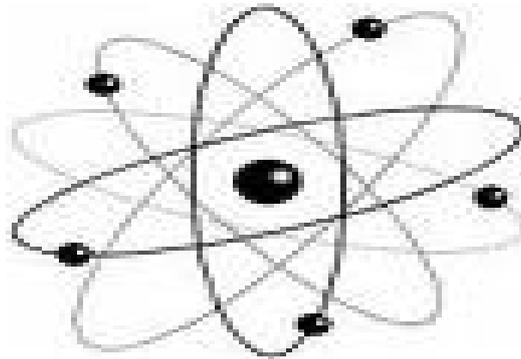




République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Med Khider Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



Département des Sciences de la Matière      Domaine des Sciences de la Matière  
Filière de Physique  
Spécialité Physique des Matériaux



*Mémoire de fin d'étude en Master*

*Intitulé :*

**Élaboration et Caractérisation de  $\text{YPO}_4$   
dopé par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$**

Présenté par:

**Khaoula Djelloul**

Devant le Jury Composé par :

*M. Mohamed Toufik Soltani*

*M<sup>me</sup> Souad Hachani*

*M<sup>me</sup> Majda Hamzaoui*

*Professeur*

*M.C. «B»*

*M.C. «B»*

*Université Med Khider- Biskra*

*Université Med Khider- Biskra*

*Université Med Khider - Biskra*

*Président*

*Rapporteur*

*Examineur*



# Remerciements

*Avant tout, El hamdoul Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique du Solide du département des Sciences de la Matière de l'Université Mohamed Khideur de Biskra. Je tiens à remercier Monsieur Omari Mahmoud Chef du département des Sciences de la Matière.*

*Je remercie mon encadreur Mademoiselle souad Hachani, Maitre de conférence "B" à l'université de Biskra, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.*

*Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur mohamed toufik Soltani, Professeur à l'université de Biskra, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire.*

*Mes remerciements les plus élogieux à Madame majda Hamzaoui, Maître de conférences "B" à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.*

*Je remercie tous les membres du Laboratoire de Physique du Solide et de Chimie du département des sciences de la Matière et tous les responsables de la salle des fours du département de Génie Mécanique.*

*Je remercie également tous mes amis avec qui j'ai divisé tant de moments de la vie, contente et difficile, et qui m'ont aidé à croiser certains essais au cours de cette période.*

*C'était pour moi une grande chance de pouvoir préparer ce mémoire avec le Laboratoire des physiques et chimie, j'ai réalisé ce travail grâce à la contribution d'un grand nombre de personnes, et pour cela n'importe ce que je dis, je ne pourrai jamais les remercier.*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Définitions générales**

I.1. Le phosphore .....	4
I.2. Les Lanthanides .....	4
I.3. Aspect géologique des orthophosphates de terres rares .....	4
I.4. Classification et nomenclature des phosphates .....	5
I.4.1. Les monophosphates: O/P = 4 .....	7
I.4.2. Les phosphates basiques : O/P > 4 .....	7
I.4.3. Les phosphates condensés: O/P < 4 .....	7
I.4.3.a. Les ultraphosphates .....	8
I.4.3.b. Les cyclophosphates (métaphosphates) .....	9
I.4.3.c. Les polyphosphates à courte chaîne et à chaîne infinie .....	10
I.5. Les phosphates comme luminophores .....	11
I.6. Choix de la matrice et choix des dopants .....	12
I.6.1. Choix de la matrice .....	12
I.6.2. Choix des dopants .....	13
I.6.2.a. Définition du Quantum Cutting .....	13
I.6.2.b. Le Quantum Cutting basé sur le couple $Gd^{3+}$ - $Eu^{3+}$ .....	14
I.7. Caractéristiques structurales des monophosphates de terres rares .....	16
I.7.1. Caractéristiques structurales de $YPO_4$ .....	18
Références bibliographiques .....	20

---

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

II.1. Méthodes de synthèse des monophosphates .....	23
II.2. Importance de la méthode de synthèse des QC phosphores .....	23
II.3. Élaboration des monophosphates d'yttrium .....	24
II.3.1. Produits de base .....	24
II.3.2. Méthode hydrothermale .....	24
II.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	30
II.5. Spectroscopie de diffraction Rayons X .....	31
Références bibliographiques .....	34

## **Chapitre III: Résultats et discussion**

III. 1. Caractérisation structurales des monophosphates d'yttrium .....	35
III.1.1. Travaux antérieurs .....	35
III.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	35
III.1.3. Spectroscopie de Diffraction de Rayons X .....	44
Références bibliographiques .....	47

<b>Conclusion générale</b> .....	48
----------------------------------	----

Annexe A .....	49
----------------	----

Résumé .....	51
--------------	----

# Table des figures

<b>I.1 : (a)</b> Minéral monazite ( $\text{CePO}_4$ ), <b>(b)</b> Minéral xénotime ( $\text{YPO}_4$ ) .....	6
<b>I.2 : (a)</b> Minéral rhabdophane, <b>(b)</b> Minéral weinschenkite .....	6
<b>I.3 :</b> L'anion tétraédrique $\text{PO}_4$ isolé .....	8
<b>I.4 :</b> L'anion cyclique $\text{P}_3\text{O}_9$ d'un tri-métaphosphate .....	9
<b>I.5.</b> L'anion $\text{P}_2\text{O}_7$ ou pyrophosphate .....	10
<b>I.6 :</b> Diagramme des niveaux d'énergie du couple ( $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ ) .....	14
<b>I.7 : (a) :</b> Structure cristalline de $\text{YPO}_4$ (tétragonal), <b>(b) :</b> Les représentations polyédriques de $\text{PO}_4$ (tétraèdre) et $\text{YO}_8$ (dodécaèdre), lien le long de l'axe a .....	19
<b>I.8 :</b> Représentation d'une maille $\text{YPO}_4$ de type xénotime .....	19
<b>II.1:</b> Conditions de température et pression de la synthèse hydrothermale .....	26
<b>II.2 :</b> Autoclave de 23 ml de fabrication locale .....	27
<b>II.3 :</b> Autoclave fermée prête à l'utilisation .....	27
<b>II.4 :</b> Balance KERN ALS 220-4N .....	29
<b>II.5 :</b> Étuve Heraeus .....	29
<b>II.6 :</b> Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	30
<b>II.7 :</b> Le principe de la Diffraction de Rayons X .....	32
<b>II.8:</b> Diffractomètre BRUKER D8 Advance .....	33
<b>III.1 :</b> Les modes de vibrations caractéristiques des tétraèdres $\text{PO}_4^{3-}$ .....	37
<b>III.2 :</b> Spectres FTIR des échantillons $\text{YPO}_4$ directement après l'élaboration .....	38
<b>III.3 :</b> Spectres FTIR de $\text{YPO}_4$ pur directement après l'élaboration et T.T. à $850^\circ\text{C}$ .....	42
<b>III.4 :</b> Spectres FTIR de $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ directement après l'élaboration et traité thermiquement .....	42
<b>III.5 :</b> Spectres FTIR de $\text{YPO}_4 : \text{Gd}^{3+}$ directement après l'élaboration et traité thermiquement .....	43

<b>III.6</b> : Spectres FTIR de $\text{YPO}_4$ : $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Gd}^{3+}$ directement après l'élaboration et traité thermiquement .....	43
<b>III.7</b> : Fenêtre 'Search Peaks' du logiciel X'Pert HighScore .....	44
<b>III.8</b> : Diffractogrammes RX de $\text{YPO}_4$ dopé et codopé par les ions $\text{Eu}^{3+}$ et $\text{Gd}^{3+}$ .....	45

# Liste des tableaux

<b>I.1</b> : Quelques Phosphates commerciaux utilisés pour l'éclairage .....	12
<b>I.2</b> : PIR-QC dans $\text{YPO}_4$ : Propriétés de luminescence et rendement quantique .....	13
<b>I.3</b> : Quelques phosphores activés par le couple $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$ .....	16
<b>I.4</b> : Rayons ioniques $R_i$ des éléments Ln et de Y, trivalents, en coordinance 8 et 9 .....	17
<b>I.5</b> : Les caractéristiques structurales du deuxième type de $\text{LnPO}_4$ .....	18
<b>II.1</b> : Produits commerciaux utilisés .....	24
<b>III.1</b> : Bandes de vibration de l'anion $\text{PO}_4^{3-}$ et leurs désignations .....	36
<b>III.2</b> : Les bandes d'absorption IR et leur attributions des échantillons $\text{YPO}_4$ .....	39
<b>III.3</b> : Les 3 pics les plus intenses des diffractogrammes enregistrés .....	45

# *Introduction générale*

Dans le domaine de la visualisation et en particulier en ce qui concerne les écrans plats à décharge plasma, les matériaux optiquement actifs sont excités dans l'Ultra-Violet du Vide (VUV: Vacuum Ultra Violet). Ce rayonnement exciteur est obtenu par une décharge électrique créant un plasma dans un mélange Ne-Xe, de composition connue, dont le domaine de longueur d'onde s'étend à haute énergie, de 147 nm à 190 nm. Cette technologie, intéressante pour réaliser des panneaux de grande dimension, exige cependant la mise au point de nouveaux luminophores afin de s'adapter aux nouvelles contraintes en excitation, voire l'amélioration du rendement des luminophores existants [1-4].

Dans le cas de l'éclairage, le mercure nocif pour l'environnement, qui est présent dans les tubes fluorescents doit être supprimé [5]. Dans ce cadre, le remplacement du mercure par un mélange de gaz Ne-Xe est nécessaire, en se basant sur la technologie des panneaux à plasma. Cependant, tout comme pour les écrans d'affichage, il convient de développer des luminophores permettant d'obtenir un rendement de conversion VUV/Visible similaire à celui des lampes à décharge utilisant le mercure comme source d'excitation. Donc il faut chercher un nouveau luminophore pour la conversion VUV-visible à rendement quantique supérieur à un et ceci est possible en appliquant le 'QuantumCutting, QC' [3,6].

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration et la caractérisation de phosphates de terres rares à rendement quantique supérieur à 1 sous excitation VUV pour l'éclairage et les écrans plats à décharge plasma.

Notre choix phosphates de terres rares comme matrice et ions ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) comme dopants est basé sur les propriétés suivantes :

- ✓ La stabilité chimique et thermique de ces composés [4,7-9].
- ✓ La largeur de la bande interdite ( $E_g \sim 8.6$  eV) [3].
- ✓ L'efficace dans le domaine de QC [10].
- ✓ Les caractéristiques de  $YPO_4$  élaboré par la méthode Hydrothermale [11-12].

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

**Le premier chapitre** "*Définitions générales*" concerne la définition de quelques notions de base, la classification des phosphates, choix de la matrice et des dopants et les caractéristiques structurales de  $YPO_4$ .

**Le deuxième chapitre** "*Techniques expérimentales*" concerne la présentation de la méthode Hydrothermale et le dispositif utilisé pour élaborer les monophosphates d'Y activés par les ions  $Eu^{3+}$  et  $Gd^{3+}$  suivie par l'exposition des techniques expérimentales (FTIR et DRX).

**Le troisième chapitre** "*Résultats et discussions*", dans ce dernier chapitre nous présentons et nous discutons les résultats obtenus au cours de ce travail.

## ***Références bibliographiques***

- [1] R.T. Wegh, PhD thesis, University Utrecht, 1999.
- [2] L. Beauzamy, thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, 2007.
- [3] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [4] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009.
- [5] Communiqué du Syndicat de l’Eclairage: « Les lampes à décharge et l’environnement », 2nde édition, Novembre 1997.
- [6] C. Ronda, « Luminescent materials with quantum efficiency larger than 1, status and prospects », *J. Lumin.* 100 (2002) 301-305.
- [7] Muriel Bagieu, Thèse, L’université scientifique et médicale et l’institut national polytechnique de Grenoble, France, 1980.
- [8] A. Durif, « Cristal chemistry of condensed phosphates », Plenum Press, New York, 1995.
- [9] Sandrine Lucas, thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2003. [9] Q.Y. Zhang,
- [10] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Progress in Materials Science* 55, 353–427, 2010.
- [11] Hua Lai, Ying Du, Min Zhao et al., *Ceramics International* 40, p.p. 1885-1891, 2014.
- [12] Hua Lai, Ying Du, Min Zhao et al., *Materials Science and Engineering B* 179, p.p. 66-70, 2014.

# *Chapitre I :*

## *Définitions Générales*

### ***1.1. Le phosphore***

Même s'il est vraisemblable que l'alchimiste arabe Alchid Bechil ait déjà connu le phosphore dès le 12<sup>ème</sup> siècle, la découverte de cet élément est attribuée à Hennig Brandt en 1669 en Allemagne. Il obtient un matériau blanc qui luisait dans l'obscurité, et brûlait en produisant une lumière éclatante. Il le nomma 'phosphore' ; ce nom dérive du mot grec fosforos qui signifie porteur de lumière [1-2].

Il existe donc une tradition ancienne reliant les composés du phosphore à leurs propriétés « lumineuses ». Ainsi trois siècles après la découverte du phosphore, les phosphates se sont développés soit comme émetteurs de lumière soit comme agent de transmission du rayonnement. Leurs propriétés et les applications qui en dérivent s'intéressent à des phénomènes extrêmement variés découlant des processus de luminescence et d'optique non linéaire. Toutefois leur grand domaine d'application a été et reste actuellement l'éclairage [3].

### ***1.2. Les Lanthanides***

Les terres rares (TR) représentent le groupe des lanthanides (Ln) qui comprend les éléments allant, dans la classification périodique :

- Du lanthane (La) au gadolinium (Gd) pour les terres rares cériques.
- Du terbium (Tb) au lutetium (Lu) pour les terres rares yttriques auxquelles sont ajoutés, du fait des propriétés chimiques voisines et de leur présence fréquente dans les mêmes minéraux, L'yttrium (Y) et le scandium (Sc) [4-5].

On note que le terme « terres rares » englobe les lanthanides (couche 4f incomplète) et les actinides (couche 5f incomplète), la plupart des actinides sont moins étudiés en luminescence à cause de leur caractère radioactif c'est pourquoi si on parle de la luminescence des terres rares on fait référence aux lanthanides [6].

### ***1.3. Aspect géologique des orthophosphates de terres rares***

Dans la nature, il existe plus de 300 phosphates minéraux classés en de nombreux groupes en fonction de l'élément cationique les constituant [7]. Les phosphates de terres rares sont les principaux minéraux contenant des terres rares dans l'environnement naturel, ils représentent un petit groupe d'une quinzaine de minéraux. Les plus connus sont la monazite et le xénotime. L'histoire géologique de ces composés minéraux montre qu'ils existent depuis plusieurs millions d'années [8].

Le minéral monazite est un orthophosphate (monophosphates) de terres cériques contenant des terres yttriques en faible proportion et des quantités variables de thorium :  $(\text{Ce, La, Nd, Y, Th})\text{PO}_4$ .

Son nom vient du grec « monazeis » qui signifie « être seul » par allusion aux cristaux isolés de monazite dans les roches pegmatites. Les cristaux sont généralement translucides, d'aspect brillant résineux avec des couleurs allant du jaune clair au brun [9] (figure I.1.a).

Le xénotime est un phosphate naturel de terres yttriques de formule générale  $(\text{Y, Ln})\text{PO}_4$ . Son nom vient du grec « xenos » qui veut dire « étranger ou hôte » et « time » qui signifie « hommage », allusion à l'espoir d'y trouver un nouvel élément. De couleurs diverses, ses cristaux peuvent être transparents à opaques avec un éclat vitreux à résineux [10] (figure I.1.b).

Outre la monazite et le xénotime, qui sont des monophosphates anhydres, il existe 3 formes hydratées de monophosphates de terres rares, dont deux sont aussi connues comme minéral naturel, la rhabdophane et la weinschenkite [8].

Le minéral rhabdophane est un orthophosphate de terres cériques hydraté,  $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0,5 \leq n \leq 1$ ), dont les éléments lanthanides prédominants sont le lanthane, le cérium et le néodyme [11]. Cette forme hydratée, modérément soluble, est très rare en tant que minéral car elle se transforme facilement dans des conditions hydrothermales en la forme anhydre, insoluble, la monazite qui est plus stable. De couleurs diverses, la rhabdophane apparaît sous forme de tige (figure I.2.a) [8].

Le minéral naturel weinschenkite est constitué majoritairement d'yttrium et d'une infime proportion d'autres terres rares. Sa formule est  $(\text{Y}_{0,947} \text{Dy}_{0,028} \text{Er}_{0,018} \text{Gd}_{0,007})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Tout comme le minéral rhabdophane, la weinschenkite, appelée aussi churchite, est très rare car elle se transforme facilement en une forme plus stable qui est le minéral xénotime. Sa morphologie en fines aiguilles est caractéristique de ce minéral (figure I.2.b) [8].

#### ***1.4. Classification et nomenclature des phosphates***

Depuis le 19<sup>ème</sup> siècle, plusieurs classifications ont été proposées [14]. Grâce aux découvertes de méthodes physico-mathématiques et physico-chimiques [15-16] permettant l'établissement de structures cristallines de plus en plus complexes, un vaste domaine des phosphates a pu être exploré.



**Figure I.1 :** (a) Minéral monazite ( $\text{CePO}_4$ ) [12], (b) Minéral xénotime ( $\text{YPO}_4$ ) [13].



**Figure I.2 :** (a) Minéral rhabdophane [8], (b) Minéral weinschenkite [8].

Parmi ces classifications, la plus rationnelle, est celle basée sur le rapport O/P (nombre d'atomes d'oxygène sur celui d'atomes de phosphore dans l'anion phosphate concentré). Dans cette classification le tétraèdre  $\text{PO}_4$  est pris comme unité de base pour construire l'édifice structural de l'anion [6,17].

1. Les monophosphates:  $\text{O/P} = 4$ .
2. Les phosphates basiques (oxyphosphates):  $\text{O/P} > 4$ .
3. Les phosphates condensés:  $\text{O/P} < 4$ .

#### ***1.4.1. Les monophosphates: $\text{O/P} = 4$***

L'arrangement atomique de ce type de phosphates est tel que les anions  $\text{PO}_4$  sont isolés les uns des autres, voir la figure I.3 [18], et constituent le groupement monophosphate (ou orthophosphate). 'orthophosphates' est une ancienne appellation des monophosphates mais cette ancienne appellation est toujours rencontrés dans la littérature scientifique [19].

Ces phosphates stables même à haute température se trouvent en grand nombre dans la nature. Par exemple :  $(\text{Y}, \text{Ln})\text{PO}_4$ ,  $\text{AgCoPO}_4$  [20],  $\text{K}_3\text{Sm}(\text{PO}_4)_2$  [21], etc.

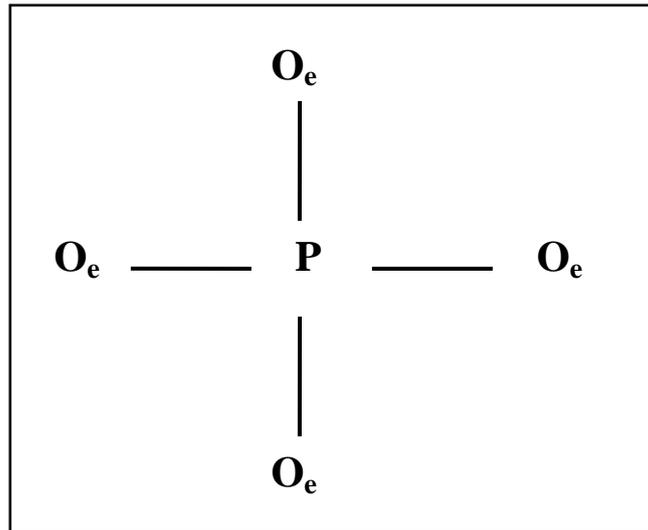
#### ***1.4.2. Les phosphates basiques : $\text{O/P} > 4$***

Ce sont des phosphates riches en oxygène, leur structure atomique est telle que certains atomes d'oxygène ne sont pas liés au phosphate.

#### ***1.4.3. Les phosphates condensés: $\text{O/P} < 4$***

Les phosphates condensés sont les phosphates qui contiennent les liaisons P-O-P, et l'arrangement atomique de ce type de phosphate est tel que les tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont liés entre eux par des sommets communs. Ils englobent :

- a. Les ultraphosphates.
- b. Les cyclophosphates.
- c. Les polyphosphates à courte chaîne et à chaîne infinie.



**Figure I.3** : L'anion tétraédrique  $\text{PO}_4$  isolé [18]. Les oxygènes liés à un seul phosphore sont dits oxygènes extérieurs  $\text{O}_e$  ou  $\text{O}(\text{E})$ .

#### ***I.4.3.a. Les ultraphosphates***

La classe des ultraphosphates renferme les composés dont l'anion possède un rapport O/P compris entre 3 et 5/2. Le déficit en oxygène dans l'anion est tel que certains tétraèdres  $\text{PO}_4$  partagent trois de leurs sommets avec trois tétraèdres voisins [6,22]. La formule générale de l'anion ultraphosphate est :

$$(\text{P}_{2m+n}\text{O}_{5m+3n})^{n-} \quad (\text{I.1})$$

$m$  et  $n$  étant des entiers.

Seuls sont connus jusqu'à présent les anions pour lesquels  $m = 1$  et  $n = 2, 3, 4$  et  $6$  ; la formule générale de l'anion devient :

$$(\text{P}_{2+n}\text{O}_{5+3n})^{n-} \quad (\text{I.2})$$

$n$  : un nombre entier.

Par exemple :  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  [18],  $\text{Ca}_3(\text{P}_5\text{O}_{14})_2$  [23], etc.

**I.4.3.b. Les cyclophosphates (métaphosphates)**

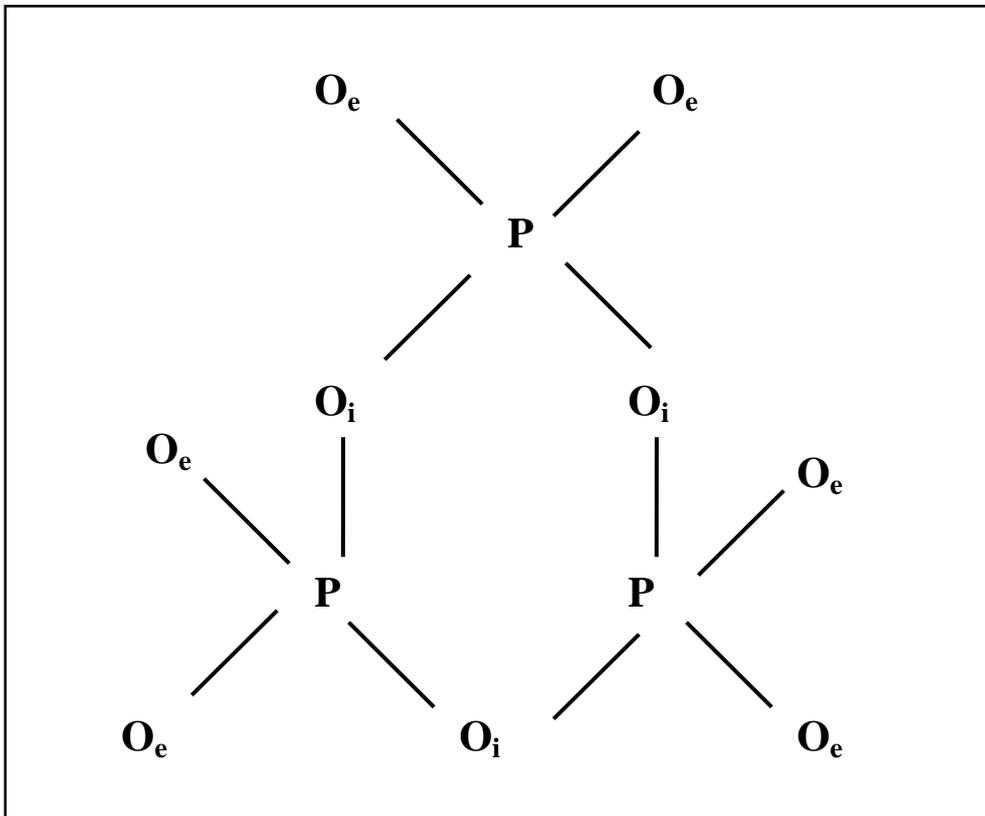
Leur structure atomique est telle que les chaînes de tétraèdres  $\text{PO}_4$  se referment sur elles-mêmes pour former des cycles. La formule générale de l'anion cyclique est :



Avec  $n > 2$ .

Seuls sont connus jusqu'à présent des cycles correspondant à  $n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$  et  $12$ .

La figure I.4 représente l'anion  $\text{P}_3\text{O}_9$  pour  $n = 3$  [18]. D'autres exemples aussi : le cyclophosphate :  $\text{BaNaP}_3\text{O}_9$  [24],  $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [25], etc.



**Figure I.4 :** L'anion cyclique  $\text{P}_3\text{O}_9$  d'un tri-métaphosphate [18]. L'oxygène commun qui assure la liaison phosphate-oxygène-phosphate (P-O-P) est dit oxygène intérieur  $\text{O}_i$  ou oxygène de liaison  $\text{O(L)}$ .

***I.4.3.c. Les polyphosphates à courte chaîne et à chaîne infinie***

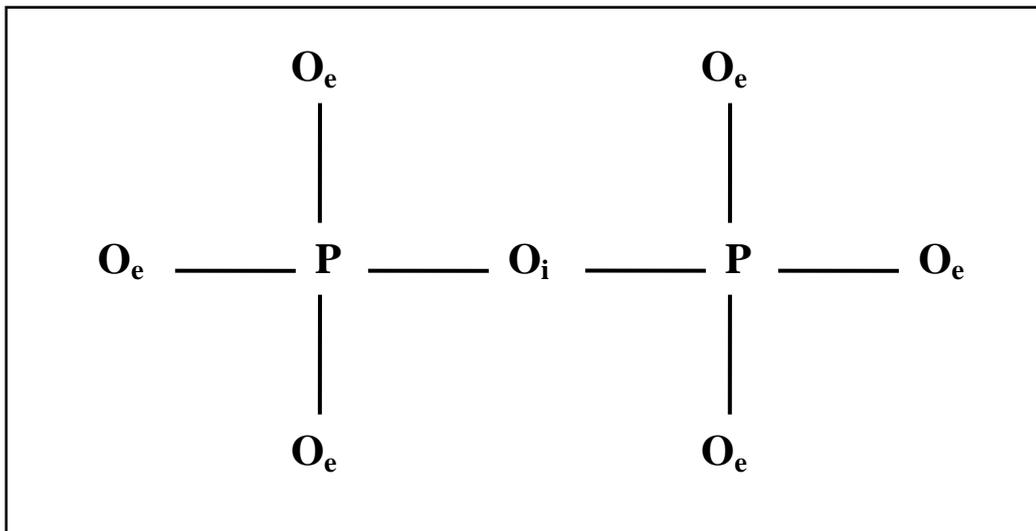
- ***Les polyphosphates à courtes chaînes (oligophosphates)***

Leur structure atomique est telle que les tétraèdres PO<sub>4</sub> mettent en commun des sommets en formant des chaînes courtes [6,22]. La formule générale de l'anion phosphorique est :



Avec  $n > 1$ .

Par exemple pour  $n = 2$ , l'anion phosphorique est P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> appelé pyrophosphate et présenté par la figure I.5 suivante :



**Figure I.5.** L'anion P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou pyrophosphate [18].

- ***Les polyphosphates à chaîne infinie***

La structure atomique de ce type de phosphate est telle que les tétraèdres PO<sub>4</sub> forment un enchaînement infini. Un motif de la chaîne (période) se répète périodiquement le long de sa

direction. Les chaînes de périodes 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 14 et 16 sont actuellement connues [6,22]. La formule générale des anions phosphoriques est :



n : un nombre entier.

### ***1.5. Les phosphates comme luminophores***

Les « luminophores » sont des matériaux luminescents utilisés sous forme de poudre ou de couches minces pour l'éclairage, les écrans de visualisation, la radiologie, le codage optique, etc. [26]. Ces matériaux exposés à divers types de radiations (bombardement d'électrons, rayons X, UV, VUV, ...) émettent de la lumière en particulier dans le domaine du visible entre 400 et 700 nm [3].

Les matrices phosphatées, lorsqu'elles sont dopées par des ions de terres rares, répondent favorablement aux conditions requises pour être employées comme luminophores. Elles sont en effet bien connues pour leurs excellentes stabilités chimiques et thermiques ainsi que la richesse des formulations et la grande variété des structures qui leurs sont associées. Les phosphates possèdent généralement une large bande interdite permettant l'existence de bandes d'excitation de l'activateur dans l'ultraviolet en dessous de 250 nm [27].

Les phosphates ont surtout été utilisés dans les lampes fluorescentes en convertissant le rayonnement ultraviolet produit par une décharge électrique dans de la vapeur de mercure en lumière visible [3]. Le tableau I.1 donne les compositions et les propriétés des phosphates commerciaux utilisés pour l'éclairage.

Les phosphates  $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{PO}_3)_4$  et  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  sont aussi luminescents lorsqu'ils sont soumis à des radiations UV. L'ultraphosphate  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  a largement été étudié pour des applications comme luminophore pour sources laser. Les phosphates doubles  $\text{M}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$  de structure monoclinique, où M est un élément alcalin, peuvent aussi être utilisés pour cette dernière application [8].

Formule commerciale	Couleur de l'émission	Longueur d'onde d'émission
$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$	Bleue	447 nm
$(\text{Ca,Zn,Mg})_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}$	Orange	610 nm
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} : \text{Sb, Mn}$	Blanche	-
$(\text{SrBaCa})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$	Bleue	450 nm
$\text{LaPO}_4 : \text{Ce, Tb}$	verte	546 nm

**Tableau I.1** : Quelques Phosphates commerciaux utilisés pour l'éclairage [3].

## ***1.6. Choix de la matrice et choix des dopants***

### ***1.6.1. Choix de la matrice***

Nous avons décidé d'élaborer le monophosphate d'yttrium  $\text{YPO}_4$  à cause des propriétés suivantes :

- C'est une matrice stœchiométriques (une matrice qui accepte une substitution totale de l'ion terre rare à l'ion neutre, on note que  $\text{Y}^{3+}$  est un ion optiquement neutres) [28].
- Elle possède une large bande interdite égale à 8.2 eV (152 nm) [29].
- Elle est caractérisée par une stabilité thermique à haute température (jusqu'à 1450°C) [30].
- C'est une matrice efficace dans le domaine de Quantum Cutting [31] comme le montre le tableau I.2 qui rassemble deux travaux antérieurs sur  $\text{YPO}_4$  dans le cas de l'étude du QC dans le Proche Infrarouge (PIR) :

Couple d'ions	Matrice	Méthode de synthèse	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Rendement Quantique maximum (%)
Tb <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> [32]	YPO <sub>4</sub>	Réaction à l'état solide	489	188
Tm <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> [33]		Méthode Hydrothermale	474	172.8

**Tableau I.2 :** PIR-QC dans YPO<sub>4</sub> : Propriétés de luminescence et rendement quantique [31].

### *1.6.2. Choix des dopants*

#### *1.6.2.a. Définition du Quantum Cutting*

Le Quantum Cutting (QC) est un processus spectroscopique, il consiste à l'émission de deux ou plusieurs photons après l'absorption d'un photon dans l'ultraviolet du vide (VUV).

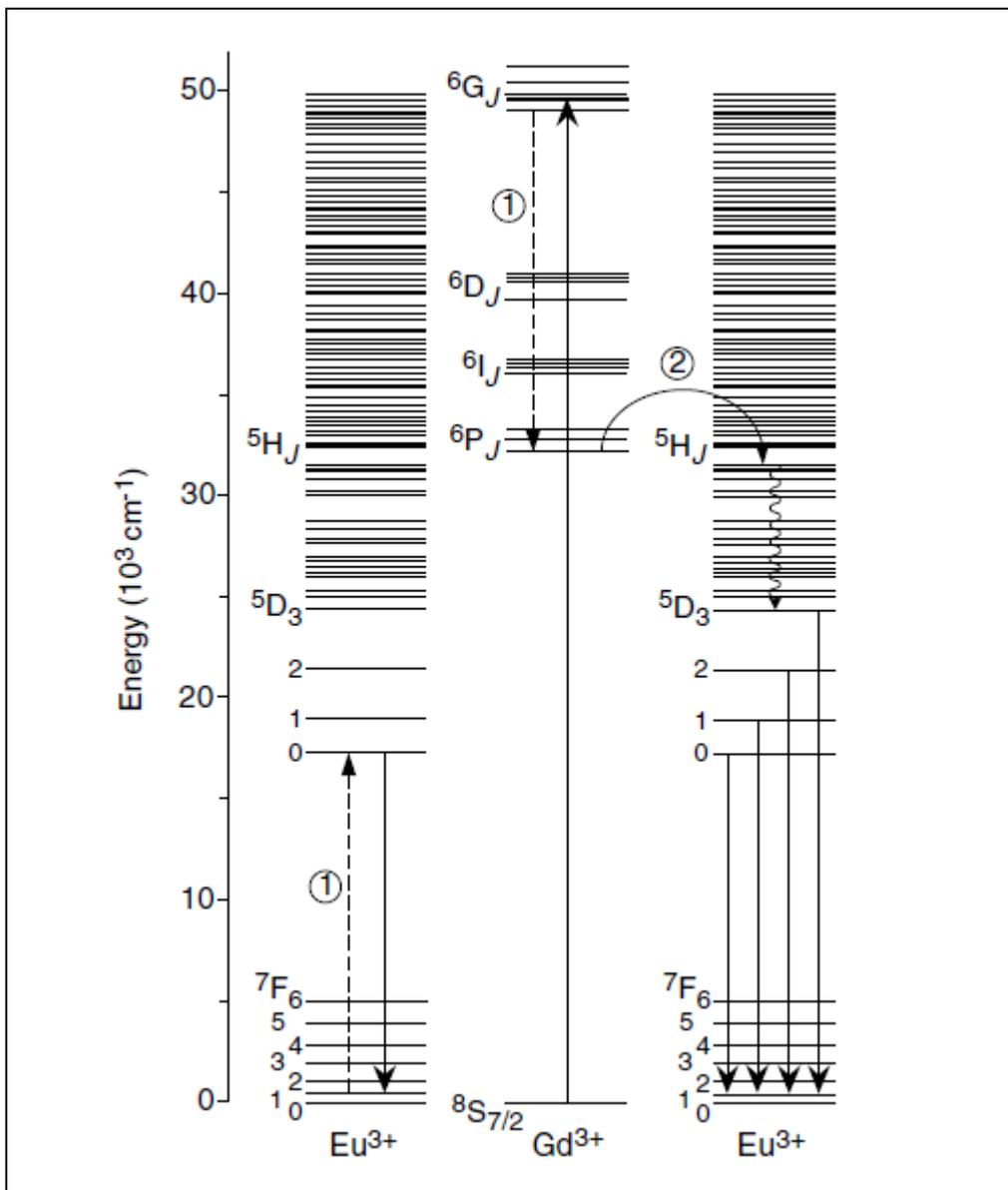
Ce processus possède trois types de formes [6,34] :

- **Le premier type :** le QC utilisant la matrice.
- **Le deuxième type :** le QC utilisant un seul ion.
- **Le troisième type :** le QC utilisant des paires d'ion (ou down-conversion).

D'après l'étude bibliographique [6,31,35], Nous avons choisi le QC utilisant les paires d'ions (Gd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) pour la fluorescence rouge. Selon les conditions du QC [36], la concentration d'euprium doit être supérieure à celle du Gd<sup>3+</sup>. Nous avons choisi qu'elle soit le double. Donc nous allons dopé YPO<sub>4</sub> par les ions Gd<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> avec les concentrations molaires de 0.25% et 0.5% respectivement.

**I.6.2.b. Le Quantum Cutting basé sur le couple  $Gd^{3+}$ - $Eu^{3+}$**

En 1999, René Theodorus Wegh a étudié, pour la première fois, le couple  $Gd^{3+}$ - $Eu^{3+}$  dans les fluorures  $LiGdF_4 : Eu^{3+}$  avec les concentrations 0.5 mole % et 0.1 mole % et dans  $GdF_3 : Eu^{3+}$  0.5 mole % [35]. La figure I.6 suivante représente le concept de down-conversion.



**Figure I.6 :** Diagramme des niveaux d'énergie du couple ( $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) [35].

Les étapes du QC sont :

- **Première étape :** L'excitation dans le VUV de l'ion  $Gd^{3+} : {}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_J$ .
- **Deuxième étape :** Relaxation croisée notée ① :  $Gd^{3+} : {}^6G_J \rightarrow {}^6P_J$ ,  $Eu^{3+} : {}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$  mène à l'émission du premier photon rouge :  $Eu^{3+} : {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ .
- **Troisième étape :** Transfert d'énergie notée ② :  $Gd^{3+} : {}^6P_J \rightarrow Eu^{3+} : {}^5H_J$  suivie par l'émission du deuxième photon  ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_1$ .

Le Rendement Quantique (RQ) dans le visible de ce QC est près de 190% pour le fluorure  $LiGdF_4 : Eu^{3+} 0.5\%$ . Wegh a estimé que ce rendement peut être près de 200% si la synthèse de ce fluorure est 'optimisée' vu que les expériences avec les phosphores de terre rare ont montré que les pertes non radiatives peuvent être faibles si la procédure de synthèse est optimisée [31,35].

En 2001, Feldman et al. ont calculé le rendement quantique externe de  $LiGdF_4 : Eu^{3+}$  par deux méthodes [37]. Sous excitation à 202 nm ( $Gd^{3+} : {}^6G_J$ ), le Rendement Quantique Externe (RQE) est égale à 32% ! Pour les 2 méthodes. Bien que le Rendement Quantique Interne (RQI) soit plus grand que 195%. Ceci est dû au fait que beaucoup de photons UV (202 nm) n'ont pas été absorbés par le  $Gd^{3+}$  mais par la matrice elle-même à cause des défauts ou des impuretés ; ceci peut être réduit par l'optimisation de la méthode de synthèse. Le tableau I.3 rassemble les résultats de l'étude de QC dans quelques fluorures activés par le couple ( $Gd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) [31]. On remarque que la méthode Hydrothermale est intéressante et peut être utilisée pour la synthèse de nos échantillons.

Dans le travail de J. Legendziewicz et al. en 2008 [38] avec les doubles phosphates de sodium dopés aux ions  $Eu^{3+}$  et  $Gd^{3+}$  ; la méthode de synthèse utilisée est la méthode de réaction à l'état solide. On note que le QC est réalisé dans ce travail.

En 2009, Hachani et al. [39] ont étudié les monophosphates et ultraphosphates activés par les ions  $Gd^{3+}$  et  $Eu^{3+}$ .  $LaPO_4$  a été synthétisé par la méthode Hydrothermale et  $GdPO_4$  par la méthode de réaction à l'état solide. La réalisation du QC dans  $(Gd, La)PO_4$  et  $LaP_5O_{14}$  n'a pas été possible car la B.T.C de l' $Eu^{3+}$  se superpose sur les niveaux  ${}^6G_J$  de l'ion  $Gd^{3+}$  et absorbe tous les photons d'excitation autour de 200 nm et empêche la première étape du QC de se produire.

Couple d'ions	Matrice	Méthode de synthèse	Concentration de l'ion $\text{Eu}^{3+}$	R.Q (%)
$\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$	$\text{LiGdF}_4$	Réaction à l'état solide	0.5	190
	$\text{LiGdF}_4$	Procédé Sol-gel	5.0	175
	$\text{NaGdF}_4$	Méthode Hydrothermale	0.5	160
	$\text{BaF}_2$	Réaction à l'état solide	1.0	194
	$\text{KGd}_3\text{F}_{10}$	Réaction à l'état solide	2.0	165
	$\text{RbGd}_3\text{F}_{10}$	Méthode Hydrothermale	0.5	150
	$\text{KGdF}_4$	Méthode Hydrothermale	1.0	175
	$\text{KLiGdF}_5$	Réaction à l'état solide	2.0	140
	$\text{CsGd}_2\text{F}_7$	Réaction à l'état solide	0.5	150
	$\text{GdF}_3$	Méthode Hydrothermale	0.5	170

**Tableau I.3 :** Quelques phosphores activés par le couple  $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  : matériel, méthode de synthèse et propriétés [31].

### *1.7. Caractéristiques structurales des monophosphates de terres rares*

L'étude cristallographique des monophosphates de terres rares date du milieu du 20<sup>ème</sup> siècle avec les travaux de Parrish [40] en 1939 et Mooney [41-42] en 1948 et 1950. Depuis, de nombreux auteurs ont publié des travaux sur ce sujet. Ni et Hughes ont reporté dans un article les propriétés cristallographiques des phases monazite et xénotime naturelles et synthétiques [43].

Les monophosphates de terres rares anhydres cristallisent selon deux types de structure [4,6] :

**Type I :** Les phosphates de terres rares cériques anhydres, appelés monazite, de formule chimique générale  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{de La à Gd}$ ), de structure cristallographique monoclinique et de groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{n}$ .

**Type II :** Les phosphates de terres rares yttriques anhydres, appelés xénotime, de formule chimique générale  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{de Tb à Lu, Y et Sc}$ ), de structure cristallographique quadratique et de groupe d'espace  $I4_1/\text{amd}$  (type zircon).

On remarque une division structurale dans la série des Ln dû à la contraction lanthanidique ; le rayon ionique des cations lanthanides dans la plupart des composés cristallins diminue avec l'augmentation de leur masse atomique [6,8]. On note que la valeur du rayon ionique du lanthanide va dépendre de sa coordinence [6,8] (Tableau I.4).

<b>R<sub>i</sub> des éléments (Å)</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>
<b>Coordinence 8</b>	1.16	1.14	1.13	1.11	1.09	1.08	1.07	1.05
<b>Coordinence 9</b>	1.22	1.20	1.18	1.16	1.14	1.13	1.12	1.11
<b>R<sub>i</sub> des éléments (Å)</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Y</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
<b>Coordinence 8</b>	1.04	1.03	1.02	1.02	1.00	0.99	0.99	0.98
<b>Coordinence 9</b>	1.10	1.08	1.08	1.07	1.06	1.05	1.04	1.03

**Tableau I.4 :** Rayons ioniques R<sub>i</sub> des éléments Ln et de Y, trivalents, en coordinence 8 et 9 [44] (on note l'absence du Ri de Sc).

### 1.7.1. Caractéristiques structurales de $YPO_4$

Le monophosphate d'yttrium  $YPO_4$  cristallise dans le système tétragonal du type zircon  $ZrSiO_4$  avec le groupe d'espace  $I4_1/amd$  (figure I.7.a) [45]. Il contient 4 motifs par maille dont la représentation est donnée par la figure I.8 [8].

L'yttrium est coordonné à 8 atomes d'oxygène avec deux distances différentes  $4(Y-O1 = 2.3025 \text{ \AA})$  et  $4(Y-O2 = 2.3667 \text{ \AA})$  [45], le polyèdre résultant,  $YO_8$ , peut être décrit comme deux tétraèdres orthogonaux interpénétrés formant un dodécaèdre déformé [6]. Le groupement phosphate forme aussi un tétraèdre, le Phosphore est entouré par 4 oxygènes avec la même distance ( $P-O = 1.5504 \text{ \AA}$ ) [45]. Entre les polyèdres  $YO_8$  et les tétraèdres  $PO_4$ , deux oxygènes sont partagés (figure I.7.b).

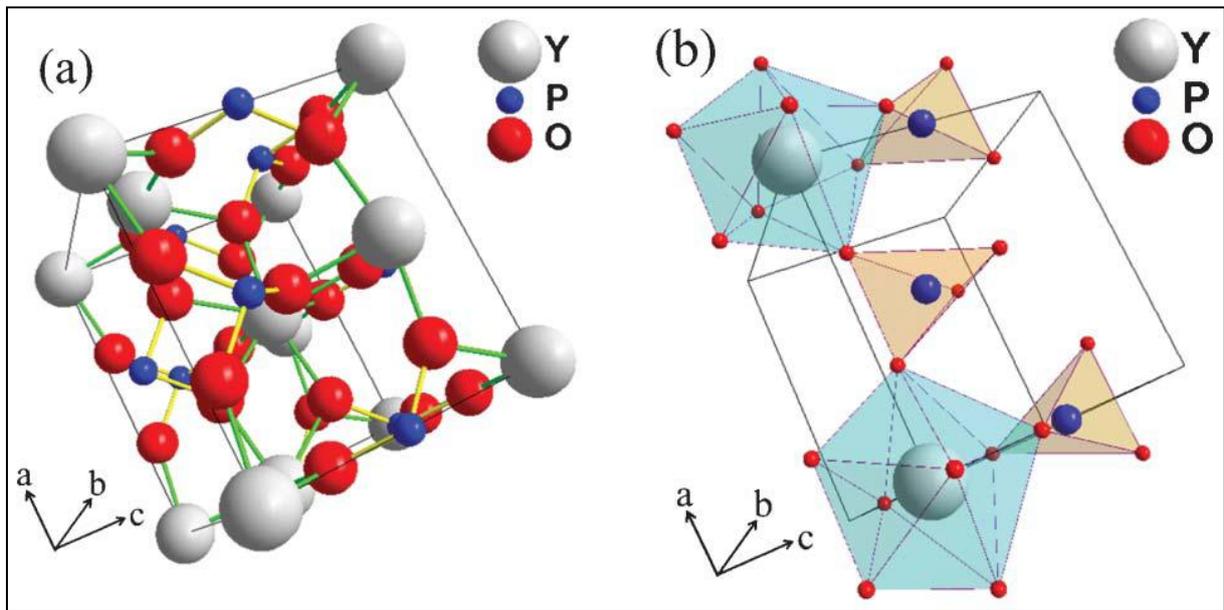
Le tableau I.5 suivant résume les caractéristiques structurales de  $LnPO_4$  (Type II).

Le mode d'assemblage des tétraèdres  $PO_4$  est isolé et les ions Ln forment avec les atomes d'oxygène des polyèdres  $LnO_n$  (n étant la coordinence) d'où les caractéristiques structurales des monophosphates sont des chaînes constituées alternativement de polyèdres de coordination de la terre rare et de tétraèdres  $PO_4$  [6,30].

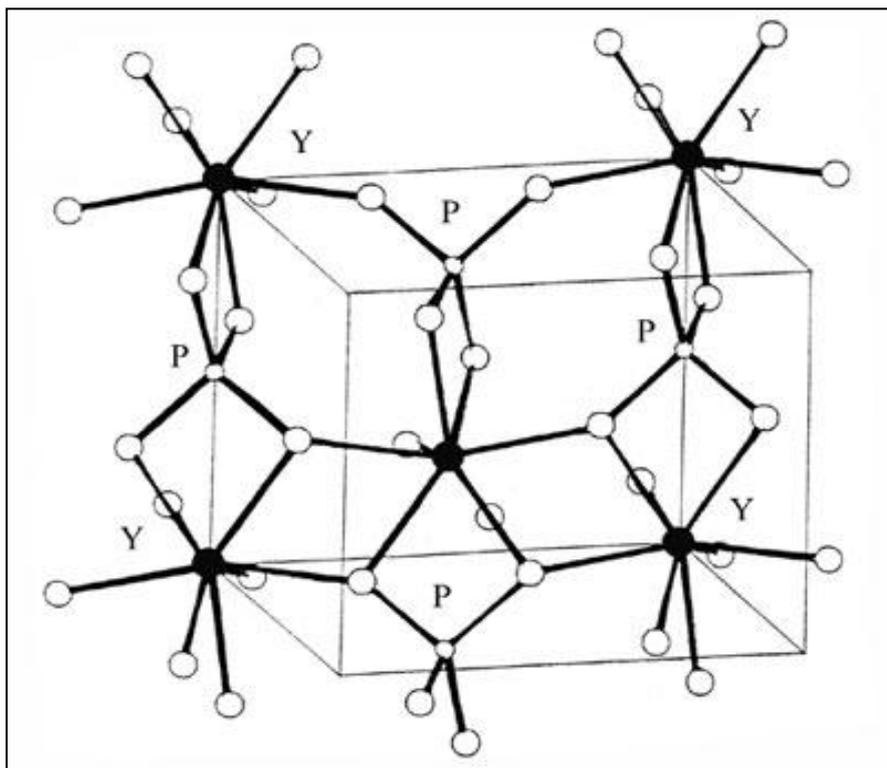
Monophosphate $LnPO_4$	Assemblage des tétraèdres ( $PO_4$ )	Nombre de sites de la terre rare	Coordinence n	Polyèdre de coordination de la terre rare	Assemblage des polyèdres $LnO_n$
Type II (Tb-Lu, Y)	Isolés	1	8	Dodécaèdre constitué par deux tétraèdres	Tridimensionnel

**Tableau I.5 :** Les caractéristiques structurales du deuxième type de  $LnPO_4$  [6,30].

Les paramètres de maille sont :  $a = 6.882 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,882 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,018 \text{ \AA}$  et  $\beta = 90^\circ$  [8,46].



**Figure I.7 :** (a) : Structure cristalline de  $\text{YPO}_4$  (tétragonal), (b) : Les représentations polyédriques de  $\text{PO}_4$  (tétraèdre) et  $\text{YO}_8$  (dodécaèdre), lien le long de l'axe a [45].  
(Représentation en 3D).



**Figure I.8 :** Représentation d'une maille  $\text{YPO}_4$  de type xénotime [8].

## Références bibliographiques

- [1] [http://phychim.beaugrand.free.fr/documents/tableau\\_periodique/elem\\_fr9a8e.html?IDE=P](http://phychim.beaugrand.free.fr/documents/tableau_periodique/elem_fr9a8e.html?IDE=P)
- [2] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Phosphore>
- [3] <http://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00530729>
- [4] Damien Bregiroux, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2005.
- [5] Trombe, F. et al., « Eléments des terres rares (ou lanthanides): scandium, yttrium, actinium, Nouveau traité de chimie minérale », P. Pascal. Paris, Masson et Cie. VII(1) (1959).
- [6] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [7] BYRAPPA, K., « Preparative methods and growth of rare earth phosphates », Prog. Crystal Growth and Charact. 13: 163-196., 1986.
- [8] Sandrine Lucas, thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2003.
- [9] PASCAL, P., « Monazite », Nouveau traité de chimie minéral, Paris, Editions Masson et Cie. VII: 108-117., 1956.
- [10] PELLANT, C., « Roches et minéraux », Paris, Editions Bordas, 256 pages, 1994.
- [11] BOWLES, J. F. W. and MORGAN, D. J., « The composition of rhabdophane » Mineralogical Magazine 48: 146-148., 1984.
- [12] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Monazite-%28Ce%29-Quartz-244488.jpg>
- [13] [http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AXenotime-\(Y\)-Rutile-177578.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File%3AXenotime-(Y)-Rutile-177578.jpg)
- [14] Berzelius J.J., Ann. Phys., 53, 393 (1816) ; 54, 31 (1816).  
Graham Th., Phil. Trans., 123, 253 (1833); Ann. Physik, 32, 33 (1834).  
Fleitman. T., Henneberg W., Ann. Chem., 65, 304 (1848).
- [15] Ebel J. P., Thèse, Strasbourg, France, 1951.
- [16] Thilo E., Advances Inorg. Chem. Radiochem., 4, 175, 1962.
- [17] A. Durif, « Cristal chemistry of condensed phosphates », Plenum Press, New York, 1995.
- [18] Muriel Bagieu, Thèse, L'université scientifique et médicale et l'institut national polytechnique de Grenoble, France, 1980.
- [19] M. T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, « Topics in Phosphate Chemistry », Word Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1996.
- [20] Tordjman I., Guitel J.C., Durif A., Averbuch M.T., Masse R., Mat. Res. Bull., 13, 983-988, 1978.
- [21] M. Toumi, L. Smiri-Dogguy, A. Bulou, Eur. J. Inorg. Chem., 1999, p. 1545, 1999.

- [22] A. Jouini, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [23] G. Gözel, M. Kizilyalli, R. Kniep, J. Solide State Chem. 129, p.196-199, 1997.
- [24] Martin C., Mitschler A., Acta Cryst., B 28, p. 2348-2352, 1972.
- [25] M. Bagieu-Beucher, I. Tordjman, A. Durif, Rev. Chim. Min. 8, p. 753, 1971.
- [26] C. Fouassier, « Luminescence », Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Wiley&Sons, New York, 1994.
- [27] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II-France et Université de Sfax-Tunisie, 2009.
- [28] François AUZEL, « Propriétés optiques des terres rares », Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, pp. E 1980-1 - E 1980-17, 1980.
- [29] E. Nakazawa, F. Shiga, J. Lumin. vol. 15, p. 255, 1977.
- [30] Dinh Cong Tuan, PhD thesis, University Bordeaux1, France, 2000.
- [31] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Progress in Materials Science 55, 353–427, 2010.
- [32] Vergeer P, Vlugt TJH, Kox MHF, Den Hertog MI, van der Eerden JPJM, Meijerink A., « Quantum cutting by cooperative energy transfer in  $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4:\text{Tb}^{3+}$  », Phys Rev B 2005;71:014119.
- [33] Xie LC, Wang YH, Zhang HJ. Near-infrared quantum cutting in  $\text{YPO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  via cooperative energy transfer. Appl Phys Lett 2009;94:061905.
- [34] Cees Ronda, J. Lumin. 100 (2002) 301-305.
- [35] R.T. Wegh, PhD thesis, University Utrecht, 1999.
- [36] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, J. Lumin.,130, 1774–1783, 2010.
- [37] Feldmann C, Justel T, Ronda CR, Wiechert DU., « Quantum efficiency of down-conversion phosphor  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$  », J Lumin 92:245–54, 2001.
- [38] J. Legendziewicz, M. Guzik, J. Cybińska, Optical Materials, vol. 31, p. 567–574, 2009.
- [39] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, Optical Materials 31, 678–684, 2009.
- [40] Parrish, W. « Unit cell and space group of monazite,  $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Y})\text{PO}_4$  ». American Mineralogist, 24, 651-652, 1939.
- [41] Mooney, R.C.L., « Crystal structure of a series of rare earth phosphates », Journal of Chemical Physics, 16, 1003, 1948.
- [42] Mooney, R.C.L., « X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification », Acta Crystallographica, 3, 337-340, 1950.
- [43] Ni, Y. et Hughes, J.M., « Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures », American Mineralogist, 80, 21-26 (1995).

[44] SHANNON, R. D., « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides », *Acta Crystallography A* 32: 751-767., 1976.

[45] A. K. Parchur, R. S. Ningthoujam, « Preparation, microstructure and crystal structure studies of Li<sup>+</sup> co-doped YPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> », *RSC Advances*, 2, 10854–10858, 2012.

[46] MILLIGAN, W. O., MULLICA, D. F., et al., « Structural investigations of YPO<sub>4</sub>, ScPO<sub>4</sub> and LuPO<sub>4</sub> », *Inorganica Chimica Acta* 60: 39-43, 1982.

## *Chapitre II :*

# *Techniques expérimentales*

### ***II.1. Méthodes de synthèse des monophosphates***

Plusieurs voies de synthèse sont exploitées pour la préparation des monophosphates de terres rares. Deux grands types de réactions sont en général utilisés [1] :

- La réaction de précipitation en milieu aqueux (voie humide).
- Et la réaction en phase solide (voie sèche).

Chacune d'elles conduit à des composés de structures cristallographiques différentes.

Il existe aussi une méthode par sels fondus qui fut utilisée pour la première production de monazite et de xénotime synthétiques. Par ailleurs, on trouve aussi des méthodes de réactions hydrothermales, le procédé sol-gel [1], la décomposition des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  [2].

### ***II.2. Importance de la méthode de synthèse des QC phosphores***

Il est bien connu que les performances des matériaux sont liées aux procédures de leur synthèse [3]. Les méthodes de synthèse ont joué un rôle significatif dans la détermination de la microstructure, les propriétés de luminescence et le rendement quantique des phosphores [4].

Les phosphores ont été conventionnellement synthétisés par les processus de réaction à l'état solide, en utilisant des matières premières sous forme de poudres comme produits de départ. En raison de la grande taille des grains, ces phosphores exigent relativement des hautes températures de frittage pour obtenir des phosphores avec des compositions conçues et des performances désirés. Quelques phosphores subissent des changements dans leurs propriétés pendant le frittage à haute température en raison de la volatilité et des propriétés chimiques instables [4].

Pour réduire la température de frittage, il est nécessaire d'utiliser les poudres de très petites tailles de grain. À cette fin, des produits nanométriques ou micrométriques ont été synthétisés par des voies humides diverses au cours des dernières années, y compris la synthèse hydrothermale, le procédé sol-gel, etc. Bien que des progrès aient été réalisés, il y a des problèmes. Donc, il faut explorer des méthodes alternatives pour la préparation des phosphores [4].

### ***II.3. Élaboration des monophosphates d'yttrium***

#### ***II.3.1. Produits de base***

Les caractéristiques des produits de base utilisés pour la préparation de nos échantillons sont données dans le tableau II.1 :

<b>Produit</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>Marque</b>	<b>Pureté</b>
Oxyde d'yttrium	$Y_2O_3$	Rhone-poulenc	99.99%
Oxyde d'euporium	$Eu_2O_3$	Alfa Aesar	99.99%
Oxyde de gadolinium	$Gd_2O_3$	Péchiney Saint-Gobain	99.9%
Acide ortho-phosphorique 50%	$H_3PO_4$	Panreac	50-51%
Bromure de potassium	KBr	Shimadzu corporation	/

**Tableau II.1 :** Produits commerciaux utilisés.

#### ***II.3.2. Méthode hydrothermale***

##### ***II.3.2.a. Historique***

Cette voie de synthèse a été mise au point en 1957 par Anthony [5]. Elle consiste à faire réagir à 300°C pendant 48 heures dans un autoclave un gel d'hydroxyde de cérium avec un excès d'une solution d'acide phosphorique à 85% en masse. La poudre ainsi obtenue est constituée de monocristaux de 0.7 mm [6].

Cette technique a été également employée par Celebi et Kolis [7] pour la synthèse de  $GdPO_4$  à structure xénotime [6].

### ***II.3.2.b. Définition***

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant au delà de sa température d'ébullition [8], d'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition, ...) [9]. Jusqu'à ces dernières années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de "synthèse hydrothermale". Le développement des solvants non aqueux, comme l'ammoniac liquide ou l'hydrazine, a conduit à choisir le nom générique de "réactions solvothermales" [10].

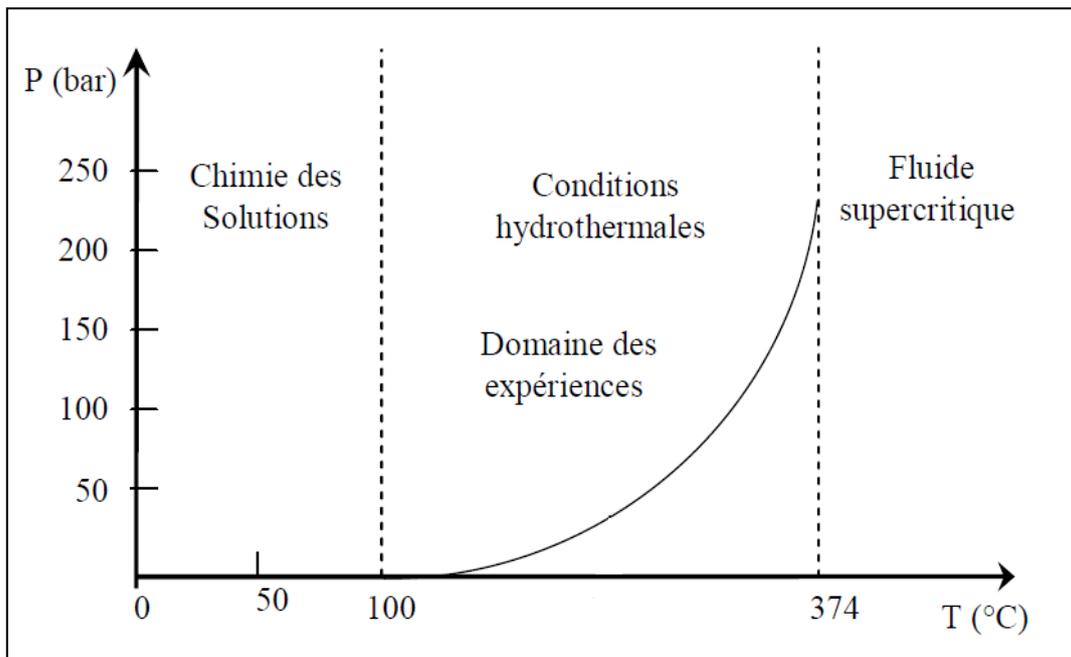
### ***II.3.2.c. Avantage***

- Les réactions hydrothermales permettent d'obtenir une meilleure cristallinité des poudres comparées aux méthodes classiques par précipitation. Par réaction hydrothermale, Anthony [5] a synthétisé de la monazite dès 200°C alors que dans des conditions de pression normale, celle-ci s'obtient en phase solide par déshydratation thermique de la rhabdophane aux environs de 700°C [1].
  
- La méthode hydrothermale permet de former des réseaux en conservant les interactions faibles (liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals, etc.) qui sont impliquées dans l'auto assemblage des précurseurs moléculaires. On peut aussi contrôler par voie hydrothermale la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques [10-11].
  
- Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse qu'en conditions normales [10].
  
- La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produits purs et bien cristallisés [10].

➤ L'eau est le solvant le plus largement étudié, spécifiquement en raison de la place de la synthèse hydrothermale dans les phénomènes géologiques qui se produisent dans la croûte terrestre, dans ce cas, la chimie des ions en solution est considérablement modifiée car les propriétés de l'eau sont influencées par la température et la pression [10].

### ***II.3.2.d. Conditions***

Le domaine de la température dans les conditions hydrothermales est entre 100°C et 374°C (température critique de l'eau). Au cours de ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bars jusqu'à 250 bars (figure II.1) [12].



**Figure II.1:** Conditions de température et pression de la synthèse hydrothermale [12].

### ***II.3.2.e. Autoclave***

Nous avons utilisé un autoclave de 23 ml de fabrication locale présentée par les figures II.2 et II.3. Elle est constituée d'un tube cylindrique en Téflon avec couvercle. Un corps en acier inoxydable avec couvercle à vis.



**Figure II.2 :** Autoclave de 23 ml de fabrication locale.



**Figure II.3 :** Autoclave fermée prête à l'utilisation.

On ne doit pas remplir le tube de Téflon plus de deux tiers ( $\frac{2}{3}$ ) de son volume, soit environ 15 ml pour un tube de 23 ml. Et la masse maximale des réactifs inorganiques ne doit pas dépasser 1g. On note que le Téflon résiste contre les acides et les bases et supporte des températures allant jusqu'à 350°C.

### II.3.2.f. Préparation des échantillons

Les monophosphates ont été préparés à partir d'une quantité appropriés de produits de départ (proportions stœchiométriques avec un excès d'acide orthophosphorique) et une quantité d'eau. Le mélange est placé dans le tube de Téflon. Celui-ci est alors introduit dans le corps en acier. L'autoclave est porté à la température de 200°C durant 4 heures. Nos conditions de synthèse hydrothermale de température et de pression sont: 200°C et environ 45 bars (voir figure II.1 précédente).

La réaction est représentée par l'équation suivante:



Avec:  $(x, y) = (0,0), (0.005, 0), (0, 0.0025)$  et  $(0.005, 0.0025)$ .

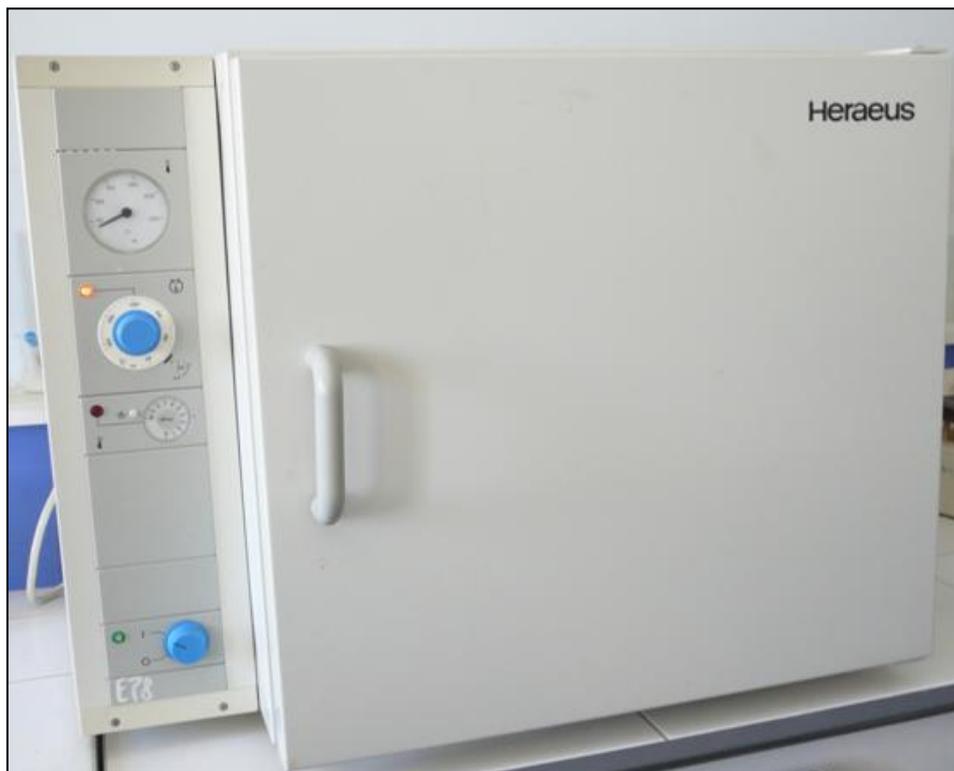
Toutes les pesées ont été effectuées en utilisant la balance KERN ALS 220-4N (max = 220 g, d = 0.1 mg) (Figure II.4).

Après la durée de maintien, on fait sortir l'autoclave de l'étuve (figure II.5) et on la laisse refroidir pendant plusieurs heures à l'air libre. On récupère les poudres après le lavage à l'eau distillée chaude plusieurs fois pour éliminer l'acide.

Toutes les poudres séchées et broyées durant 3 h sont calcinées à la température de 850°C dans des creusets en porcelaine ou en alumine pendant 2 h en utilisant le four Nabertherm N21, modèle D-2804 Lilienthal/Bremen (Tmax = 1200°C, Program controller C8).



**Figure II.4 :** Balance KERN ALS 220-4N.

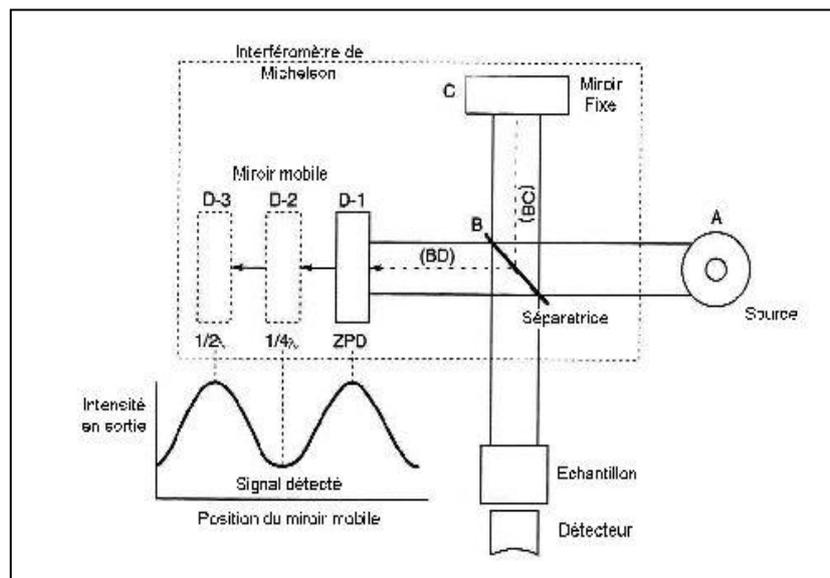


**Figure II.5 :** Étuve Heraeus.

### II.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique expérimentale très largement utilisée pour caractériser les phosphates. La position des bandes d'absorption permet d'identifier des groupements caractéristiques et peut donner des indications précieuses sur la présence de groupements hydroxyles ou de molécules d'eau. En effet chaque type de liaisons absorbe dans une région bien définie et caractéristique du spectre. Cette technique permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectables par diffraction des rayons X, ou des composés amorphes. Ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques [13].

La technique de spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) a été utilisée d'une manière systématique au cours de ce travail. L'appareil employé Shimadzu IR-8400S FTIR (figure II.6) est constitué principalement d'un interféromètre de Michelson dont l'un des miroirs subit une translation à vitesse constante. Le déplacement du miroir mobile conduit à l'obtention d'un interférogramme (intensité du signal en fonction de la position du miroir). Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [14-15].



**Figure II.6 :** Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [16].

L'enregistrement des spectres IR est réalisé dans le domaine des nombres d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La grandeur portée en ordonnée étant la transmittance (T) exprimée en pourcentage (%) :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.2})$$

- Où l'Absorbance :

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{II.3})$$

Avec I et  $I_0$  représentent respectivement les intensités transmises et incidentes par l'échantillon.

On note que les échantillons sont finement broyés dans du bromure de potassium KBr à raison de 2 mg de produit pour 200 mg de KBr sec, puis pastillés à l'aide d'une presse hydraulique manuelle Specac.

### ***II.5. Spectroscopie de diffraction Rayons X***

Afin de contrôler la pureté des échantillons, la diffraction de rayons X (DRX) est utilisée. Le principe de cette méthode est présenté par la figure II.7, il consiste à irradier l'échantillon avec une seule longueur d'onde  $\lambda$  de rayons X et à varier l'angle  $2\theta$ , la relation entre ces paramètres est donnée par la condition de Bragg [14] :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.4})$$

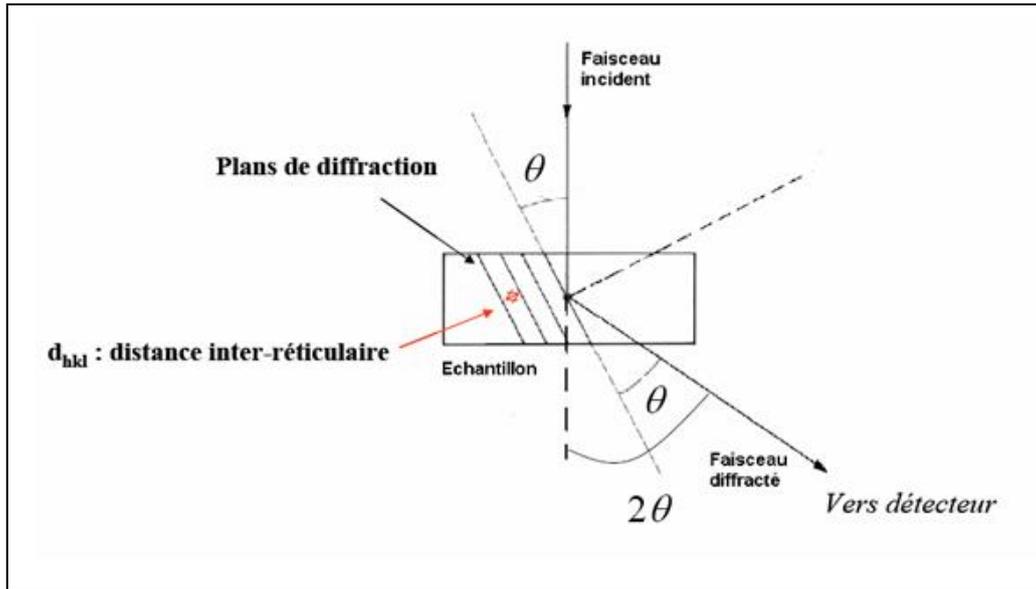
Avec :

d : la distance inter-réticulaire,

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident,

n : nombre entier (ordre de diffraction)

Et  $\theta$  : angle de diffraction (angle de Bragg).



**Figure II.7 :** Le principe de la Diffraction de Rayons X [17].

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUKER D8 Advance, présenté par la figure II.8, Ces caractéristiques sont [15] :

- Alimentation : HV : 40 KV, tube courant : 40 mA.
- Anticathode en Cuivre ( $K\alpha$  : 1.54 Å).
- Support échantillon horizontal.
- L'angle  $2\theta$  varie entre  $10^\circ \rightarrow 90^\circ$ .
- Incrément angulaire en  $2\theta$ :  $0.03^\circ$ .

Il est équipé d'un goniomètre à géométrie BRAGG-BRENTANO qui se trouve dans une chambre de protection. Dans ce type de diffractomètre, un faisceau de rayons X est dirigé sur l'échantillon analysé (poudre déposé dans un porte échantillon à face creuse de 25 mm de diamètre et ~ 3 mm de profondeur et fixée avec quelques gouttes d'éthanol), On observe ce qui est renvoyé par celui-ci (diffraction). Comme Lambda ne varie pas au cours d'une mesure, il suffit de faire varier l'angle Thêta pour repérer tous les angles de diffraction. A l'aide d'un convertisseur, on observe l'intensité (I) de chaque point de la mesure. Lorsque le faisceau de rayons X est diffracté, sa représentation (x, y; où x :  $2\theta$  et y : intensité) est un pic. Un

balayage en Thêta produit un diagramme de diffraction rayons X. Les positions des pics sont ensuite identifiées en les comparant avec celles (appelées JCPDS, Joint Committee on Powder Diffraction Standards) répertoriés dans le fichier de l'international Centre of Diffraction Data (ICDD) [14-15].



**Figure II.8:** Diffractomètre BRUKER D8 Advance.

### *Références bibliographiques*

- [1] Sandrine Lucas, thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2003.
- [2] Muriel Bagieu, Thèse, L'université scientifique et médicale et l'institut national polytechnique de Grenoble, France, 1980.
- [3] Nie ZG, Zhang JH, Zhang X, Lu SZ, Ren XG, Zhang GB, et al. « Photon cascade luminescence in  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Pr}, \text{Cr}$  », J. Solid State Chem 2007;180:2933–41.
- [4] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Progress in Materials Science 55, 353–427, 2010.
- [5] Anthony, J.W. « Hydrothermal synthesis of monazite », The American Mineralogist, 42, 904 (1957).
- [6] Damien Bregiroux, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2005.
- [7] Celebi, A.S. et Kolis, J.W. « Hydrothermal synthesis of xenotime-type gadolinium orthophosphate », Journal of the American Ceramic Society, 85(1), 253-254 (2002).
- [8] C. R. Demazeau, Acad. Sci. Paris, T, 2. IIc (1999) 685.
- [9] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka. Ann, Chem. Sci Mat. 27(2002) 15.
- [10] Hasna BOUCHARBEB, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2010.
- [11] A. Rabenau, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24(1985)1026.
- [12] M'hamed BOUDRAA, Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2007.
- [13] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II-France et Université de Sfax-Tunisie, 2009.
- [14] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [15] N. Maarouf, Mémoire de Master 2, Université Mohamed Khider, Algérie, 2013.
- [16] <http://www.biophyresearch.com/wp-content/uploads/2013/04/Document-technique-FTIR-v01.pdf>
- [17] [http://www-iness.c-strasbourg.fr/mne/Supports\\_Cours/Caract.pdf](http://www-iness.c-strasbourg.fr/mne/Supports_Cours/Caract.pdf)

## *Chapitre III :*

### *Résultats et Discussions*

### ***III. 1. Caractérisation structurales des monophosphates d'yttrium***

#### ***III.1.1. Travaux antérieurs***

L'étude par spectroscopie infrarouge des orthophosphates date de 1952, quand Miller et Wilkins [1] ont enregistré les spectres IR de quelques échantillons de ce type. Peu après Corbridge et Lowe [2] ont enregistré et discuté les spectres infrarouges de quatre-vingt douze composants phosphoriques. En 1981, Begun et al. ont enregistré les spectres Raman de tous les phosphates  $\text{LnPO}_4$  [3]. Dans leur article Begun et al. mentionnent les divers études par spectroscopie IR et Raman des orthophosphates de TR effectuées. En 1985, Agrawal et White ont enregistré les spectres IR et Raman des diverses phases obtenues dans les systèmes  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  [4]. Les spectres publiés couvrent des domaines de fréquences limités et la résolution est relativement peu élevée. Pour cette raison, Dinh, a étudié par spectroscopie Raman, l'ensemble des phases présentent dans le même système entre 200 et  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Parmi les phases étudiées, on distingue l'orthophosphate phase 1:1 [5-7]. Aujourd'hui, beaucoup de travaux publiés [8-13] présentent l'étude des monophosphates par spectroscopie IR, Raman, DRX et Microscopie électronique à balayage (MEB). Cette étude concerne leur comportement thermique (stabilité et frittage), les structure nano- et micro-métriques, des structures multiples et la morphologie.

#### ***III.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge***

Les deux principaux types de vibration que l'on trouve, dans une molécule ou un motif, et qui peuvent donner lieu à l'absorption sont les vibrations de valence (stretching), appelées aussi les vibrations d'élongation (symétriques ou antisymétriques) qui font intervenir des variations des longueurs de liaisons, les angles que forment ces liaisons restant constants. Et les vibrations de déformation (bending) pour lesquels, au contraire, les liaisons gardent leur longueur, mais les angles qu'elles forment varient.

Leur domaine de fréquence est en corrélation directe avec les caractéristiques cristallographiques des composés. En effet, le nombre de bandes liées à un mode donné dépend étroitement de la symétrie ponctuelle de la molécule, du motif ou de l'ion étudié. Seules les vibrations créant une modification du moment dipolaire seront actives en infrarouge [14-15].

Le spectre de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  isolé est caractérisé par quatre modes internes de vibrations dont les symétries appartiennent au groupe du tétraèdre. Parmi ces modes, deux correspondent

à des vibrations de valence et les deux autres sont des vibrations de déformation. Cependant, la présence d'un centre de symétrie dans l'entité isolée signifie que les bandes actives en infrarouge ne le sont pas en Raman et vice-versa [9,16]. Par ailleurs, les modes qui sont actifs en infrarouge correspondent aux vibrations asymétriques. En Raman, ils sont de types symétriques. Cette différenciation permet d'obtenir des analyses complètes à partir de ces deux méthodes de caractérisation. Les nombres d'onde et les attributions associées aux modes de vibration sont regroupés dans le tableau III.1.

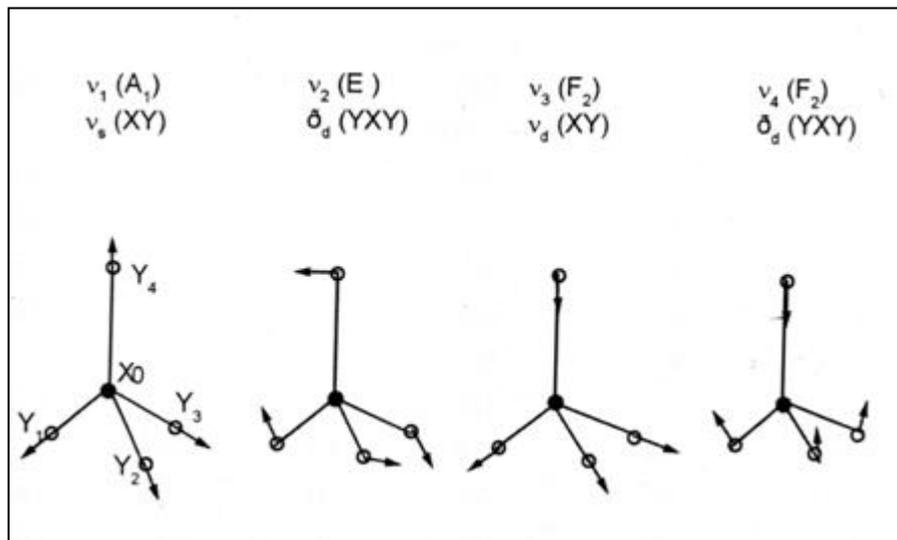
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration	Type de vibration	Bande de vibration active
1080	$\nu_3$ (ou $F_2$ )	Élongation asymétrique $\nu_3$ (P-O), $PO_4^{3-}$	En Infrarouge
970	$\nu_1$ (ou $A_1$ )	Élongation symétrique $\nu_1$ (P-O), $PO_4^{3-}$	En Raman
500	$\nu_4$ (ou $F_2$ )	Déformation asymétrique $\nu_4$ (O-P-O), $PO_4^{3-}$	En Infrarouge
360	$\nu_2$ (ou $E$ )	Déformation symétrique $\nu_2$ (O-P-O), $PO_4^{3-}$	En Raman

**Tableau III.1** : Bandes de vibration de l'anion  $PO_4^{3-}$  et leurs désignations [9,17].

La position des bandes vibrationnelles peut varier dans un large domaine et le nombre de ces bandes peut différer selon l'orthophosphate. Dans le cas des orthophosphates de terres rares, tous les modes sont actifs en infrarouge et en Raman.

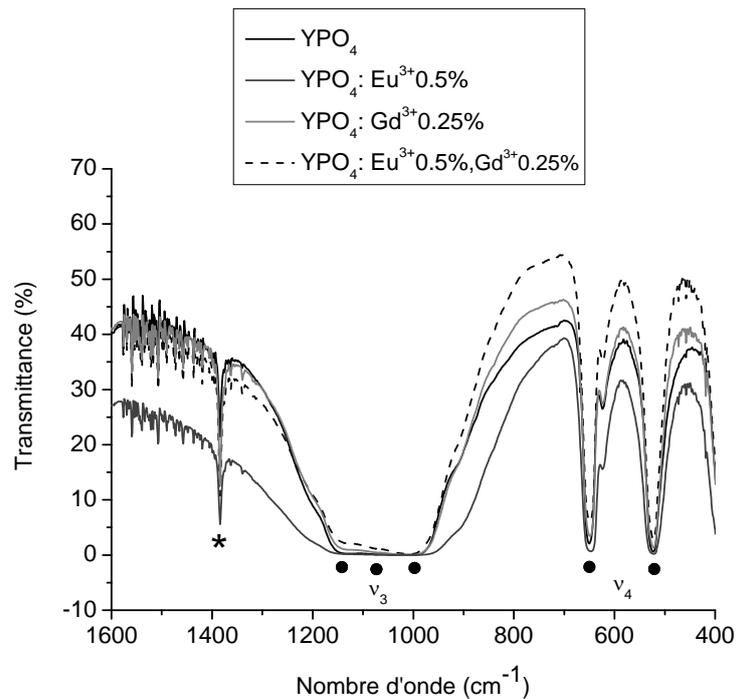
Cependant, en infrarouge les pics  $\nu_3$  et  $\nu_4$  seront les plus intenses car déjà permis dans l'entité isolée. De même, en spectrométrie Raman, ce seront les modes  $\nu_1$  et  $\nu_2$  les plus intenses car ce sont des modes de vibrations symétriques permis dans l'entité isolée [9].

Dans les orthophosphates  $\text{YPO}_4$  de structure zircon, Les tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont isolés et subissent une légère distorsion les vibrations actives en Raman d'un tétraèdre régulier peuvent être représentées selon le schéma suivant, figure III.1 [5,18] :



**Figure III.1** : Les modes de vibrations caractéristiques des tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Les spectres FTIR, enregistrés à température ambiante, des échantillons  $\text{YPO}_4$  pur, monodopés et codopés par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  sont présentés par la figure III.2. Ces spectres sont semblables et sont constitués de plusieurs bandes d'absorption situés entre les nombres d'ondes  $522.7 \text{ cm}^{-1}$  et  $1126.4 \text{ cm}^{-1}$  (en considérant  $\text{YPO}_4$  pur). On remarque une légère différence en transmission entre les différents échantillons dû aux quantités de produits dans les pastilles KBr ou à la qualité des poudres concernant son broyage.



**Figure III.2 :** Spectres FTIR des échantillons  $\text{YPO}_4$  directement après l'élaboration,  
 (●) : désigne le type xénotime.

Les bandes d'absorption détectées dans nos spectres sont : 2 bandes fines et intenses centrées vers  $522.7 \text{ cm}^{-1}$  et  $650 \text{ cm}^{-1}$  attribuées au mode de vibration  $\nu_4$  et une troisième bande, large et intense, située entre  $1037.6\text{-}1126.4 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration  $\nu_3$ . Ceci est en agrément avec les références [7,9].

Le tableau III.2 ci-après rassemble les bandes d'absorption infrarouge enregistrées pour chaque monophosphate et leurs attributions. On note que les positions de bandes sont comparées à  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans la référence [7], les monophosphates d'yttrium purs, monodopés et codopés par les ions  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  ont été élaborés par la méthode hydrothermale. La caractérisation par FTIR indique que la structure des échantillons est le xénotime. Les positions des bandes de vibration enregistrées sont situées à  $525, 642, 1008\text{-}1013, 1064\text{-}1080 \text{ cm}^{-1}$ , ces positions sont en accord avec nos mesures.

Monophosphate	$\nu_4$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensités	$\nu_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensités	Référence
YPO <sub>4</sub>	522.7 650.0	Fines, intenses	1037.6 ~ 1074.0 1126.4	Large et intenses	Ce travail
YPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup>	522.7 647.1	//	1006.8 ~ 1060.0 1126.4	//	Ce travail
YPO <sub>4</sub> : Gd <sup>3+</sup>	522.7 648.0	//	1006.8 ~ 1070.0 1124.4	//	Ce travail
YPO <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup>	522.7 649.0	//	1003.9 ~ 1075.0 1124.4	//	Ce travail
YPO <sub>4</sub>	524.0 639.0	//	1017.0 1060.0 1111.0	//	[9]

**Tableau III.2 :** Les bandes d'absorption IR et leur attributions des échantillons YPO<sub>4</sub>.

U. Rambabu et al. ont enregistré les spectres FTIR des monophosphates  $\text{LnPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$  et  $\text{Gd}$ ) [8]. Les modes de vibration caractéristiques de  $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$  sont : 381.15, 389.77, 522.62, 638.79, 1007.31, 1061.36  $\text{cm}^{-1}$  sont en agrément avec nos résultats.

Très récemment (en 2014) Hua Lai et al. [12] ont élaboré  $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  à structures nano- / micro-métriques en utilisant la méthode hydrothermale sous des certaines conditions. Les spectres FTIR de ces échantillons, enregistrés entre 500 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , sont constitués de pics entre 531-620  $\text{cm}^{-1}$  et 957-1063  $\text{cm}^{-1}$  attribués aux vibrations de déformation ( $\nu_4$ ) et aux vibrations de valence ( $\nu_3$ ) du groupe  $\text{PO}_4^{3-}$  respectivement. Ceci est en agrément avec nos positions mesurées.

Hua Lai et al. ont aussi étudié les propriétés de luminescence de  $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  à structures et morphologies différentes et ils ont conclu que les propriétés de luminescence d'un matériau sont fortement liées à sa structure cristalline, la forme et la taille [12].

Revenons à la figure III.2, nous remarquons, dans les spectres FTIR enregistrés, une bande fine (indiquée par \*) centrée vers 1383.8  $\text{cm}^{-1}$  pour tous les échantillons. Cette bande n'appartient pas aux modes de vibration caractéristiques de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  (cf. le tableau III.1) et elle n'est pas aussi une bande de vibration caractéristique de  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  monoclinique car les modes de vibration de ce polyphosphate apparaissent entre 649 et 1237  $\text{cm}^{-1}$  [19].

Nous avons observé cette bande dans la référence [7] mais moins fine que la notre, elle est située vers 1384  $\text{cm}^{-1}$  dans tous les monophosphates  $\text{YPO}_4$  pur, dopés et codopés par les ions ( $\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ) et ( $\text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ) sauf dans  $\text{YPO}_4:\text{Sm}^{3+}4\%, \text{Eu}^{3+}4\%$ .

Dans le travail de S. Lucas [9], la synthèse des poudres a été effectuée par précipitation en voie aqueuse pour élaborer  $\text{YPO}_4,2\text{H}_2\text{O}$ , suivie par la réaction de transformation de phase weinschenkite - xénotime à partir de 200°C. Les spectres infrarouges enregistrés ne contiennent pas de bande située à 1384  $\text{cm}^{-1}$ .

En examinant l'article de U. Rambabu et al, les spectres FTIR sont présentés seulement entre 400 et 1400  $\text{cm}^{-1}$  et nous n'avons pas pu distinguer la présence de la bande à 1384  $\text{cm}^{-1}$  sur la figure. Même dans leurs discussions, cette bande n'est pas mentionnée [8].

Dans le travail de Hua Lai et al. [12], les conditions de la méthode hydrothermale sont: 180°C et 12 h. Le spectre IR de  $\text{YPO}_4:\text{Eu}$  enregistré contient un pic vers 1400  $\text{cm}^{-1}$  attribué aux vibrations du groupe  $\text{NO}_3^-$ . L'origine des nitrates est le produit de départ  $\text{LnNO}_3$ . On note qu'ils ont utilisé d'autres réactifs mais pas  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  utilisé dans notre expérience.

De même, on peut attribuer notre pic détecté à  $1383.8\text{ cm}^{-1}$  aux nitrates. Nous avons utilisé l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  50% qui contient 0.0005% de  $\text{NO}_3$ . Dans la référence [7] où la bande vers  $1384\text{ cm}^{-1}$  a été détectée dans les spectres, l'acide utilisé est  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% !

Afin d'éliminer l'eau et d'autres impuretés, nous avons effectué un Traitement Thermique (T.T.) à  $850^\circ\text{C}$  durant 2 h pour tous les monophosphates d'yttrium. Les spectres FTIR enregistrés sont présentés par les figures III.3-III.6. Nous les avons comparés avec les spectres enregistrés après élaboration et nous avons présenté tout l'intervalle de nombre d'onde mesuré par le spectromètre.

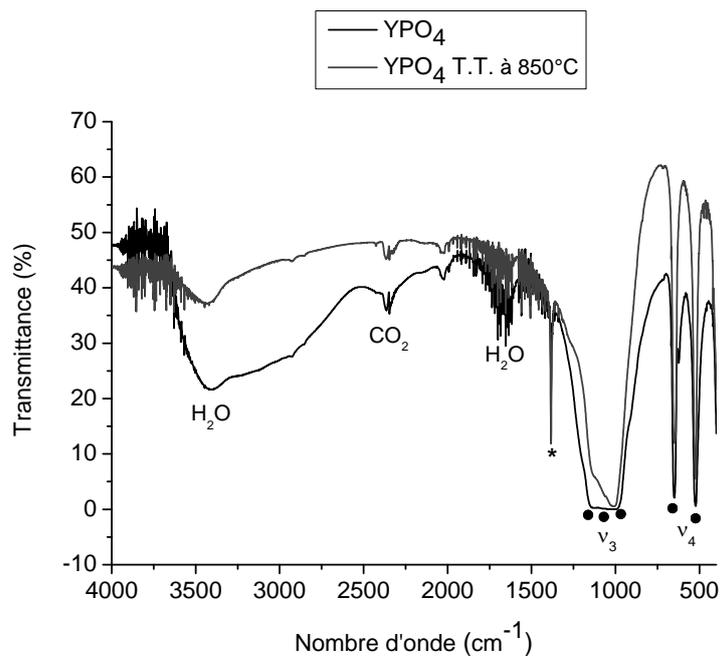
On remarque que la transmission des échantillons  $\text{YPO}_4$ ,  $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  et  $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  après le traitement thermique est plus grande que celle enregistrée après l'élaboration sauf pour  $\text{YPO}_4 : \text{Gd}^{3+}$  où la transmission diminue après le T.T. Comme la transmission est liée à la quantité de produit dans KBr et au broyage, on ne peut pas la considérer comme grandeur comparative.

On comparant les bandes d'absorption caractéristiques des monophosphates après l'élaboration et après les T.T. ; leurs positions restent fixes mais elles deviennent étroites.

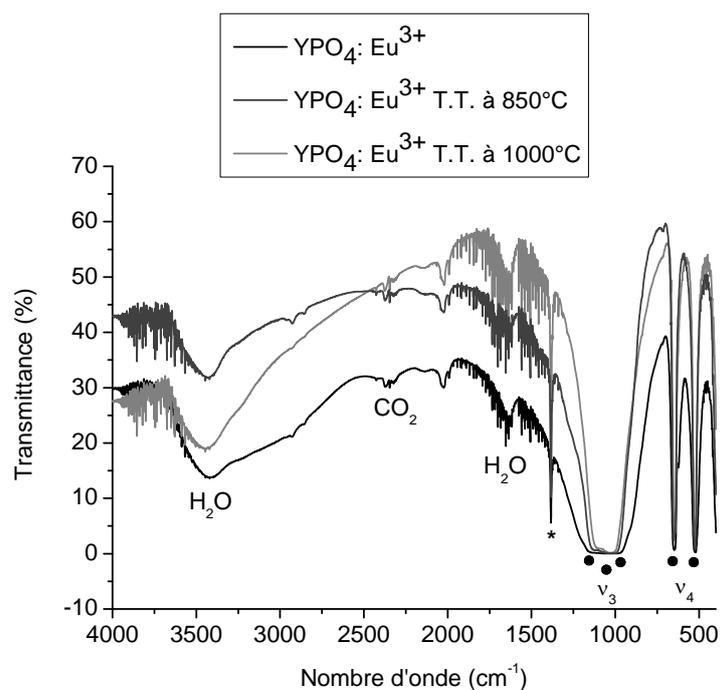
Nous avons détecté dans ces spectres l'élongation asymétrique et symétrique (O-H) de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  situés vers  $3421\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{YPO}_4$  pur,  $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  et  $\text{YPO}_4 : \text{Gd}^{3+}$  et vers  $3447\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ . La déformation d'angle (H-O-H) situés vers  $1653\text{ cm}^{-1}$  dans tous les échantillons. Après le T.T. la bande de l'élongation se diminue et se décale vers les grands nombres d'onde pour se situer vers  $3451$ ,  $3446$ ,  $3447$  et  $3448\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{YPO}_4$  pur,  $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4 : \text{Gd}^{3+}$  et  $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  respectivement. C'est un résultat attendu car le T.T. est utilisé pour déshydrater nos échantillons.

On repère aussi l'élongation asymétrique de  $\text{CO}_2$  vers  $2346\text{ cm}^{-1}$ . On ne s'intéresse pas à cette bande d'absorption car l'enregistrement des spectres FTIR est réalisé à l'air libre.

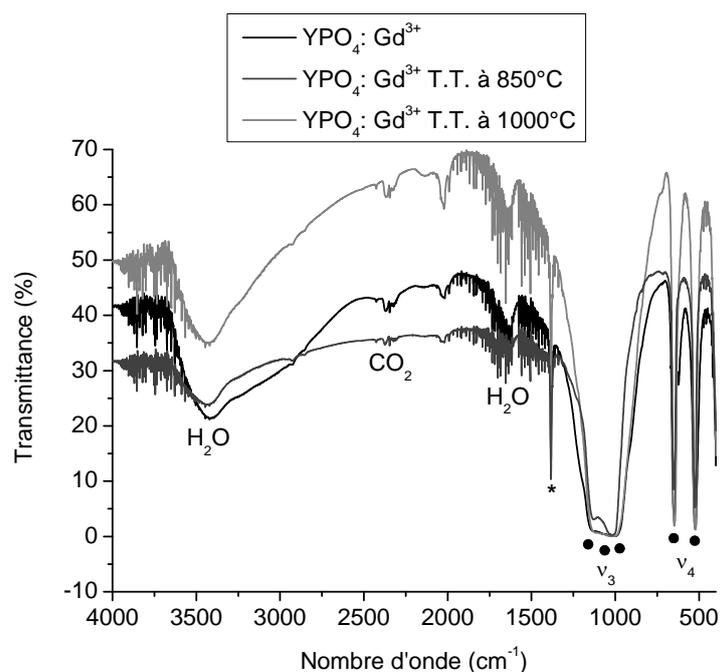
La bande d'absorption située vers  $1384\text{ cm}^{-1}$  n'a pas disparu après le T.T. à  $850^\circ\text{C}$ . C'est pourquoi, nous avons effectué un deuxième T.T. à  $1000^\circ\text{C}$  durant 2h car les monophosphates sont stables jusqu'à  $1450^\circ\text{C}$ . Les spectres associés sont présentés sur les mêmes figures (sauf pour  $\text{YPO}_4$  pur). On remarque que cette bande existe toujours. Pour vérifier l'influence de cette bande sur la pureté des échantillons et déterminer leurs structures, on utilise la caractérisation par la DRX.



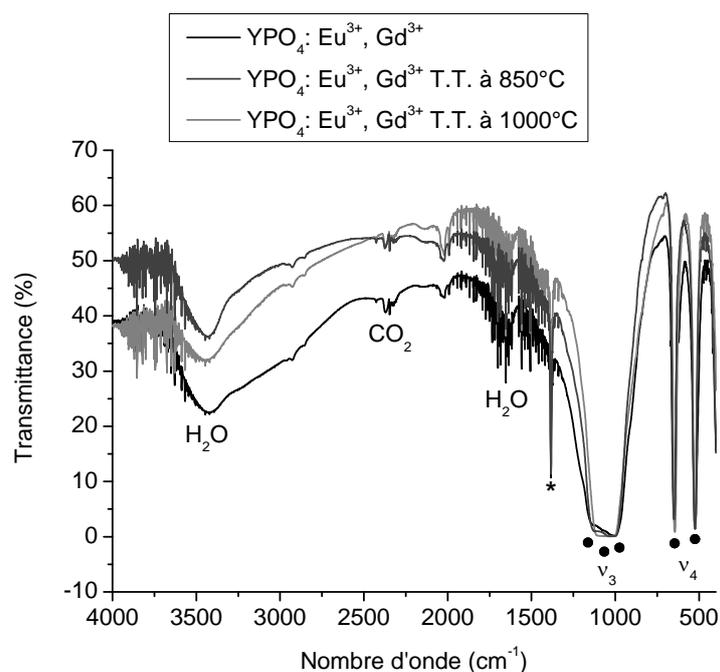
**Figure III.3** : Spectres FTIR de  $\text{YPO}_4$  pur directement après l'élaboration et T.T. à  $850^\circ\text{C}$ .



**Figure III.4** : Spectres FTIR de  $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  directement après l'élaboration et traité thermiquement.



**Figure III.5 :** Spectres FTIR de  $\text{YPO}_4 : \text{Gd}^{3+}$  directement après l'élaboration et traité thermiquement.



**Figure III.6 :** Spectres FTIR de  $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$  directement après l'élaboration et traité thermiquement.

### III.1.3. Spectroscopie de Diffraction de Rayons X

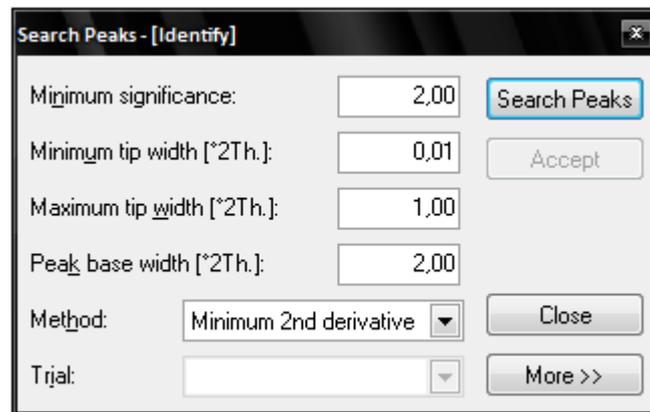
La caractérisation par la diffraction RX est utilisée en second lieu pour l'identification des phases présentes dans nos échantillons et la détermination de la structure.

Avant l'acquisition des diagrammes de RX, il faut réaliser des broyages poussés, de manière à avoir des poudres homogène [14]. On note que la méthode hydrothermale permet d'avoir des poudres de haute qualité. La figure III.8 illustre les diffractogrammes RX des échantillons  $\text{YPO}_4$  dopé et codopé par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  enregistrés après le traitement thermique à  $850^\circ\text{C}$ .

L'indexation des pics dans les diffractogrammes RX passe par trois étapes :

#### i) La liste des pics :

Nous avons utilisé le logiciel 'X'Pert HighScore' pour déterminer la liste des pics de nos diffractogrammes RX. La sélection des pics se base sur les caractéristiques suivantes :



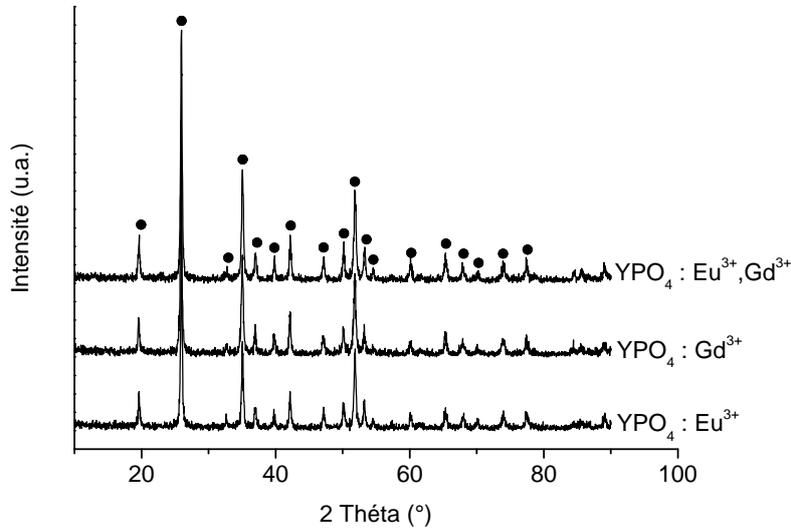
**Figure III.7 :** Fenêtre 'Search Peaks' du logiciel X'Pert HighScore.

#### ii) La recherche manuelle d'une espèce :

On peut utiliser la méthode des trois raies et sélectionner les fiches [20]. Nous avons sélectionné la fiche disponible : JCPDS 11-0254 de qualité I (voir annexe A, p. 49).

**iii) Indexation des pics :**

On compare les pics de la liste déterminée dans l'étape (i) avec les pics de la fiche JCPDS 11-0254 et on indexe les diffractogrammes RX.



**Figure III.8 :** Diffractogrammes RX de  $\text{YPO}_4$  dopé et codopé par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ .  
La fiche JCPDS 11-0254 (I), xénotime.

Les 3 pics les plus intenses ( $d_1, I_1$ ), ( $d_2, I_2$ ), ( $d_3, I_3$ ) de nos diffractogrammes et ceux de la fiche JCPDS sont rassemblés dans le tableau III.3 suivant :

Diffractogramme	Les 3 pics les plus intenses : $d_1$ $d_2$ $d_3$
$\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$	3.44 2.56 1.76
$\text{YPO}_4 : \text{Gd}^{3+}$	3.44 2.56 1.77
$\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$	3.44 2.56 1.76
Fiche JCPDS 11-0254 (I) : $\text{YPO}_4$	3.45 2.56 1.77

**Tableau III.3 :** Les 3 pics les plus intenses des diffractogrammes enregistrés.

On remarque que les 3 pics les plus intenses de la fiche JCPDS 11-0254 (I) et les  $d_i$  de nos diffractogrammes sont égaux, c'est une fiche concordante et elle a une bonne qualité. En suite on compare le reste des pics.

Tous nos pics sont indexés dans le système tétragonal avec  $I4_1/amd$  comme groupe spatial.

Donc nos échantillons de type monophosphate ont la structure xénotime.

On remarque que la bande détectée dans les spectres FTIR n'est pas identifiée et reste indéterminée.

Aussi l'aspect des diffractogrammes RX permet de conclure que les poudres préparées sont bien cristallisées.

### *Références bibliographiques*

- [1] Miller, Wilkins, *Analyt. Chem.*, 24, 1253, 1952.
- [2] D.E.S. Corbridge, E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.* 4555, 493, 1954.
- [3] G.M. Begun, G.W. Beall, L.A. Boatner, W.J. Gregor, *J. Raman, Spectros.*, 11, 273, 1981.
- [4] D.K. Agkawal, W.B. White, *Mat. Res. Bull.*, 20, 697, 1985.
- [5] Dinh Cong Tuan, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, 2000.
- [6] C. T. Dinh, P.V. Huong, R. Olazcuaga, C. Fouassier, *J. Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 2, N° 2*, p.p. 159-169, 2000.
- [7] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [8] U. Rambabu, D.P. Amalnerkar, B.B. Kale, S. Buddhudu, *Materials Chemistry and Physics* 70, p.p.1-6, 2001.
- [9] S. Lucas, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2003.
- [10] Damien Bregiroux, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2005.
- [11] D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, *Journal of the European Ceramic Society* 26, p.p. 279-287, 2006.
- [12] Hua Lai, Ying Du, Min Zhao et al., *Ceramics International* 40, p.p. 1885-1891, 2014.
- [13] Hua Lai, Ying Du, Min Zhao et al., *Materials Science and Engineering B* 179, p.p. 66-70, 2014.
- [14] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II-France et Université de Sfax-Tunisie, 2009.
- [15] Michel DALIBART, Laurent SERVANT, « Spectroscopie dans l'infrarouge », *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*, pp. P 2845 1-P2845 26.
- [16] KETTLE, S. F. (1999). *Physico-chimie inorganique*. Paris, Bruxelles, Editions De Boeck Université. 489 pages.
- [17] ROKITA, M., HANDKE, M., et al. (2000). The AlPO<sub>4</sub> polymorphs structure in the light of Raman and IR spectroscopy studies. *Journal of Molecular Structure* 555, p.p. 351-356.
- [18] K. Nakamoto, *Spectra of Inorganic Coordination Compounds*, 5th ed, 130, Wiley & Sons, New York, 1995.
- [19] Anis Jouini, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [20] Jean-Pierre Eberhart, « Analyse structurale et chimie des matériaux », Dunod, Chap. 11.

# Conclusion générale

- ❖ L'objectif principale de ce travail est l'élaboration et la caractérisation des monophosphates d'yttrium de formule  $YPO_4$  monodopés et codopés par les ions  $Eu^{3+}$  et  $Gd^{3+}$  avec les concentrations molaires de 0.5 % et 0.25 % respectivement.
  
- ❖ La méthode de synthèse utilisée est la méthode Hydrothermale. Nous avons fait réagir les oxydes de TR, l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  50% en excès et une quantité d'eau à  $200^\circ C$  pendant 4 heures dans un autoclave.
  
- ❖ La caractérisation par FTIR montre que  $YPO_4 : Eu^{3+x\%}, Gd^{3+y\%}$  avec  $(x, y) = (0, 0), (0.5, 0), (0, 0.25), (0.5, 0.25)$  adoptent la structure xénotime.
  
- ❖ Les poudres ont subi des traitements thermiques à  $850^\circ C$  et à  $1000^\circ C$  pour éliminer l'eau et les impuretés. On note qu'on peut effectuer un seul T.T. à  $1200^\circ C$ .
  
- ❖ L'analyse par la DRX montre que nos échantillons sont cristallisés dans le système tétragonal avec  $I4_1/amd$  comme groupe d'espace.

*Annexe A*

*Fiche JCPDS*

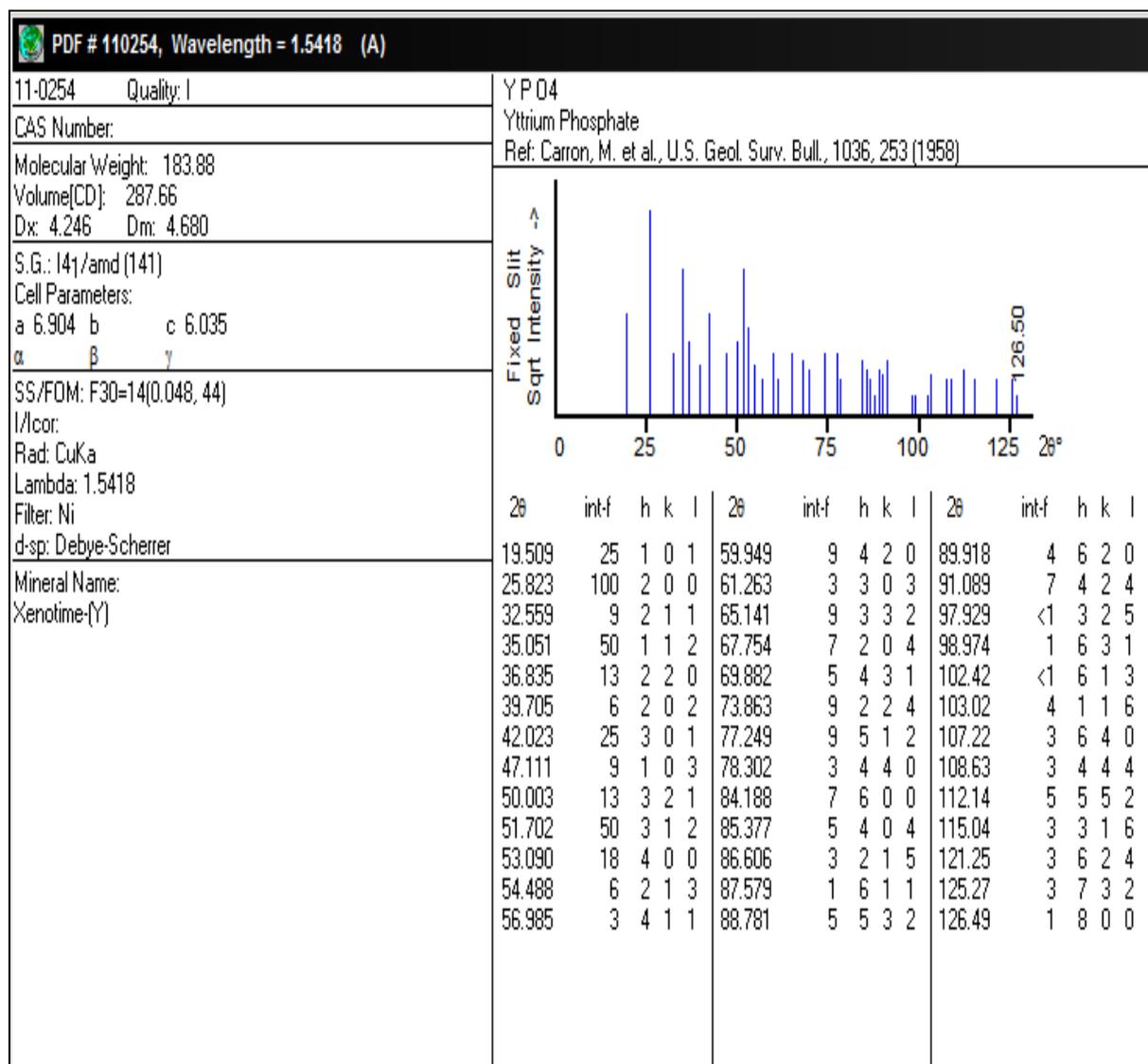


Figure A1 : Fiche JCPDS de YPO<sub>4</sub>, int = f(2θ).

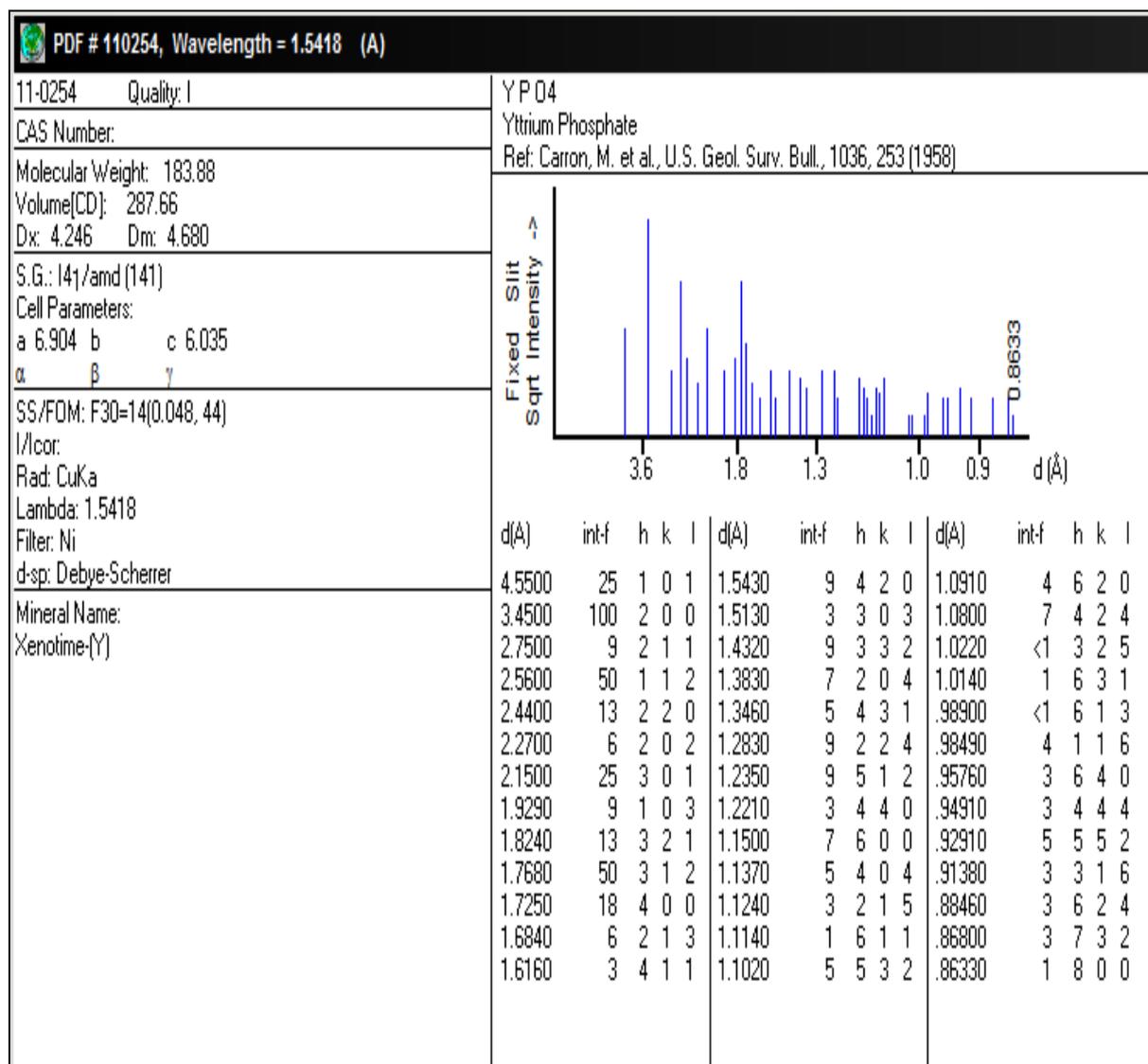


Figure A2 : Fiche JCPDS de YPO<sub>4</sub>, int = f(d).

## Élaboration et Caractérisation de $\text{YPO}_4$ dopé par les ions $\text{Eu}^{3+}$ et $\text{Gd}^{3+}$

**Résumé :** Ce travail s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux luminophores à rendement quantique supérieur à 1 pour l'éclairage et la visualisation. Notre objectif principal est l'élaboration et la caractérisation de  $\text{YPO}_4$  monodopé et codopé par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  avec les concentrations molaire de 0.5% et 0.25% respectivement. L'élaboration est effectuée par la méthode Hydrothermale (200°C, 4h). Les poudres obtenues ont subi des traitements thermiques à 850°C et 1000°C. La caractérisation par FTIR et DRX indique que leur structure est tétragonale du type zircon  $\text{ZrSiO}_4$  avec le groupe d'espace  $I4_1/amd$ .

**Mots clés :** Monophosphate d'yttrium ;  $\text{Eu}^{3+}$  ;  $\text{Gd}^{3+}$  ; Méthode Hydrothermale ; Traitement Thermique.

## Synthesis and characterization of $\text{YPO}_4$ doped with $\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Gd}^{3+}$

**Abstract :** This work is concerned with the quest for new materials with quantum yield greater than 1 for lighting and display systems. Our main objective is the synthesis and the characterization of 0.5mol%  $\text{Eu}^{3+}$  and 0.25mol%  $\text{Gd}^{3+}$  doped and codoped  $\text{YPO}_4$ . We used Hydrothermal method (200°C, 4 hours) to develop yttrium monophosphate. Obtained powders underwent thermal treatment at 850°C and 1000°C. The characterization by FTIR and XRD indicates that their structure is tetragonal  $\text{ZrSiO}_4$  zircon-type and space group  $I4_1/amd$ .

**Keywords :** Yttrium monophosphate ;  $\text{Eu}^{3+}$  ;  $\text{Gd}^{3+}$  ; Hydrothermal synthesis ; Thermal Treatment.