_3) μs and $\rho \approx 5.7$ Å (Assuming a short range ion-ion interaction) we get a D value lying between -1 or 2×10^{-8} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. These values are in agreement with that found for stoichiometric rare-earth based compounds [31].

5. Conclusion

In this paper, we presented the optical properties of trivalent samarium ions in stoichiometric $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ ($x = 0, 1, 0.5$) compounds. These compounds were synthesized using solid-state method. The characterization by X-ray diffraction, IR and Raman spectroscopy indicate that $\text{LiSm}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{NaSm}(\text{PO}_3)_4$ samples have monophasic structure, while $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ sample seems to be a mixture of the stoichiometric Li and Na polyphosphates.

The VUV excitation spectra show clearly that the Sm^{3+} ions are mainly excited through the host lattice absorption band which overlap with the first 4f-5d excited configuration of Sm^{3+} ions. Fluorescence spectra and fluorescence lifetimes corresponding to ${}^4\text{G}_{5/2}$ level of Sm^{3+} have been measured and analyzed. The Sm^{3+} fluorescence is characteristics of the emission transitions connecting the first excited state ${}^4\text{G}_{5/2}$ to the ${}^6\text{H}_j$ ($j = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) ground states levels of Sm^{3+} giving rise to red/orange fluorescence observable by naked eyes. Despite that the luminescence decays are purely exponential, the nearest neighbor transfer rates by mean of cross-relaxation mechanism and the diffusion coefficient have been estimated and fit well the already reported results.

References

- [1] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto (Eds.), Practical Applications of Phosphors, CRC Press, NY, 2006. ISBN 9781420043693. CAT # 43092.
- [2] a) R. Praveena, V. Venkatramu, P. Balu, C.K. Jayasankar, Phys. B 403 (2008) 3527; b) M. Ferid, Sciences Chimie, in: Etude des propriétés cristallographiques et physiques de phosphates condensés de terres rares, EPU (Editions Publibook Université), 2006. ISBN 9782748305494.
- [3] H.G. Danielmeyer, H.P. Weber, IEEE J. Quantum Elect. QE-8 (10) (1972) 805.
- [4] T. Yamada, K. Nakano, J. Otsuka, J. Appl. Phys. 45 (1974) 5096.
- [5] M. Malinowski, W. Strek, J. Phys. C Solid State Phys. 20 (1987) 2595.
- [6] R. Yu, H.M. Noh, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, H.S. Lee, K. Jang, S.S. Yi, J. Lumin. 152 (2014) 133.
- [7] N. Ben Hassen, M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, Opt. Mater. 46 (2015)

- 355.
- [8] J. Rodriguez-Carvajal, Reference Guide for the Computer Program Fullprof, Laboratoire Léon Brillouin, CEA–CNRS, Saclay, France, 2000.
- [9] H.M. Bievelde, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.
- [10] M. Bagieu-Beucher, J.C. Güitel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 559 (1988) 123.
- [11] K. Jaoudi, H. Naili, N. Zouari, T. Mhiri, A. Daoud, *J. Alloys Compd.* 354 (2003) 104.
- [12] H.-Y.P. Hong, *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 635.
- [13] H. Koizumi, *Acta Cryst.* B32 (1976) 2254.
- [14] D. Zhao, F. Li, W. Cheng, H. Zhang, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* 66 (2010) i3.
- [15] D. Zhao, L. Zhang, F. Li, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* E66 (2010) i53.
- [16] I. Szczygieł, L. Macalik, E. Radomska, T. Znamierowska, M. Maczka, P. Godlewska, J. Hanuza, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1192.
- [17] W. Jungowska-Hornowska, L. Macalik, R. Lisiecki, P. Godlewska, A. Matraszek, I. Szczygieł, J. Hanuza, *Mater. Chem. Phys.* 117 (2009) 262.
- [18] J. Amami, M. Ferid, M. Trabelsi-Ayedi, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 2144.
- [19] A. Jouini, M. Ferid, M. Trabelsi-Ayedi, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 437.
- [20] R.J. Wiglusz, R. Pazik, A. Lukowiak, W. Stręk, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 1321.
- [21] T. Shalapska, P. Dorenbos, A. Gektin, G. Stryganyuk, A. Voloshinovskii, *J. Lumin.* 155 (2014) 95.
- [22] P. Dorenbos, T. Shalapska, G. Stryganyuk, A. Gektin, A. Voloshinovskii, *J. Lumin.* 131 (2011) 633.
- [23] B. Yan, X.Z. Xiao, *J. Alloys Compd.* 433 (2007) 251.
- [24] E. Nakazawa, E. Shiga, *J. Lumin.* 15 (1977) 255.
- [25] Z.-J. Zhang, X. Lin, J.-T. Zhao, G.-B. Zhang, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 224.
- [26] H. Liang, Y. Tao, Q. Zeng, H. He, S. Wang, X. Hou, W. Wang, Q. Su, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 797.
- [27] P. Solarz, M. Sobczyk, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1826.
- [28] M. Ben Hassen, M. Ferid, K. Horchani-Naifer, M. Ferid, *Mater. Res. Bull.* 63 (2015) 99.
- [29] G. Blasse, G.J. Dirksen, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 978.
- [30] M. Malinowski, B. Jacquier, G. Boulon, W. Wolinski, *J. Lumin.* 39 (1988) 301.
- [31] R. Mahiou, B. Jacquier, C. Madej, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5931.

Publication et communications

S. Sebai, S. Hammami, A. Megriche, D. Zambon, R. Mahiou, “Synthesis, structural characterization and VUV excited luminescence properties of $\text{Li}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{Sm}(\text{PO}_3)_4$ polyphosphates”. Opt. Mater. 62 (2016) 578-583.

Septembre 2017: Participation au JNCO-2017

Octobre 2016: Participation au 13^{ème} Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X: Applications et Développements Récents

Décembre 2014 : Participation aux 18^{èmes} Journées Nationales de Chimie - JNC 2014

Décembre 2013 : Participation aux 6^{èmes} journées de chimie de l'état solide.

**Title: Synthesis and characterization of polyphosphates
(Li/Na/K)(Y,La,Ln)(PO₃)₄ (Ln = Eu³⁺, Sm³⁺). Investigation of luminescence properties
under VUV-UV excitation.**

Résumé

Ce travail est consacré à l'élaboration de luminophores à base de polyphosphates d'ions alcalins et de terres rares, stœchiométriques ou activés en ions Eu³⁺ et Sm³⁺, émetteurs de fluorescence sous excitation VUV. Ces matériaux, de formulation Li_xNa_{1-x}Y_{1-y}Eu_y(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 et 0,01 ≤ y ≤ 1), Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1), Na_xK_{1-x}La(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,8 ; 0,9 ; 1) et Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0,5 ; 1), ont été synthétisés par voie céramique et caractérisés principalement par diffraction des rayons X, spectroscopies infrarouge et Raman et analyses thermiques. Les analyses physico-chimiques et optiques, notamment grâce aux propriétés de sonde structurale de l'ion Eu³⁺, démontrent que la substitution croisée des ions alcalins Li⁺, Na⁺ et K⁺ n'est possible que dans une proportion relativement faible, ce qui est lié aux différences de structures cristallographiques de ces matériaux. L'analyse des données spectroscopiques de l'ion Eu³⁺ selon la théorie de Judd et Ofelt confirme le lien étroit existant entre les propriétés optiques et structurales dans ces matériaux. Les spectres d'excitation sont caractérisés par une bande intense localisée dans le domaine VUV, respectivement due au mécanisme de transfert de charge Y³⁺-O²⁻ et Eu³⁺-O²⁻ dans les phases à l'yttrium dopées en ions Eu³⁺ et aux bandes 4f-5d pour les matériaux concentrés en ions Sm³⁺. Les matériaux concentrés en ions Eu³⁺ et Sm³⁺ sont émetteurs d'une intense fluorescence rouge et orange respectivement, démontrant l'absence d'extinction par concentration.

Mots-clés : Phosphates, analyses structurales, terres rares, luminescence.

Summary

This work is devoted to the development of phosphors based on polyphosphates of alkaline and rare earth ions, stoichiometric or activated with Eu³⁺ and Sm³⁺ ions, considered as light emitters under VUV excitation. These materials, with formula Li_xNa_{1-x}Y_{1-y}Eu_y(PO₃)₄ (x = 0 ; 0.25 ; 0.5 ; 0.75 ; 1 and 0.01 ≤ y ≤ 1), Li_xNa_{1-x}La(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.8 ; 0.9 ; 1), Na_xK_{1-x}La(PO₃)₄ : 5 % Eu³⁺ (x = 0 ; 0.1 ; 0.2 ; 0.8 ; 0.9 ; 1) and Li_xNa_{1-x}Sm(PO₃)₄ (x = 0 ; 0.5 ; 1), were synthesized in the solid state and characterized mainly by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopies and thermal analysis. Physical-chemical and optical analyses, in particular using the Eu³⁺ ion as a structural probe, show that the cross-substitution of Li⁺, Na⁺ and K⁺ alkaline ions is possible only in a relatively small proportion, which is linked to the differences in crystallographic structures of these materials. The analysis of the Eu³⁺ ion spectroscopic data according to Judd and Ofelt theory confirms the close link between optical and structural properties in these materials. Excitation spectra are characterized by an intense band localized in the VUV domain, respectively due to the charge transfer mechanism Y³⁺-O²⁻ and Eu³⁺-O²⁻ for the Eu³⁺ doped yttrium materials and to the 4f-5d inter-configuration for the Sm³⁺ concentrated materials. Materials concentrated in Eu³⁺ and Sm³⁺ ions emit intense red and orange fluorescence respectively, demonstrating the absence of concentration quenching.

Keywords: Phosphates, structural analysis, rare earths, luminescence.