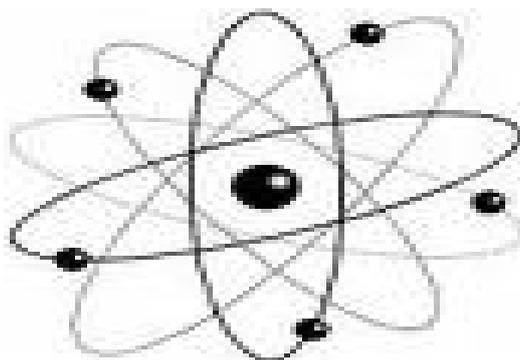




République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Med Khider Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



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  $Y\text{P}_3\text{O}_9$   
dopé par les ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$**

Présenté par:

**El-Khansa Mihoubi**

Devant le Jury Composé par :

*M. Mohamed Toufik Soltani*

*M<sup>lle</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 hamdou Li « *Allah* », le tout puissant et le miséricordieux pour la patience qu'il m'a attribuée, que dieu soit loué pour l'aide qu'il m'a fournie afin d'achever mes études et pour m'avoir guidée dans le droit chemin dans ma vie.

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

J'adresse mes remerciements à mon encadreur Madame Souad Hachani, Maitre de Conférences B à l'Université de Biskra, pour sa patience, sa compréhension et pour tout le temps qu'elle m'a consacré pour la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur Mohamed Toufik Soltani, Professeur à l'Université de Biskra en qualité de président, d'avoir accepté de présider le jury et de juger ce travail.

Je remercie Madame Majda Hamzaoui, Maitre de Conférences B à l'Université de Biskra, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie chaleureusement Melle Saida pour tous les aides au Laboratoire de Physique du Solide du département des sciences de la Matière.

Je remercie tous les responsables de la salle des fours du département de Génie Mécanique.

Mes grands remerciements vont à tous ceux qui m'ont présenté leur aide.

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de ces cinq années.

# Table des matières

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

## **Chapitre I : Définitions générales**

I.1. Le phosphore .....	4
I.2. Les Lanthanides .....	4
I.3. Les phosphates comme luminophores .....	5
I.4. Le Quantum Cutting .....	6
I.5. Choix des dopants et de la matrice .....	7
I.5.1. Choix des dopants .....	8
I.5.2. Choix de la matrice .....	10
I.6. Rappels sur la nomenclature et la classification des phosphates .....	13
I.6.1. Les phosphates basiques $O/P > 4$ .....	13
I.6.2. Les monophosphates $O/P = 4$ .....	14
I.6.3. Les Phosphates condensés $O/P < 4$ .....	14
I.6.3.a. Les ultraphosphates .....	15
I.6.3.b. Les cyclophosphates .....	15
I.6.3.c. Les polyphosphates à courte chaîne et à chaîne infinie .....	17
I.7. Caractéristiques structurales des phosphates d'yttrium .....	19
I.7.1. Caractéristiques structurales de $Y_5P_5O_{14}$ .....	19
I.7.2. Caractéristiques structurales de $Y(PO_3)_3$ .....	20
Références bibliographiques .....	24

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

II.1. Méthodes de synthèse des polyphosphates .....	27
II.2. Importance de la méthode de synthèse d'un matériau luminescent .....	27

II.3. Élaboration de polyphosphates d'yttrium .....	28
II.3.1. Produits de base .....	28
II.3.2. Méthode de calcination des ultraphosphates .....	29
II.3.2.a. Élaboration des ultraphosphates d'yttrium .....	29
II.3.2.b. Réactions de décomposition des ultraphosphates d'yttrium .....	33
II.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge .....	34
II.5. Spectroscopie de Diffraction Rayons X .....	35
Références bibliographiques .....	38

### ***Chapitre III: Résultats et discussions***

III.1. Caractérisation structurales des ultraphosphates d'yttrium .....	39
III.1.1. Historique .....	39
III.1.2. Spectroscopie infrarouge .....	39
III.2. Caractérisation structurales des polyphosphates d'yttrium .....	46
III.2.1. Historique .....	46
III.2.2. Spectroscopie infrarouge .....	47
III.2.3. Spectroscopie de Diffraction de Rayons X .....	50
Références bibliographiques .....	54

<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	55
---	----

Annexe A .....	56
Résumé .....	60

# Table des figures

<b>I.1</b> : Luminophores sous irradiation UV .....	5
<b>I.2</b> : Diagrammes des niveaux d'énergie des ions I et II (imaginaires) .....	7
<b>I.3</b> : Diagramme des niveaux d'énergie des ions $\text{Sm}^{3+}$ et $\text{Eu}^{3+}$ .....	9
<b>I.4</b> : La structure atomique de $\text{Pb}_2\text{BiO}_2\text{PO}_4$ : <b>(a)</b> Le polyèdre de coordination autour de Bi, <b>(b)</b> Le polyèdre de coordination Pb .....	13
<b>I.5</b> : L'anion tétraédrique $\text{PO}_4$ isolé .....	14
<b>I.6</b> : L'anion ultraphosphate de forme T .....	16
<b>I.7</b> : L'anion cyclique $\text{P}_3\text{O}_9$ d'un tri-métaphosphate .....	17
<b>I.8</b> : L'anion $\text{P}_2\text{O}_7$ ou pyrophosphate .....	18
<b>I.9</b> : L'anion $(\text{PO}_3)_\infty^-$ polyphosphate à chaîne infinie .....	19
<b>I.10</b> : Projection de la structure de $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3$ le long de l'axe b .....	21
<b>I.11</b> : <b>(a)</b> La connexion entre les octaèdres $\text{LuO}_6$ et les tétraèdres $\text{PO}_4$ , <b>(b)</b> Les chaînes infinies $(\text{PO}_3)_n$ le long de l'axe c .....	22
<b>II.1.</b> : Balance KERN ALS 220-4N .....	30
<b>II.2</b> : Four Nabertherm LHT 02/16 .....	31
<b>II.3</b> : Exemple de formation des ultraphosphates .....	32
<b>II.4</b> : <b>(a)</b> Lavage des monocristaux, <b>(b)</b> : Broyage .....	33
<b>II.5</b> : Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	34
<b>II.6</b> : Le principe de la Diffraction de Rayons X .....	36
<b>II.7</b> : Diffractomètre BRUKER D8 Advance .....	37
<b>III.1</b> : Spectres FTIR de $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Sm}^{3+}$ directement après l'élaboration et après un T.T. à 700°C .....	41
<b>III.2</b> : Spectres FTIR de $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Eu}^{3+}$ directement après l'élaboration et après un T.T. à 700°C .....	41
<b>III.3</b> : Spectres FTIR de $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ directement après l'élaboration et après un T.T. à 700°C .....	42
<b>III.4</b> : Spectres FTIR de $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Sm}^{3+}$ entre 4000 et 1500 $\text{cm}^{-1}$ .....	45
<b>III.5</b> : Spectres FTIR de $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Eu}^{3+}$ entre 4000 et 1500 $\text{cm}^{-1}$ .....	45
<b>III.6</b> : Spectres FTIR de $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ : $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ entre 4000 et 1500 $\text{cm}^{-1}$ .....	46

<b>III.7</b> : Spectres FTIR de $Y\text{P}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+}$ après la réaction de décomposition et après des traitements thermiques .....	47
<b>III.8</b> : Spectres FTIR de $Y\text{P}_3\text{O}_9 : \text{Eu}^{3+}$ après la réaction de décomposition et après des traitements thermiques .....	48
<b>III.9</b> : Spectres FTIR de $Y\text{P}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ après la réaction de décomposition et après des traitements thermiques .....	48
<b>III.10</b> : Fenêtre ‘Search Peaks’ du logiciel X’Pert HighScore .....	51
<b>III.11</b> : Diffractogrammes RX de $Y\text{P}_3\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}$ T.T. à $870^\circ\text{C}$ .....	51
<b>III.12</b> : Diffractogrammes RX de $Y\text{P}_3\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ T.T. à $870^\circ\text{C}$ .....	52
<b>III.13</b> : Diffractogrammes RX de $Y\text{P}_3\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ T.T. à $900^\circ\text{C}$ (20h) .....	52

# *Liste des tableaux*

<b>I.1</b> : Les caractéristiques structurales de $Y\text{P}_3\text{O}_9$ monoclinique .....	23
<b>II.1</b> : Produits commerciaux utilisés .....	28
<b>III.1</b> : Les bandes de vibration de $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ et leurs attributions .....	43
<b>III.2</b> : Les bandes de vibration de $Y(\text{PO}_3)_3$ et leurs attributions .....	49
<b>III.3</b> : Les 3 pics les plus intenses des diffractogrammes enregistrés .....	53

# *Introduction générale*

L'avènement de nouvelles technologies dans le domaine de l'éclairage et de la visualisation constitue un cadre stimulant pour la recherche et le développement. Ces technologies ont été imposées par l'évolution des normes environnementales et par la nécessité d'économiser l'énergie [1].

La nouvelle génération de lampes fluorescentes sans mercure est la technologie la plus prometteuse pour la protection de l'environnement. Les luminophores dans ces lampes sont excités par les rayonnements VUV (Vacuum Ultra Violet) ou l'UltraViolet du Vide. Ces radiations sont situées entre 147 nm (émission des monomères) et 172 nm (émission des dimères) [2]. Les écrans à Plasma très performants (PDP) et les PDPs tridimensionnelles (3D-PDP) comptent aussi sur le luminophore pour la conversion VUV-Visible [3-4].

Donc il faut chercher de nouveaux phosphores très adaptés aux applications souhaitées en éclairage et visualisation. Au cours des dernières années, plusieurs travaux [5-7] sont consacrés à la recherche de nouveaux phosphores pour la conversion VUV-Visible à rendement quantique supérieur à 1 en appliquant le 'QuantumCutting, QC' [8].

Le but de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des phosphates de terres rares à rendement quantique supérieur à 1 sous excitation VUV pour les lampes fluorescentes sans mercure et les écrans PDP et 3D-PDP.

Suite au travail de N. Maarouf [9], nous avons choisi les ions ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) comme dopants et la sélection de la matrice  $\text{YP}_3\text{O}_9$  est dû à l'intérêt des phosphates de terres rares dans les domaines de l'éclairage et de la visualisation. Cet intérêt est lié à leurs propriétés suivantes :

- ✓ La largeur de la bande interdite ( $E_g \sim 8.6$  eV) [7].
- ✓ L'efficacité d'absorption dans le VUV [1,7].
- ✓ La stabilité chimique et thermique [1,10-11].

Ce mémoire se compose des chapitres suivants :

**Chapitre I "Définitions générales"** : concerne des généralités sur les phosphates, les ions terres rares, le QC, la méthode de choix de la matrice et des ions dopants et les caractéristiques structurales des phosphates d'yttrium.

**Chapitre II "Techniques expérimentales"** : concerne les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation. Les monocristaux  $YPO_4$  sont élaborés par la méthode de Flux et les polyphosphates d'Y sont élaborés par la méthode de décomposition des ultraphosphates.

**Chapitre III "Résultats et Discussions"** : expose les résultats des mesures des spectres FTIR et diffractogrammes RX suivie par des discussions.

***Références bibliographiques***

- [1] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009.
- [2] Dan Wang, Yuhua Wang, Yurong Shi, « Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  under VUV excitation », *J. Lumin.* 131 (2011) 1154–1157.
- [3] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Progress in Materials Science* 55, 353–427, 2010.
- [4] Lili Han, Yuhua Wang, Jia Zhang, Ye Tao, *Materials Chemistry and Physics* 143, 476-479, 2014.
- [5] R.T. Wegh, PhD thesis, University Utrecht, 1999.
- [6] L. Beuzamy, thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, 2007.
- [7] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [8] C. Ronda, « Luminescent materials with quantum efficiency larger than 1, status and prospects », *J. Lumin.* 100 (2002) 301-305.
- [9] N. Maarouf, Mémoire de Master 2, Université Mohamed Khider, Algérie, 2013.
- [10] Muriel Bagieu, Thèse, L'université scientifique et médicale et l'institut national polytechnique de Grenoble, France, 1980.
- [11] A. Durif, « Cristal chemistry of condensed phosphates », Plenum Press, New York, 1995.

# *Chapitre I :*

## *Définitions Générales*

### ***1.1. Le Phosphore***

Le phosphore est par importance le 11<sup>ème</sup> élément constituant l'écorce terrestre; celle-ci en contient 0.10% jusqu'à une profondeur de 16 km. On le rencontre dans une grande partie de minéraux. Le phosphore apparaît également dans les os et dans les dents et dans des matières provenant de météorites. Le phosphate revêt une grande importance pour toute vie sur terre. Il s'agit d'un aliment très important pour tous les organismes vivants dans la mer et il prend une position clé dans la chaîne de l'ADN [1].

Son nom dérive du mot grec fosforos, ce qui signifie porteur de lumière. Le nom a été attribué du fait que le phosphore blanc - sous l'influence de l'oxygène - éclaire dans le noir. 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 (1669) [1].

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 [2].

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

Les « terres rares » (TR) représentent le groupe des lanthanides (Ln) (éléments de numéros atomiques compris entre 58 et 71, du cérium au lutétium) auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines (même colonne de la classification périodique), le lanthane (La) qui donne son nom à cette famille d'éléments, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc) [3].

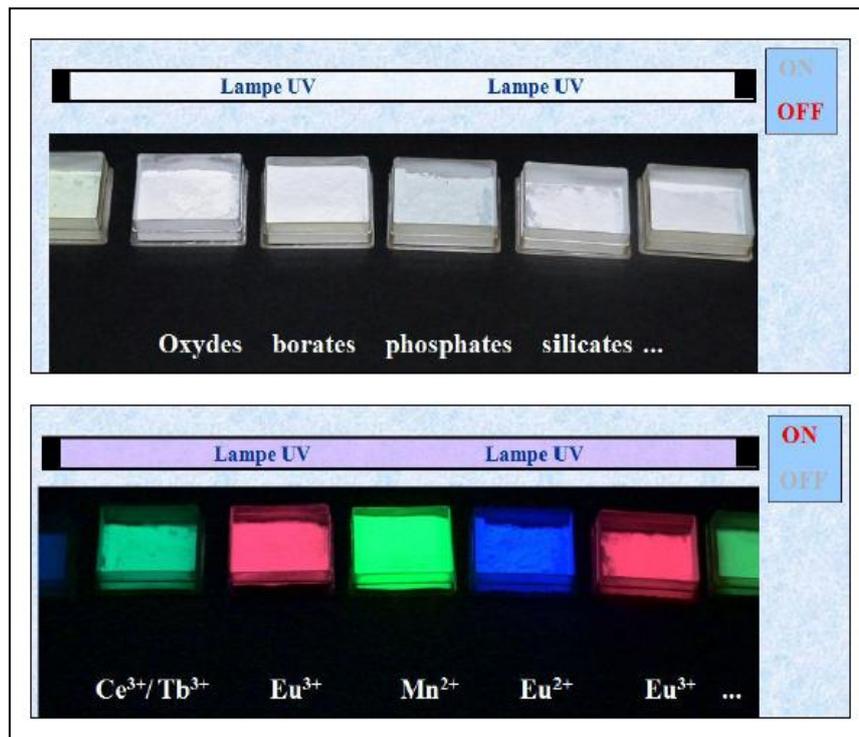
Cette famille de 14 éléments se place dans la sixième période de la classification périodique, où elle constitue le bloc f. Elle est située entre le lanthane  $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1$  (colonne 3, groupe du scandium), et l'hafnium  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 6s^2$  (colonne 4, groupe du titane) [3].

L'importance des ions Ln consiste en leur luminescence dans l'Infrarouge, le Visible et l'Ultraviolet. Et les applications qui s'engendrent peuvent être classées en quatre catégories [4] :

- Les sources de lumières que sont les lampes fluorescentes.
- Les écrans d'affichage.
- Les détecteurs de rayons X.
- L'ensemble des applications de marquage comme les peintures phosphorescentes, les marquages de timbres ou de billets de banque, etc.

### ***1.3. Les phosphates comme luminophores***

Les luminophores (que l'on appelle aussi phosphores) sont des matériaux (des composés minéraux solides) qui ont comme principale propriété celle d'émettre de la lumière colorée après qu'ils aient absorbé de l'énergie fournie par une source excitatrice. Cette énergie excitatrice peut provenir soit d'un bombardement par des électrons, soit de rayonnements hautement énergétiques (rayons gamma, X, UV ou VUV) [4]. La figure I.1 représente des différents matériaux (sous forme de poudres) dopés par les ions TR sous irradiation UV.



**Figure I.1** : Luminophores sous irradiation UV [5].

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  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  [6], les phosphates de terres rares ont trouvés leur application comme luminophores dans les lampes trichromatiques, pour l'optimisation de la composante bleue dans  $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$  et la composante verte dans  $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}, \text{Tb}$  [7-8]. Ces matériaux ont été étudiés pour répondre à une nécessité 'écologique' en essayant de supprimer le mercure dans les tubes fluorescents [9] et dans le but de trouver des éléments générateurs de la couleur verte pour une application dans les panneaux à plasma en couleur, comme c'est le cas des polyphosphates  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ ) dopés  $\text{Tb}^{3+}$  [10-11].

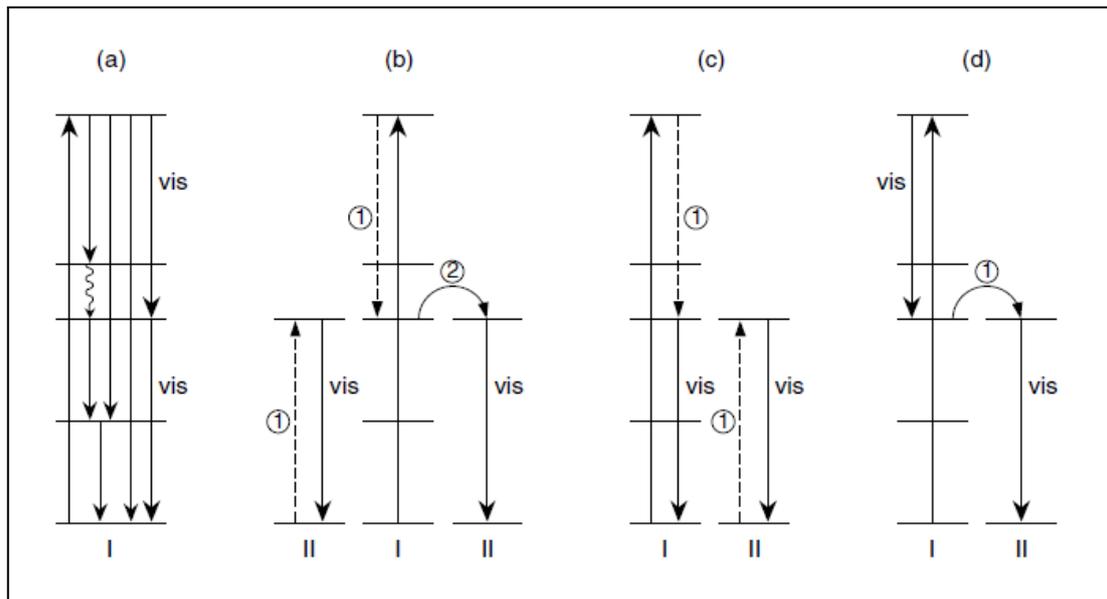
#### ***1.4. Le Quantum Cutting***

L'énergie d'un photon VUV est deux fois plus grande que l'énergie d'un photon visible. Théoriquement, c'est possible de générer deux photons visibles par l'absorption d'un seul photon VUV ; ce phénomène de luminescence de deux photons s'appelle Quantum Cutting (QC) [12-13]. Et les QC phosphores ont un Rendement Quantique (RQ) supérieur à 100%.

La figure I.2 illustre les diagrammes de niveaux d'énergie de deux types d'ions TR I et II. On désigne 2 types de QC :

- Le QC basé sur un seul ion : figure I.2.a.
- Le QC basé sur 2 ions : appelé aussi downconversion c'est-à-dire transfert d'énergie et relaxation croisée entre les ions I et II (figure I.2.b, I.2.c et I.2.d). Dans ces cas l'ion I est un ion Sensibilisateur (S) et l'ion II est un Activateur (A).

Nous allons appliquer dans ce travail le QC basé sur 2 ions présenté par la figure I.2.b qui paraît prometteur car il n'y a pas de perte d'énergie le plus possible.



**Figure I.2 :** Diagrammes des niveaux d'énergie des ions I et II (imaginaires). (a), (b), (c) et (d) sont les types de QC. ① et ② sont les étapes de transfert d'énergie [12-13].

### ***1.5. Choix des dopants et de la matrice***

Au cours des dernières années, les phosphores ont été considérés comme des composés technologiques importants dans le domaine de l'éclairage et de visualisation [12,14-15].

Récemment, les phosphores à base de terres rares avec un rendement quantique près du maximum théorique (100%) sont employés dans les différents tubes fluorescents, l'image radiographique et les télévisions en couleurs [16-17]. De telle application dépendent des propriétés de luminescence des ions terres rares. Cependant, un bon phosphore pour l'excitation électronique ou l'excitation UV n'est pas nécessairement un bon choix comme phosphore pour l'excitation VUV ( $E > 50000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda < 200 \text{ nm}$ ) [18]. Les écrans à Plasma très performants (PDP) et les lampes fluorescents sans mercure, où la décharge Xe/Ne est utilisée pour produire des photons VUV de 147 nm à 190 nm, comptent sur le phosphore qui devrait être efficace dans la région VUV. Il y a toujours des contraintes de rendement en ce qui concerne le QC avec ces phosphores utilisés dans les lampes fluorescents ou les tubes cathodiques (CRT) en raison de la perte d'énergie lors de la conversion d'un photon VUV en photon Visible ( $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ ) [19]. Il est bien connu que le Quantum Cutting est un

facteur important pour les phosphores. De plus, pour l'instant, l'intérêt dans Les PDPs tridimensionnelles (3D) a fermement grandi parce que la 3D-PDP satisfait les exigences d'affichages tridimensionnelles de haute qualité [20] ! Donc, des nouveaux phosphores VUV à rendement quantique supérieur à 100% sont exigés pour des applications comme les PDPs, les 3D-PDPs et les lampes fluorescentes sans mercure pour remédier ce manque [12,20].

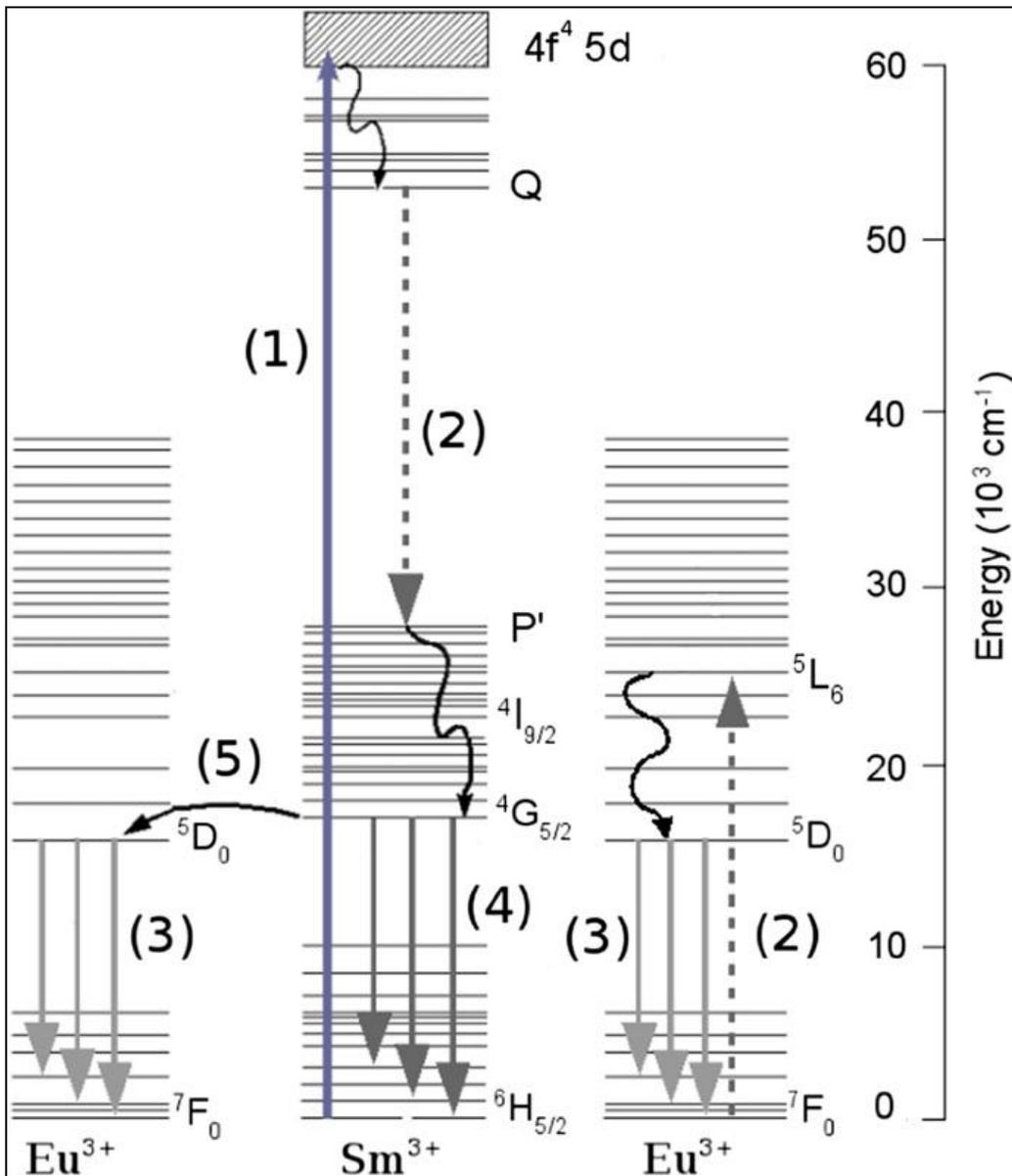
### ***1.5.1. Choix des dopants :***

Comme, nous avons dit précédemment, nous allons appliquer le QC basé sur 2 ions car il n'aura pas de perte d'énergie le plus possible. Suite au travail de N. Maarouf de l'année passée [21], nous avons choisi aussi le couple d'ions ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) présenté par la figure I.3 comme dopants ( $\text{Sm}^{3+}$  : S et  $\text{Eu}^{3+}$  : A).

Les étapes de QC sont :

- (1) Excitation du samarium dans la bande  $4f^45d$ , suivie d'une relaxation vibrationnelle jusqu'au niveau  $57000 \text{ cm}^{-1}$  ou le niveau  $53000 \text{ cm}^{-1}$ .
- (2) Relaxation croisée qui mène l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  ou l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  à un état excité.
- (3) Emission du premier photon rouge.
- (4) Le niveau P' excité relaxe vers le niveau  $^4\text{G}_{5/2}$  :  $\text{Sm}^{3+}$  d'où l'émission du second photon ou,
- (5) Transfert d'énergie depuis  $^4\text{G}_{5/2}$  :  $\text{Sm}^{3+}$  vers le niveau  $^5\text{D}_0$  :  $\text{Eu}^{3+}$  qui émit à son tour.

À notre connaissance, aucune étude de QC basé sur ce modèle d'ions n'a été reportée sauf dans les références [4,22]. L'ion europium trivalent  $\text{Eu}^{3+}$  est connu pour son émission dans le rouge dû aux transitions  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_J$  ( $J=0, 1, 2, 3, 4$ ) et l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  émet une lumière orange-rouge. La combinaison entre les deux ions a abouti au transfert d'énergie  $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  efficace dans l'UV [4,22].



**Figure I.3 :** Diagramme des niveaux d'énergie des ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  [4,22].

### I.5.2. Choix de la matrice

Pour avoir un bon QC, il faut bien choisir son type (voir figure I.2 précédente) et bien choisir les dopants et la matrice (la matrice : est le terme qui désigne le reste du cristal, autre que les ions dopants). Cette dernière doit être caractérisée par :

- Une large bande interdite.
- Une faible énergie maximale de phonon ( $E_{\max}$ ).
- Une forte absorption dans le VUV.

Nous avons particulièrement décidé d'élaborer les phosphates de terres rares à cause de leurs propriétés prometteuses [20,22-25] et malgré leur grande énergie maximale de phonons. Le travail de Pieter Dorenbos dans la référence [26] nous permet de sélectionner les matrices appropriées pour notre modèle ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) à partir de la position de la bande 5d.

D'après la figure I.3, il faut peupler le niveau situé vers  $57000 \text{ cm}^{-1}$  (ou vers  $53000 \text{ cm}^{-1}$ ) donc il faut que le gap d'énergie, entre la bande 5d de l'ion S et le niveau 4f situé vers  $57000 \text{ cm}^{-1}$ , ne doit pas excéder quatre (4) fois l'énergie maximale des phonons de la matrice. On note que l'énergie maximale de phonons des phosphates est égale à  $1300 \text{ cm}^{-1}$  [22].

Soit :

$$57000 \text{ cm}^{-1} < 5d < (57000+1300 \times 4) = 62200 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I.1})$$

Donc la position de la bande 5d de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  dans une matrice A :

$$E(\text{Sm}^{3+}, \text{A}) = (59600 \pm 2600) \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I.2})$$

D'après la relation de Pieter Dorenbos [9] (Position des bandes 5d de tous les ions TR dans tous les matériaux inorganiques à partir de celle du  $\text{Ce}^{3+}$  dans la même matrice) :

$$E(\text{Ln}^{3+}, \text{A}) = 49340 - D(\text{A}) + \Delta E(\text{Ln}^{3+}, \text{Ce}^{3+}) \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$\text{Ln}^{3+}$  : l'ion lanthanide trivalent,

A : la matrice,

$E(\text{Ln}^{3+}, \text{A})$  : la position du début de la bande 5d de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$  dans la matrice A,

$49340 \text{ cm}^{-1}$  : la valeur du début de la bande 5d de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  à l'état libre,

$D(\text{A})$  : red-shift ou dépression du champ cristallin (la valeur de la variation de la bande 5d de  $\text{Ce}^{3+}$  entre son état libre et dans la matrice A), cette valeur est donnée pour la plupart des matrices dans l'article.

$\Delta E(\text{Ln}^{3+}, \text{Ce}^{3+})$  : la différence observée entre l'énergie de la transition  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $\text{Ln}^{3+}$  et l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ .

Dans le cas le l'ion  $\text{Sm}^{3+}$ , l'équation est :

$$E(\text{Sm}^{3+}, \text{A}) = 49340 - D(\text{A}) + \Delta E(\text{Sm}^{3+}, \text{Ce}^{3+}) \quad (\text{I.4})$$

La différence observée entre l'énergie de la transition  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  et l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  est :

$$\Delta E(\text{Sm}^{3+}, \text{Ce}^{3+}) = (26500 \pm 460) \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I.5})$$

D'où :

$$E(\text{Sm}^{3+}, \text{A}) = 49340 - D(\text{A}) + 26500 \pm 460$$

$$59600 \pm 2600 = 49340 - D(\text{A}) + 26500 \pm 460$$

$$D(\text{A}) = 16240 \pm 3060 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I.6})$$

$$13180 \text{ cm}^{-1} \leq D(\text{A}) \leq 19300 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I.7})$$

Les phosphates sélectionnés à partir de l'article de P. Dorenbos sont :

LaP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>3</sub> La(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	K <sub>3</sub> Ce(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
CeP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	Ba <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> La(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> Tb(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
PrP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	KBaPO <sub>4</sub>	Ba <sub>3</sub> La(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	YPO <sub>4</sub>
TbP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	NaBaPO <sub>4</sub>	CePO <sub>4</sub>	LuPO <sub>4</sub>
LaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Sr <sub>3</sub> La(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	ScPO <sub>4</sub>
LiLaP <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaSrLa(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
GdP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	KCaPO <sub>4</sub>	GdPO <sub>4</sub>	
<b>YP<sub>3</sub>O<sub>9</sub></b>	NaCaPO <sub>4</sub>	K <sub>3</sub> Tb(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	

Parmi ces matrices [21] nous sélectionnons le polyphosphate d'yttrium YP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> à cause des propriétés suivantes :

- C'est une matrice stœchiométrique (elle accepte une substitution totale de l'ion TR actif à l'ion neutre Y<sup>3+</sup>). On note que les ions optiquement « neutres » typiques auxquels les ions terres rares peuvent se substituer sont La<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> [27].
- Le nombre de site de la TR dans la structure cristalline est égal à Quatre (4) [28].
- Le groupe (PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup> dans Y(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> absorbe l'énergie vers 145 et 156 nm (8.60 et 7.95 eV) respectivement [29] située dans le VUV.

### **Remarque**

Plus d'explications, sur la méthode de sélection des matrices à partir de la position de la bande 5d de Pieter Dorenbos, sont exposées dans la référence [4].

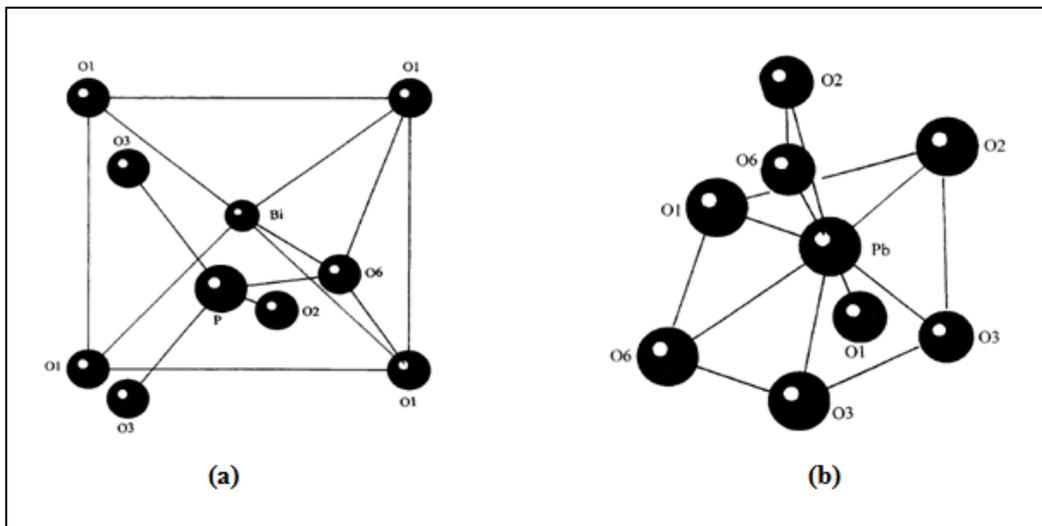
### ***1.6. Rappels sur la nomenclature et la classification des phosphates***

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  $\text{PO}_4$  étant pris 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 [30]. On distingue ainsi :

- Les phosphates basiques :  $\text{O/P} > 4$ ,
- Les monophosphates :  $\text{O/P} = 4$ ,
- Les phosphates condensés :  $\text{O/P} < 4$ .

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

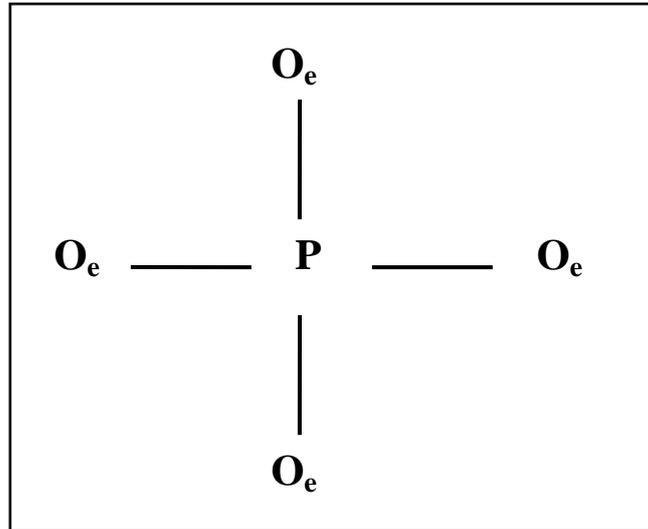
Appelés aussi oxyphosphates, ce sont les phosphates les plus riches en oxygène. Leur arrangement atomique est tel que certains atomes d'oxygène ne sont pas liés au phosphore. La figure I.4 représente un exemple d'oxyphosphate  $\text{Pb}_2\text{BiO}_2\text{PO}_4$  [31].



**Figure I.4 :** La structure atomique de  $\text{Pb}_2\text{BiO}_2\text{PO}_4$  : (a) Le polyèdre de coordination autour de Bi, (b) Le polyèdre de coordination Pb [32].

### ***1.6.2. Les monophosphates $O/P = 4$***

Connus aussi sous le nom d'orthophosphates, ce sont des phosphates naturels, ils se trouvent en grand nombre dans la nature. Leur structure est constituée de tétraèdres  $PO_4$  isolés les uns des autres (figure I.5) par exemple :  $(Y, Ln)PO_4$ ,  $AgCoPO_4$  [33],  $K_3Sm(PO_4)_2$  [34].



**Figure I.5** : L'anion tétraédrique  $PO_4$  isolé [35]. Les oxygènes liés à un seul phosphore sont dits oxygènes extérieurs  $O_e$  ou  $O(E)$ .

### ***1.6.3. Les Phosphates condensés $O/P < 4$***

Les composés contenant un nombre de tétraèdres  $PO_4$  plus grand que 1 et liés entre eux par des sommets communs sont appelés phosphates condensés. L'enchaînement progressif de ces tétraèdres permet de classer et de dénommer ces phosphates selon leur degré de condensation et leurs principales caractéristiques structurales [31]. On distingue trois formes :

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

### ***1.6.3.a. Les ultraphosphates***

La classe des ultraphosphates renferme les composés dont l'anion possède un rapport O/P compris entre 5/2 et 3. Le déficit en oxygène dans l'anion est tel que certains tétraèdres PO<sub>4</sub> partagent trois de leurs sommets avec trois tétraèdres voisins [31].

La formule générale de l'anion ultraphosphate est :



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 :



Par exemple : LnP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> [35], Ca<sub>3</sub>(P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>)<sub>2</sub> [36].

Dans la figure I.6, on présente l'anion ultraphosphate de forme T comme exemple [35].

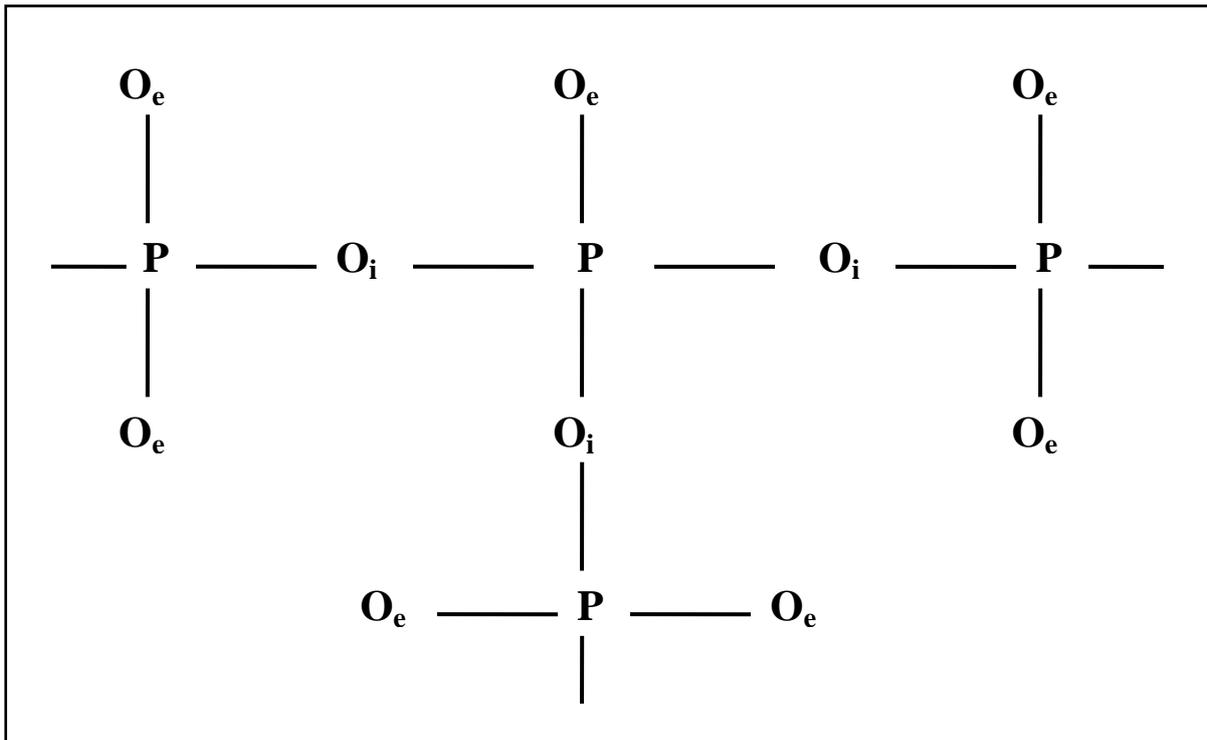
### ***1.6.3.b. Les cyclophosphates***

Leur structure atomique est telle que les chaînes de tétraèdres PO<sub>4</sub> se referment sur elles-mêmes pour former des cycles. La formule générale de l'anion cyclique est :

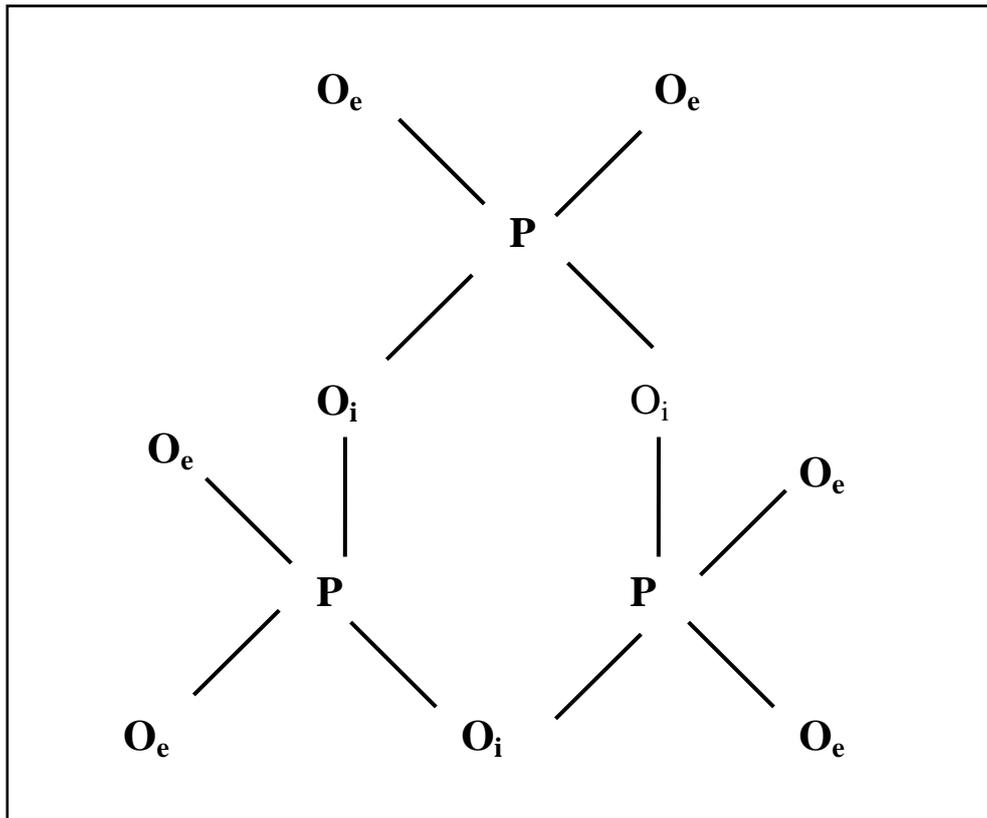


Avec n > 2.

Seuls sont connus jusqu'à présent des cycles correspondant à n = 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10 et 12 [31]. La figure I.7 représente l'anion cyclique P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> d'un tri-métaphosphate et on donne comme exemple de cyclophosphate : BaNaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> [38], CeP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.H<sub>2</sub>O [39]. On note que la désignation « métaphosphate » peut être employée à la place de cyclophosphate.



**Figure I.6 :** L'anion ultraphosphate de forme T à cause de la présence de phosphore relié à trois oxygènes de liaison, appelé par Van Wazer [37] « phosphore de branchement ». Le nombre de ces phosphores de branchement augmente avec la proportion de  $P_2O_5$  dans l'ultraphosphate. L'oxygène commun qui assure la liaison phosphate-oxygène-phosphate (P-O-P) est dit oxygène intérieur  $O_i$  ou oxygène de liaison O(L).



**Figure I.7 :** L'anion cyclique  $P_3O_9$  d'un tri-métaphosphate [35].

### ***1.6.3.c. Les polyphosphates à courte chaîne et à chaîne infinie***

Le terme « poly » est introduit dans la désignation du phosphate à cause du type linéaire de l'enchaînement.

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

Leur structure atomique est telle que les tétraèdres  $PO_4$  mettent en commun des sommets en formant des chaînes courtes. La formule générale de l'anion phosphorique est :

$$(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-} \quad (I.11)$$

Avec  $n > 1$ .

Par exemple pour  $n = 2$ , l'anion phosphorique est  $P_2O_7$  appelé pyrophosphate (voir figure I.8), on donne aussi le pyrophosphate  $HGdP_2O_7 \cdot 3H_2O$ . Pour  $n = 3$  c'est un tripolyphosphate :  $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$  [40]. Le tétrapolyphosphate  $(NH_4)_2SiP_4O_{13}$  (pour  $n = 4$ ) étudié au laboratoire par Durif et al. [41] et le pentapolyphosphate ( $n = 5$ )  $Na_3Mg_2P_5O_{16}$  [42].

On note que l'anion  $(P_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$  devient moins fréquent lorsque  $n$  augmente (tout en restant fini).

- **Les polyphosphates à chaîne infinie**

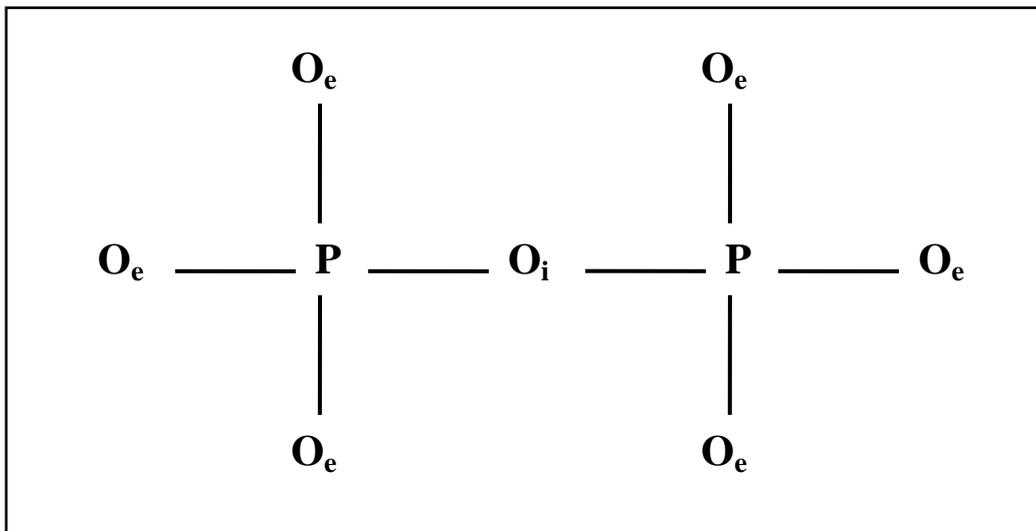
La structure atomique de ce type de phosphate est telle que les tétraèdres  $PO_4$  forment un enchaînement infini. Un motif de la chaîne (période) se répète périodiquement le long de sa direction. La figure I.9 représente l'anion  $(PO_3)_\infty^-$  polyphosphate à chaîne infinie.

La formule générale des anions phosphoriques est :

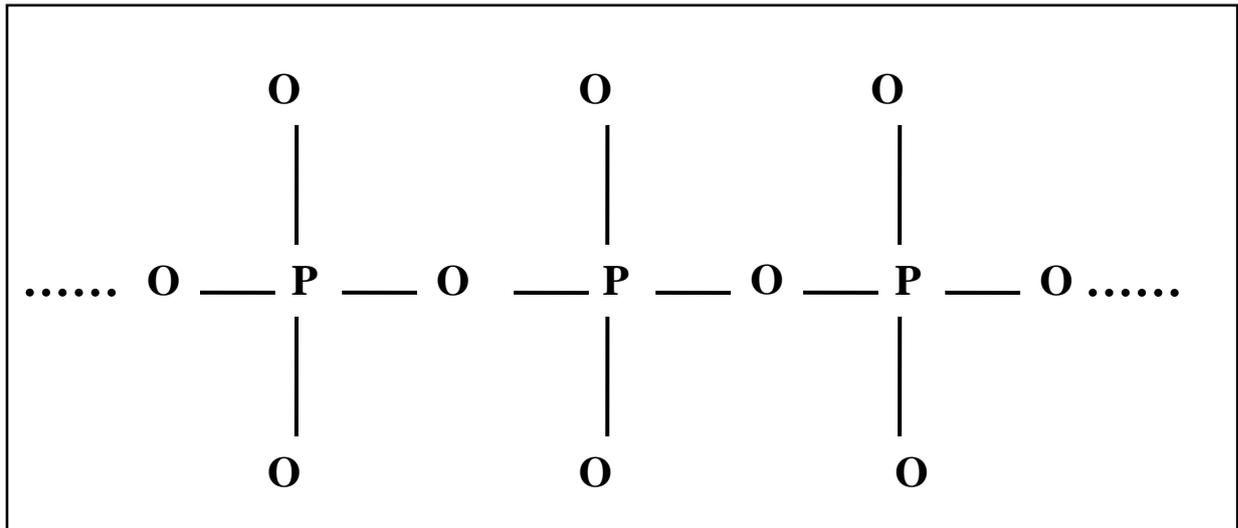
$$(PO_3)_n^{n-} \tag{I.12}$$

$n$  : un nombre entier.

Par exemple :  $CuNa_2(PO_3)_4$  [43] pour  $n = 4$ . Les chaînes de périodes 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 14 et 16 sont actuellement connues [31].



**Figure I.8.** L'anion  $P_2O_7$  ou pyrophosphate [35].



**Figure I.9 :** L'anion  $(\text{PO}_3)_\infty^-$  polyphosphate à chaîne infinie [35].

## ***1.7. Caractéristiques structurales des phosphates d'yttrium***

### ***1.7.1. Caractéristiques structurales de $\text{YP}_5\text{O}_{14}$***

Les ultraphosphates de TR du type  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  cristallisent selon quatre types de structures différents [44] désignés par I, II, III et IV.

**Type I :** Cette structure concerne les sept premières terres rares: La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd et Tb. Les ultraphosphates de ce type cristallisent dans le système Monoclinique avec  $\text{P2}_1/\text{c}$  (n°14) comme groupe d'espace.

**Type II :** Elle concerne la deuxième série des éléments TR : Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Les ultraphosphates de ce type cristallisent également dans le système Monoclinique avec  $\text{C2}/\text{c}$  (n°15) comme groupe d'espace.

**Type III :** Elle apparait pour Ho et Er. Les ultraphosphates de ce type cristallisent dans le système Orthorhombique avec  $\text{Pnma}$  (n°62) comme groupe d'espace.

**Type IV :** elle apparaît seulement pour l'élément Ce. L'ultraphosphate  $CeP_5O_{14}$  cristallise dans le système Triclinique et le groupe d'espace P1 (n°1).

On remarque dans ces quatre types de structure l'absence de l'yttrium malgré que cette répartition est ressentie. D'après la bibliographie consultée [4,28,35], il existe une ancienne répartition dont on distingue trois types de structure cristalline pour  $LnP_5O_{14}$  :

**Type I :** La à Tb, Monoclinique,  $P2_1/C$ .

**Type II :** Tb à Lu et Y, Monoclinique,  $C2/c$ .

**Type III :** Dy, Ho, Er et Y, Orthorombique,  $Pcmm$ .

On remarque que  $YP_5O_{14}$  peut cristalliser selon les types II et III.

D'après les travaux répertoriés dans la littérature, l'ultraphosphate d'yttrium  $YP_5O_{14}$  est connu depuis de nombreuses années [45] mais aussi un certain nombre de désaccords subsistent en ce qui concerne son comportement thermique ou ses différentes variétés cristallographiques. Par exemple E.N. Fedorova et al. [46] et D. Agrawal et al. [47] ne mentionnent pas de polymorphisme alors que les travaux initiaux sur ce composé [48-49] font état de deux variétés polymorphiques, l'une monoclinique ( $C2/c$ ), l'autre orthorhombique ( $Pnma$ ).

E.N. Fedorova et al. prétendent que  $YP_5O_{14}$  est stable jusqu'à  $1400^\circ C$  alors que D. Agrawal et al. indiquent qu'il n'existe qu'une seule forme cristallographique, monoclinique, se décomposant à  $860 \pm 10^\circ C$  en donnant le polyphosphate d'yttrium  $Y(PO_3)_3$ .

### ***1.7.2. Caractéristiques structurales de $Y(PO_3)_3$***

Les polyphosphates (ou métaphosphates)  $Ln(PO_3)_3$  cristallisent dans deux formes différentes suivant le rayon ionique des ions  $Ln^{3+}$ . Des polyphosphates à grand rayon ioniques (La à Gd : première moitié des ions Ln) et des polyphosphates à petit rayon ionique (Gd-Lu, Y : la seconde moitié des ions Ln) [4,50].

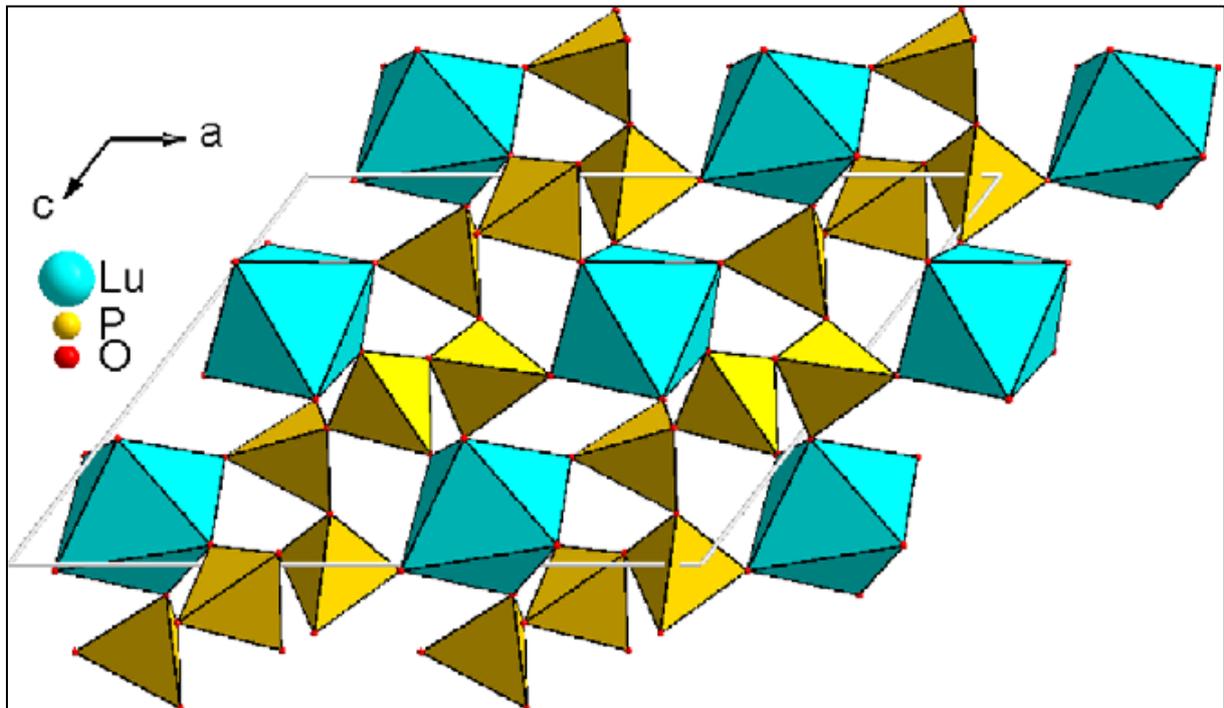
**$\text{Ln}(\text{PO}_3)_3(\text{I})$** , Ln = La à Gd.

Ce type de polyphosphate de TR possède la symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace  $C222_1$ .

**$\text{Ln}(\text{PO}_3)_3(\text{II})$** , Ln = Gd à Lu et Y.

Les polyphosphates de la seconde moitié des lanthanides cristallisent dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/c$ .

D'après cette répartition, Le polyphosphate  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  cristallise dans le système monoclinique. La structure cristalline de  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3\text{II}$  est illustrée par la figure I.10 suivante (cas de l'élément Lu) [51] :



**Figure I.10** : Projection de la structure de  $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3$  le long de l'axe b.

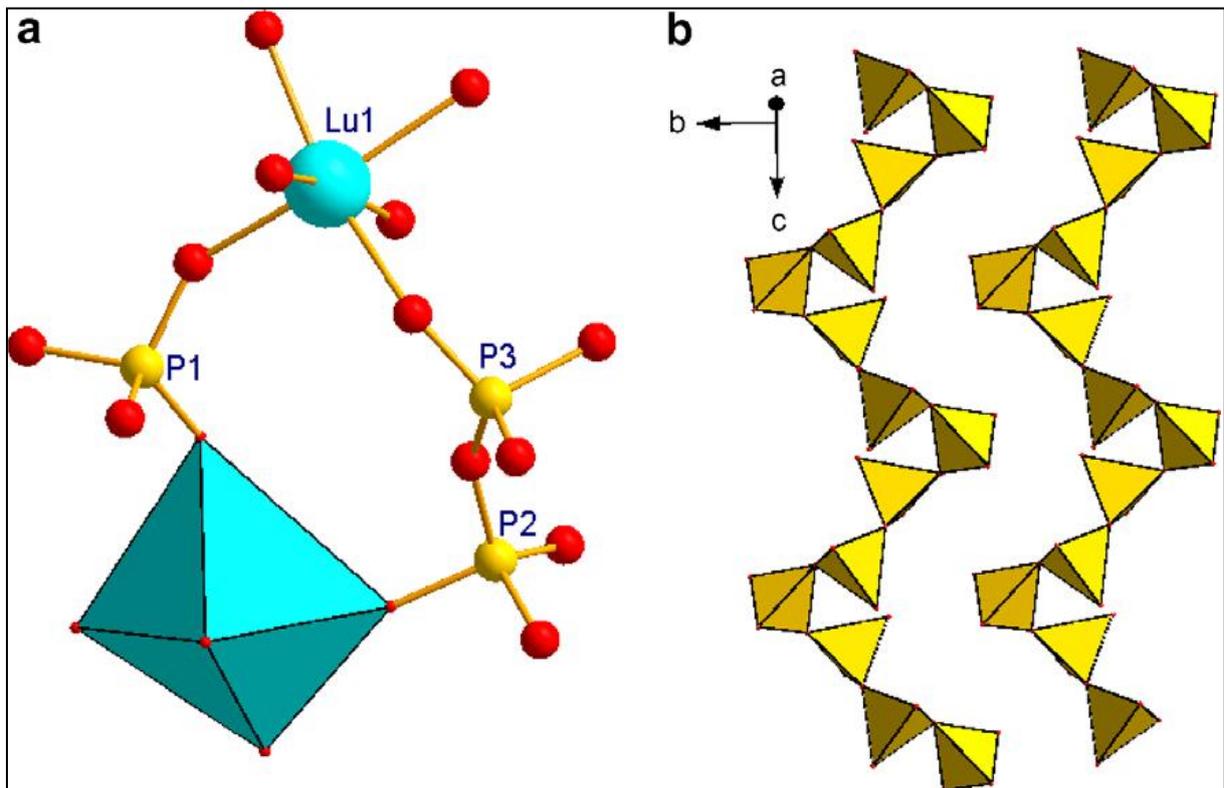
$\text{Lu}(\text{PO}_3)_3$  et  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  sont isostructurale (type  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3\text{II}$ ) [51].

Hong a étudié la structure cristalline de  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$   $P2_1/c$ -C5 2h ( $Z = 12$ ) [52]. Les polyphosphates de Gd, Dy et Y monocliniques sont reportés d'être isostructural avec  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$  [53].

Les octaèdres  $\text{LnO}_6$  sont isolés les uns des autres (n'ont pas d'oxygène en commun). L'assemblage des tétraèdres  $\text{PO}_4$  est en chaîne hélicoïdale  $(\text{PO}_3)_n$ . Les ions terres rares sont distribués en quatre sites octaédriques légèrement déformés dont deux sont centrés [28].

Les plus courtes distances TR-TR sont  $5.9683 \text{ \AA}$  et  $5.6020 \text{ \AA}$  dans une couche d'octaèdres  $\text{LuO}_6$  et entre deux couches d'octaèdres  $\text{LuO}_6$  les plus proches respectivement [51]. Ceci est comparable avec la plus courte distance  $\text{Yb-Yb} = 5,61 \text{ \AA}$  [50-51].

Une couche de chaînes  $(\text{PO}_3)_n$  est composée de chaînes  $(\text{PO}_3)_n$  en zigzag parallèle (figure I.11.b) dans lesquelles l'unité qui se répète est  $(\text{P1P2P3})$  [51] (figure I.11.a).



**Figure I.11 :** (a) La connexion entre les octaèdres  $\text{LuO}_6$  et les tétraèdres  $\text{PO}_4$ , (b) Les chaînes infinies  $(\text{PO}_3)_n$  le long de l'axe c [51].

Les paramètres de maille de  $Y(PO_3)_3$  monoclinique [50] sont :  
 $a = 11.312$  (2) Å,  $b = 20.023$  (3) Å,  $c = 10.115$  (4) Å et  $\beta = 93.06$  (1)°.

Les caractéristiques structurales de  $Y(PO_3)_3$  (ou  $YP_3O_9$ ) sont résumé dans le tableau I.1 suivant :

Polyphosphate $Y(PO_3)_3$	Assemblage des tétraèdres ( $PO_4$ )	Nombre de sites de la terre rare	Coordinnence n	Polyèdre de coordination de la terre rare	Assemblage des polyèdres $LnO_n$
$Ln(PO_3)_3(II)$ : Monoclinique	Chaînes	4	6	Octaèdre légèrement déformé	Isolés

**Tableau I.1** : Les caractéristiques structurales de  $YP_3O_9$  monoclinique [4,28].

## 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://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00530729>
- [3] <http://www.udppc.asso.fr/national/index.php/component/content/article/40/414-lanthanides-presentation>
- [4] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [5] <http://www.labos.upmc.fr/lcmcp/files/livage/Cours%202004-2005/05.luminophores.ppt>.
- [6] K. H. Butler , « fluorecents lamp phosphors », Penn. State univ Press, Ed 1980.
- [7] N. Hashimoto, y. Takada, K. Sato and S. Ibuki, J. Lumin. 48 & 49, 893, 1991.
- [8] P. Iacconi, M. Junker, B. Guillot and D. Huguenin, Optical materials 17, 409, 2001.
- [9] S. Erdei, L. Kovacs, M. Martini, F. Meinardi, F. W. Ainger, W.B. White, J. Lumin. 68, 27, 1996.
- [10] A. Mayolet, Thèse, Université de Paris XI Orsay, France, 1995.
- [11] A. Jouini, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [12] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Progress in Materials Science 55, 353–427, 2010.
- [13] R.T. Wegh, PhD thesis, University Utrecht, 1999.
- [14] Feldmann C, Jüstel T, Ronda CR, Schmidt PJ. Inorganic luminescent materials, « 100 years of research and applications », Adv Funct Mater , 13:511–6, 2003.
- [15] Blasse G, Grabmaier BC, « Luminescent materials », Berlin: Springer; 1994.
- [16] Ronda CR' « Phosphors for lamps and displays: an applicational view », J Alloys Compd 225:534–8, 1995.
- [17] Henderson B, Imbusch GF, « Optical spectroscopy in inorganic solids », Oxford: Clarendon; 1998.
- [18] Moine B, Bizarri G, « Why the quest of new rare earth doped phosphors deserves to go on ? », Opt Mater 28:58–63, 2006.
- [19] Oskam KD, Wegh RT, Donker H, van Loef EVD, Meijerink A, « Downconversion: a new route to visible quantum cutting », J. Alloys Compd 300–301:421–5, 2000.
- [20] Lili Han, Yuhua Wang, Jia Zhang, Ye Tao, Materials Chemistry and Physics 143, 476-479, 2014.
- [21] N. Maarouf, Mémoire de Master 2, Université Mohamed Khider, Algérie, 2013.
- [22] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, J. Lumin 130, 1774–1783, 2010.

- [23] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, *Optical Materials* 31, 678–684, 2009.
- [24] B. Moine, S. Hachani, A. M. Férid, *J. Lumin.* 131, 2110–2115, 2011.
- [25] J. Legendziewicz, M. Guzik, J. Cybińska, *Optical Materials*, vol. 31, p. 567–574, 2009.
- [26] P. Dorenbos, *J. Lumin* 91, 155-176, 2000.
- [27] François AUZEL, « Propriétés optiques des terres rares », *Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique*, pp. E 1980-1 - E 1980-17, 1980.
- [28] Dinh Cong Tuan, PhD thesis, University Bordeaux1, France, 2000.
- [29] Dan Wang, Yuhua Wang, Yurong Shi, *J. Lumin.* 131, 1154–1157, 2011.
- [30] K. Horchani, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2003.
- [31] A. Jouini, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [32] A. Mizrahi, J-P Wignacourt, and H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* 133 (1997) 516-521.
- [33] Tordjman I., Guitel J.C., Durif A., Averbuch M.T., Masse R., *Mat. Res. Bull.*, 13, 983-988, 1978.
- [34] M. Toumi, L. Smiri-Dogguy, A. Bulou, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, p.1545, 1999.
- [35] M. Bagieu, Thèse, L'Université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1980.
- [36] G. Gözel, M. Kizilyalli, R. Kniep, *J. Solide State Chem.*, 129, p.196-199, 1997.
- [37] Van Wazer J.R., « Phosphorus and its compounds », vol. I, Interscience, 1966.
- [38] Martin C., Mitschler A., *Acta Cryst.*, B 28, p. 2348-2352, 1972.
- [39] M. Bagieu-Beucher, I. Tordjman, A. Durif, *Rev. Chim. Min.*, 8, p. 753, 1971.
- [40] Troost S., Thèse, Groningen, 1969.
- [41] Durif A., Averbuch-Pouchot M. T., Guitel J. C., *Acta Cryst.*, B 32, 2957-2960, 1976.
- [42] Smolin Yu. I., Shepelev Yu.F., Domanskii A.I., Majling J., *Sov. Phys. Crystallogr.*, 23, p. 715-717, 1978.
- [43] Laügt M., Tordjman I., Guitel J.C., Bassi G., *Acta Cryst.*, B 28, p. 2721-2725, 1972.
- [44] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II-France et Université de Sfax-Tunisie, 2009.
- [45] M. Beucher, « The rare earths elements », International Meeting, Paris, Grenoble, 1969.
- [46] E.N. Federova, L.K. Shmatok, I.I. Kozhina, T.R. Barabanova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, 22, 480, 1986.
- [47] D. Agrawal, F.A. Hummel, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 7, 1550, 1980.
- [48] M. Bagieu-Beucher, D. Tranqui, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, 93, 505-508, 1970.
- [49] A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, 94, 314-318, 1971.

- [50] R. Ternane, M. Férid, G. Panczer, M. Trabelsi-Ayadi, G. Boulon, *Optical Materials* 27, 1832–1838, 2005.
- [51] Jun-Lin Yuan, Hui Zhang, Jing-Tai Zhao, *Optical Materials* 30, 1369–1374, 2008.
- [52] H.Y.P. Hong, *Acta Crystallogr. B* 30, 1857, 1974.
- [53] P.P. Melnikov, L.N. Komissarova, T.A. Butuzova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 17, 2110, 1981.

*Chapitre II :*

*Techniques expérimentales*

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

Généralement les polyphosphates de formule  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  peuvent être obtenue par cinq méthodes de synthèse différentes [1] :

- 1) Cristallisation dans une solution d'acide phosphorique d'un oxyde de terre rare à des températures entre 600 K et 800 K.
- 2) Déshydratation de cyclotriphosphates de type  $\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
- 3) Réaction en phase solide entre les oxydes de terres rares et le phosphates d'ammonium :  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  [2-3].
- 4) Décomposition des ultraphosphates de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  en polyphosphates par calcination entre 1070 K et 1170 K [4].
- 5) Condensation thermique des phosphates acides  $\text{LnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ .

Parmi ces méthodes, ce n'est pas facile de distinguer la plus efficace. D'après la référence [1], la première méthode conduit à des monocristaux de bonne qualité et les quatre dernières méthodes permettent d'avoir des poudres plus en moins homogènes. Mais dans une autre référence [5], la synthèse directe des composés  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  à partir du mélange ( $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 6((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ ) conduit très rarement à des produits purs et la méthode de décomposition des ultraphosphates conduit au poudres homogènes et bien cristallisé.

Nous avons choisi d'élaborer nos polyphosphates par la méthode de décomposition des ultraphosphates.

### ***II.2. Importance de la méthode de synthèse d'un matériau luminescent***

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau luminescent dépendent essentiellement de la nature du réseau hôte et de celle du centre actif ou ion dopant. Un moyen pour améliorer ces propriétés consiste à moduler les caractéristiques extrinsèques du luminophore, notamment sa morphologie [6].

En effet, une distribution étroite associée à un diamètre faible de la taille des grains de la matrice engendre des gains non négligeables en termes de rendement lumineux [7-8]. La voie de synthèse ainsi que le profil du traitement thermique sont deux paramètres essentiels pour modifier la morphologie d'une poudre [6].

Les composés phosphatés activés par des ions terres rares ( $\text{Ln}^{3+}$ ) présentent des caractéristiques spécifiques permettant de les utiliser dans de nombreux domaines de l'optique: luminophores pour télévision couleur ou lampes fluorescents, lasers à solides, fibres optiques, écrans radiologiques, etc. [6].

### ***II.3. Élaboration de polyphosphates d'yttrium***

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

Les caractéristiques des produits de base utilisés au cours de ce travail sont rassemblées dans le tableau II.1 :

<b>Produit</b>	<b>Formule chimique</b>	<b>Marque</b>	<b>Pureté</b>
Oxyde d'yttrium	$\text{Y}_2\text{O}_3$	Rhone-poulenc	99.99%
Oxyde de samarium	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	Rhone-poulenc	99.99%
Oxyde d'euporium	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	Alfa Aesar	99.99%
Acide ortho-phosphorique 50%	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Panreac	50-51%
Bromure de potassium	KBr	Shimadzu corporation	/

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

### ***II.3.2. Méthode de calcination des ultraphosphates***

Tous les ultraphosphates de terres rares se transforment en poly- ou en méta-phosphate du type  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  lorsqu'ils sont portés à des températures comprises entre 800°C et 900°C.

La décomposition [4] s'écrit :



La première série d'ultraphosphates (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu et Gd) conduit à une forme  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3\text{I}$  ; la seconde série (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y) conduit à une forme  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3\text{(II)}$  [5].

Pour obtenir les polyphosphates  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ , il faut d'abord élaborer les ultraphosphates  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  ensuite les calciner.

#### ***II.3.2.a. Élaboration des ultraphosphates d'yttrium***

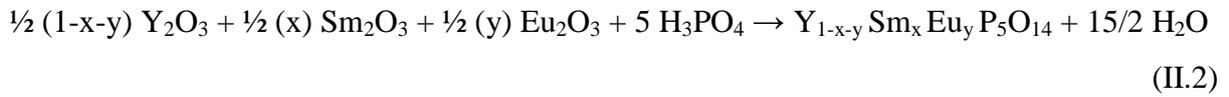
##### **◆ *Méthode de Flux***

La méthode générale de préparation consiste à calciner durant une à deux journées un mélange d'oxyde de terre rare et d'acide phosphorique en excès. La meilleure calcination est obtenue pour des rapports  $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{H}_3\text{PO}_4$  de l'ordre de 1/20 (moléculaire) et des températures comprises entre 350°C et 750°C [5].

##### **◆ *Conditions opératoires***

- La température du four doit seulement dépasser un certain seuil (~ 300°C) qui varie en fonction de la nature de la terre rare [5].
- La concentration en acide du mélange réactionnel doit correspondre à un excès au moins de quelques moles par rapports aux proportions stœchiométriques (10 moles  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour 1 mole  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) [5].
- La durée de cristallisation varie elle en fonction des deux paramètres précédents: elle peut atteindre 1 à 2 semaines [5].

Pour notre étude, nos conditions d'élaboration sont : 450°C durant 150 heures (presque une semaine) en utilisant un creuset en carbone vitreux [10-11]. Les ultraphosphates de Y se forment selon l'équation de réaction suivante :



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

Dans cette expérience, les pesées sont réalisées en utilisant la balance KERN ALS 220-4N (max = 220 g, d = 0.1 mg) présenté par la figure II.1. Et la croissance des monocristaux est effectuée dans le four Nabertherm LHT 02/16 ( $T_{max} = 1600^\circ C$ , Program controller C42) présenté par la figure II.2.



**Figure II.1** : Balance KERN ALS 220-4N.



**Figure II.2 :** Four Nabertherm LHT 02/16.

◆ *Stabilité et mécanisme de formation*

Les ultraphosphates de terre rare sont très stables au contact de l'eau. Cette grande stabilité, Danielmeyer et al. [9] ont essayé de l'expliquer de la façon suivante :

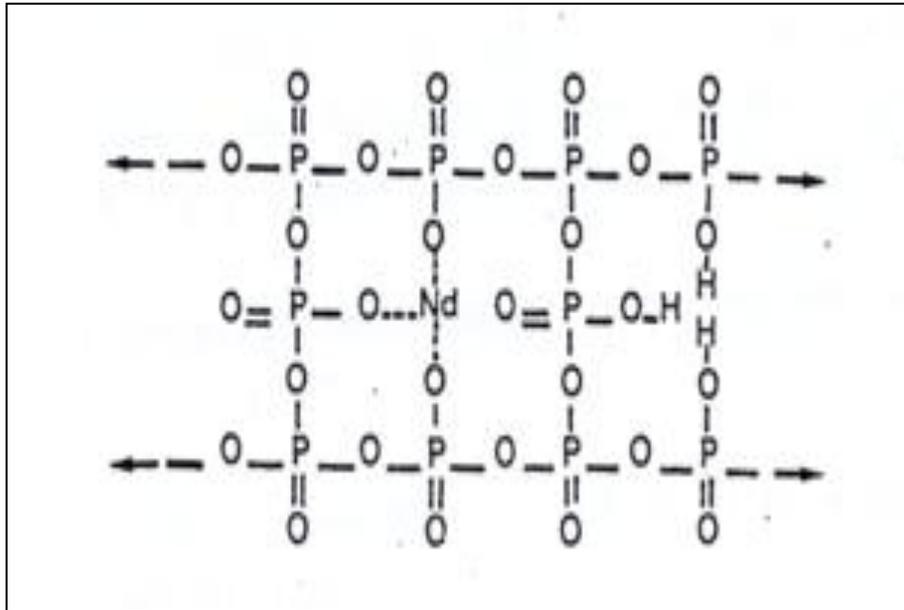
Au cours du préchauffage du mélange réactionnel vers 150-200°C, l'eau s'évapore et l'acide se condense de la façon suivante [5] :



Avec n : nombre de mole.

L'oxyde de terre rare se dissout dans l'acide encore peu condensé dès que l'eau a disparu.

Lorsque la température croît, les chaînes  $H(HPO_3)_nOH$  s'allongent et commencent à se relier entre elles transversalement. Un exemple est donné par le schéma de la figure II.3 suivante :



**Figure II.3 :** Exemple de formation des ultraphosphates [5].

Les cations trivalents peuvent venir remplacer tous les ions hydrogène comme le montre la partie gauche du schéma. Ces nouvelles liaisons provoquent la cristallisation des ultraphosphates [5].

#### ◆ *Procédure de récupération des poudres*

Après la durée de cristallisation, on refroidit lentement le four, puis on élimine l'acide phosphorique collé aux cristaux par le lavage à l'eau distillée chaude [10] (figure II.4.a).

Les monocristaux, ainsi obtenus sont transparents et de très petites tailles, seront séchés à la température de  $100^{\circ}C$  durant plusieurs heures puis soigneusement broyés (figure II.4.b) durant 2 heures et 45 minutes dans un mortier en verre (de manière à constituer une poudre homogène) [10].

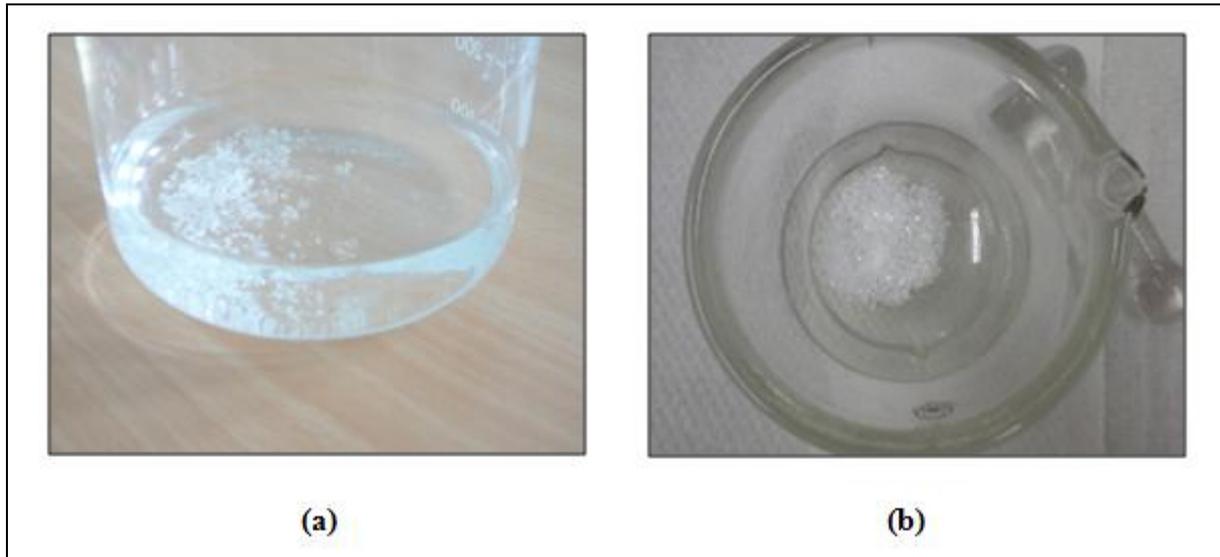


Figure II.4 : (a) Lavage des monocristaux, (b) : Broyage.

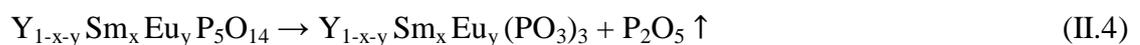
#### ◆ *Traitement thermique*

À cause du caractère hygroscopique des ultraphosphates de terres rares, tous les échantillons ont été calcinés à 700°C durant 5h [10] dans des creusets en alumine ou en porcelaine en utilisant le four Nabertherm N21, modèle D-2804 Lilienthal/Bremen (Tmax = 1200°C, Program controller C8).

#### ***II.3.2.b. Réactions de décomposition des ultraphosphates d'yttrium***

Pour obtenir les polyphosphates du type  $Y(PO_3)_3$ , les poudres  $YP_5O_{14}$  ont été calcinées plusieurs fois : à 870°C [6,12] durant 4h dans des creusets en alumine ou en porcelaine en utilisant le four Nabertherm N21 et à 900°C [6] durant 4h.

L'équation de réaction suivante montre la décomposition :



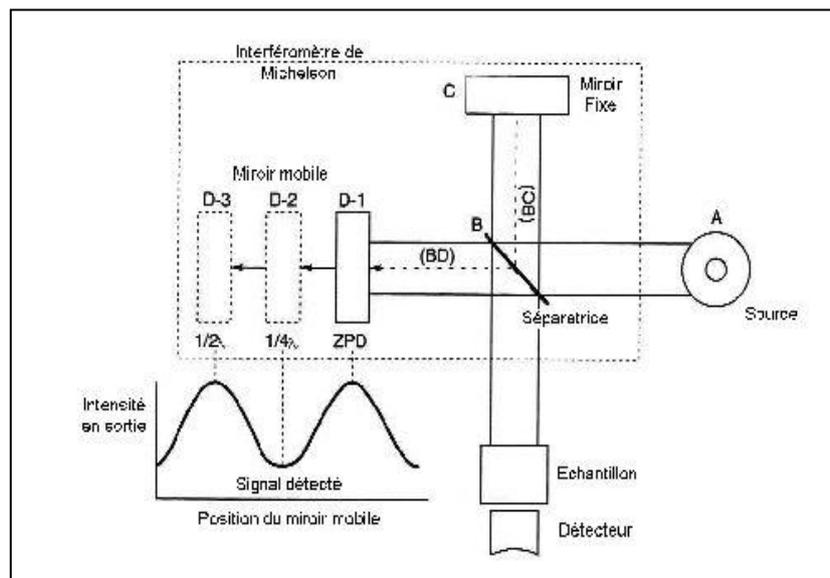
Avec:  $(x, y) = (0.0025, 0), (0, 0.005)$  et  $(0.0025, 0.005)$

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

La spectroscopie infrarouge est une technique expérimentale très largement utilisée pour caractériser les phosphates. Dans le spectre infrarouge, chaque bande d'absorption correspond à des mouvements de vibrations des groupements atomiques constituant l'édifice cristallin, à partir desquels l'identification est réalisée.

Cette technique permet aussi de détecter la présence de groupements hydroxyles ou de molécules d'eau et des impuretés qui sont parfois indétectables par diffraction des rayons X [6,11]. Elle est utilisée, pour notre étude, en premier lieu directement après l'élaboration des échantillons.

L'appareil employé Shimadzu IR-8400S FTIR (figure II.5) 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 [10].



**Figure II.5 :** Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) [13].

Les spectres FTIR sont tracés dans l'intervalle maximal [400, 4000] (cm<sup>-1</sup>), la grandeur portée en ordonnée étant la transmittance exprimée en pourcentage (%) :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.5})$$

Ou l'absorbance :

$$A = -\log T = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{II.6})$$

I et I<sub>0</sub> représentent respectivement les intensités transmises et incidentes par l'échantillon.

Les échantillons caractérisés sont sous forme de pastilles contenant 2 mg de produit pour 200 mg de KBr sec (le mélange est soigneusement broyé puis pastillé à l'aide d'une presse hydraulique manuelle Specac).

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

Au cours de ce travail, la diffraction de Rayons X (DRX) a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines présentes dans nos échantillons. Le principe de la DRX est présenté par la figure (II.6) : le faisceau incident est diffracté sur les seuls plans atomiques d'indices (hkl) vérifiant la relation de Bragg suivante [1,11] :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II.7})$$

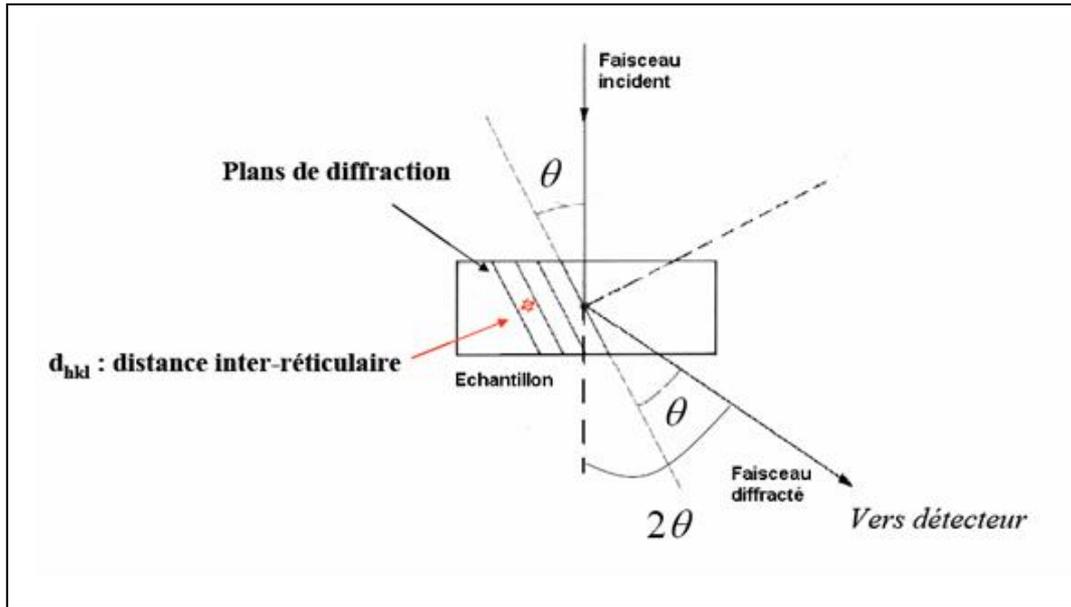
Avec :

d : la distance inter-réticulaire.

λ : longueur d'onde du faisceau incident.

n : nombre entier (ordre de diffraction).

θ : angle de diffraction (angle de Bragg).



**Figure II.6 :** Le principe de la Diffraction de Rayons X [14].

L'appareil utilisé est un diffractomètre BRUKER D8 Advance, présenté par la figure II.7, Ces caractéristiques sont [10] :

- 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 déposée 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  $\theta$  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) [10-11].



**Figure II.7:** Diffractomètre BRUKER D8 Advance.

### *Références bibliographiques*

- [1] A. Jouini, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [2] N. N. Chudinova, L. P. Shklover, L. I. Shkol'nikova, et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 14 (7) (1978) 1324.
- [3] Dinh Cong Tuan, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, 2000.
- [4] M. Bagieu-Beucher, D. Tranqui, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 93 (1970) 505-508.
- [5] M. Bagieu, Thèse, L'Université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1980.
- [6] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II-France et Université de Sfax-Tunisie, 2009.
- [7] G. Bertrand-Chadeyron, M. El-Ghozzi, D. Boyer, R. Mahiou, J.C. Cousseins, *J. Alloys Compd.*, 317-318 (2001) 183-185.
- [8] G. Chadeyron-Bertrand, S. Vial, J. Cellier, D. Boyer, R. Mahiou, *Mater. Res. Bull.*, 40 (2005)1477-1482.
- [9] DANIELMEYER H.G, JESER J.P., SCHÖNHERR E., STETTER W., *J. Cryst. Growth*, 22, 298-302 (1974).
- [10] N. Maarouf, Mémoire de Master 2, Université Mohamed Khider, Algérie, 2013.
- [11] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [12] D. Agrawal, F.A. Hummel, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 7 (1980) 1550.
- [13] <http://www.biophyresearch.com/wp-content/uploads/2013/04/Document-technique-FTIR-v01.pdf>
- [14] [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 ultraphosphates d'yttrium***

#### ***III.1.1. Historique***

D'après la littérature chimique et bien avant, en 1885, Clève a décrit la préparation chimique de l'ultraphosphate  $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$  et a rapporté ses propriétés chimiques principales. En 1889, Johnsson a préparé les ultraphosphates de La, de Ce et de Sm et il a aussi rapporté certains de leurs propriétés chimiques [1]. Clève et Johnsson ont appelé ces composés riches en phosphore "anhydro-metaphosphates". Vingt cinq ans plus tard, Kroll, a appelé ces composés "ultraphosphates". Plus que trente ans après la publication des résultats de Kroll, la littérature des ultraphosphates n'était pas claire et c'était seulement en 1944, que Hill et al. ont caractérisé clairement deux ultraphosphates de calcium. Le développement rapide des RX a joué aussi un rôle important dans l'amélioration des connaissances sur les ultraphosphates [1]. Beucher a préparé tous les ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  et il a rapporté une étude détaillée de leur structure cristallographique. Il a montré l'existence de trois structures différentes de ces composés. Simultanément, Jaulmes a rapporté des données cristallographiques sur les sels de lanthane, ces composés ont été bientôt reconnus comme des matériaux laser et durant les années 1970, il y avait un grand développement de la littérature scientifique et technique des ultraphosphates (principalement les sels de Nd) ou un autre phosphate de TR [1]. Cet intérêt a engendré le développement de la chimie des phosphates condensés de TR qui avait été plutôt négligé auparavant [1].

Dans ce présent travail, nous allons caractériser nos échantillons par 2 techniques expérimentales : FTIR et DRX. Les ultraphosphates d'Y seront seulement caractérisés par FTIR, car la méthode de flux mène toujours à la forme  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ .

#### ***III.1.2. Spectroscopie infrarouge***

Il est d'usage de classer en deux groupes les vibrations moléculaires. On distingue, d'une part, les vibrations de valence (stretching) ou d'élongation ( $\nu_s$  : symétriques ou  $\nu_{as}$  : antisymétriques) qui font intervenir une variation de longueur de liaison (ou des variations des longueurs des liaisons), les angles que forment ces liaisons restant constants, et, d'autre part, les modes de déformation (bending) ( $\delta$ ), pour lesquels, au contraire, les liaisons gardent leur longueur, mais les angles qu'elles forment varient [2].

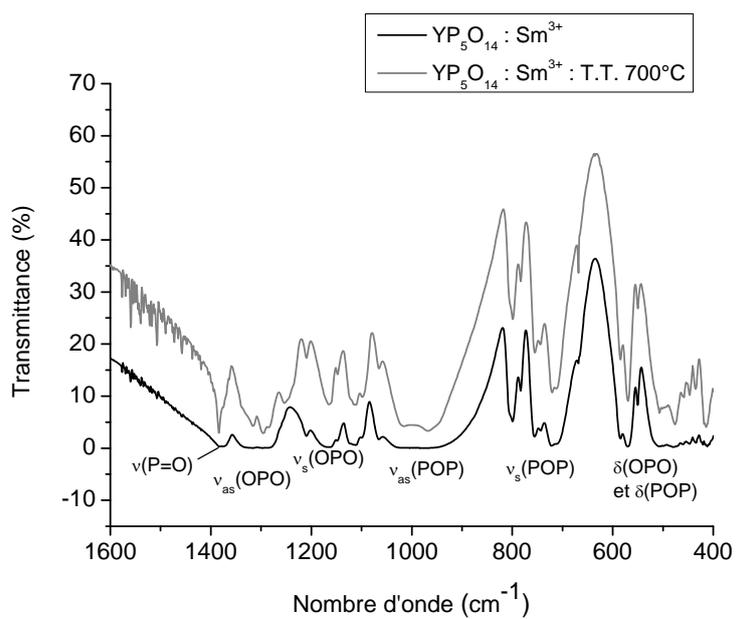
Leur domaine de fréquence est en corrélation directe avec les caractéristiques cristallographiques des composés. En effet, le nombre de bandes liées à un mode donné

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 [3].

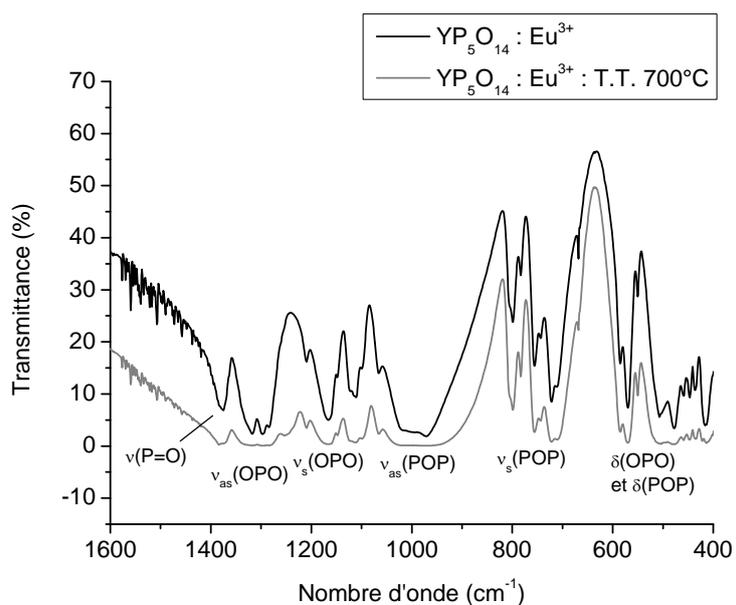
La plupart des bandes caractéristiques des ultraphosphates [4-5] étant situées dans le domaine 1500 - 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes de valence  $\nu_s(\text{POP})$  (POP : Phosphate-Oxygène-Phosphate) et  $\nu_{as}(\text{POP})$  sont caractéristiques des groupements  $\text{PO}_4$  condensés ; elles apparaissent dans une région où les bandes d'orthophosphates ne sont pas détectées, mais où les bandes de polyphosphates sont présentes. D'autre part, les vibrations  $\nu_s(\text{OPO})$  (OPO : Oxygène-Phosphate-Oxygène) et  $\nu_{as}(\text{OPO})$  relatives aux groupements  $\text{PO}_4$  « unitaires » apparaissent pour des fréquences de vibration plus élevées que pour les orthophosphates (1280  $\text{cm}^{-1}$  environ pour les ultraphosphates contre 1000  $\text{cm}^{-1}$  pour les orthophosphates). Il est donc aisé à ce niveau de différencier ces deux types de groupements, condensés ou non [3]. Cependant, dans le cas des ultraphosphates, ces bandes  $\nu_s(\text{OPO})$  et  $\nu_{as}(\text{OPO})$  possèdent des fréquences caractéristiques proches de celles des polyphosphates (1250  $\text{cm}^{-1}$  par exemple pour  $\nu_{as}(\text{OPO})$ ). Or, la bande caractéristique des ultraphosphates  $\nu(\text{P=O})$  apparaît dans une région où aucune bande de polyphosphates n'est recensée [6-7]. Ces résultats permettent de confirmer l'absence d'impuretés de type orthophosphates ou polyphosphates dans le domaine de température de calcination où les ultraphosphates sont obtenus [3].

Les spectres FTIR des ultraphosphates d'yttrium  $\text{YP}_5\text{O}_{14}$  dopés et codopés par les ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  sont enregistrés à température ambiante directement après l'élaboration et après un traitement thermique à 700°C durant 5 h (figures III.1-III.3).

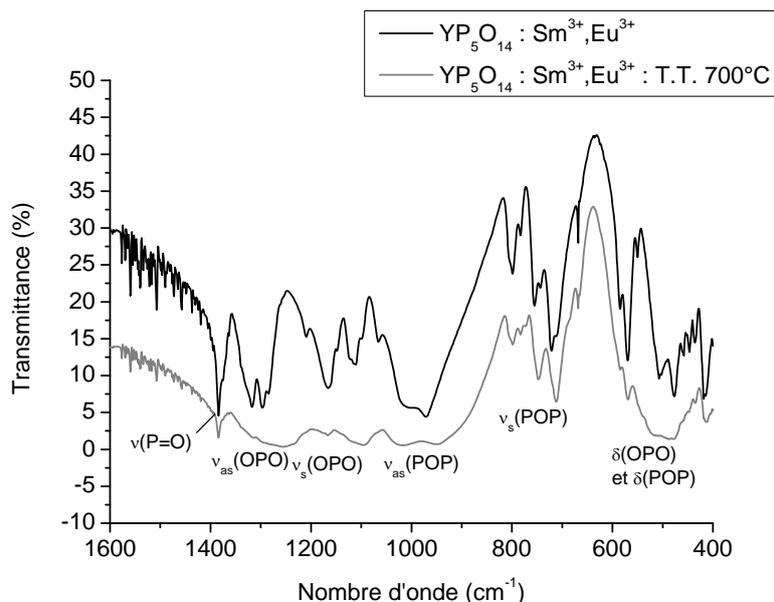
En examinant les spectres enregistrés directement après l'élaboration, on observe les bandes de vibration caractéristiques des ultraphosphates  $\nu(\text{P=O})$ ,  $\nu_{as}(\text{OPO})$ ,  $\nu_a(\text{OPO})$ ,  $\nu_{as}(\text{POP})$ ,  $\nu_a(\text{POP})$ ,  $\delta(\text{OPO})$  et  $\delta(\text{POP})$  situées, selon les références [3,8-10], à des correctes positions comme le montre le tableau III.1, qui ressemble les positions des bandes de vibration de nos échantillons avec d'autre ultraphosphates de TR.



**Figure III.1** : Spectres FTIR de  $YP_5O_{14} : Sm^{3+}$  directement après l'élaboration et après un T.T. à  $700^\circ C$ .



**Figure III.2** : Spectres FTIR de  $YP_5O_{14} : Eu^{3+}$  directement après l'élaboration et après un T.T. à  $700^\circ C$ .



**Figure III.3 :** Spectres FTIR de  $YP_5O_{14} : Sm^{3+}, Eu^{3+}$  directement après l'élaboration et après un T.T. à  $700^\circ C$ .

À cause du caractère hygroscopique de nos échantillons, nous les avons calcinés à  $700^\circ C$  avant d'effectuer les réactions de décomposition. Les spectres enregistrés montrent que la structure ultraphosphates reste stable car les bandes de vibration gardent leurs positions, en particulier on peut distinguer la bande  $\nu(P=O)$  vers  $1384\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas de  $YP_5O_{14} : Sm^{3+}$ , les bandes deviennent étroites par rapport à l'échantillon avant le T.T. ceci est un résultat attendu. Mais dans le cas des 2 autres échantillons, les bandes deviennent plus larges et perdent leur allure. On peut conclure que la structure ultraphosphate de  $YP_5O_{14} : Sm^{3+}$  a resté stable mais dans le cas des 2 autres échantillons, la structure est perturbée à cause du T.T.

Pour vérifier la présence des bandes d'absorption des molécules d'eau, nous avons présenté les parties des spectres entre  $4000$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  par les figures III.4-III.6. On détecte dans les 3 figures une large bande centrée vers  $3447\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation (symétrique et antisymétrique) des liaisons OH. Et une bande fine située vers  $2346\text{ cm}^{-1}$  due à la vibration d'élongation asymétrique de la molécule de  $CO_2$ . Le T.T. a un impact, seulement, sur  $YP_5O_{14} : Sm^{3+}$ .

Mode de vibration	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Références
$\nu$ (P=O)	1384 1375 1384 1370 1369 1363 1370	YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [3] [8] LaP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [9] GdP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [10]
$\nu_{as}$ (OPO)	1298 1297 1297 1317, 1281 1305 1300 /	YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [3] [8] LaP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [9] GdP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [10]
$\nu_s$ (OPO)	1165, 1111 1166, 1111 1166, 1111 1157, 1108 1160 1122 /	YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [3] [8] LaP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [9] GdP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [10]

**Tableau III.1 :** Les bandes de vibration de YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> et leurs attributions, les bandes de vibration de la référence [3] sont issus du spectre ATR (Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée).

Mode de vibration	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Références
$\nu_{as}$ (POP)	966 971 971 1008, 955 987 981 985	YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [3] [8] LaP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [9] GdP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [10]
$\nu_s$ (POP)	799, 783, 756, 721 797, 783, 756, 722 799, 783, 755, 721 800, 784, 740, 700 807, 768, 750, 732 761 800, 775, 770, 725	YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [3] [8] LaP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [9] GdP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [10]
$\delta$ (OPO) et $\delta$ (POP)	584-479 585-478 584-476 565, 504, 471, 445 591, 557, 517, 469 588, 555, 513, 480 /	YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> : Sm <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> Ce travail YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [3] [8] LaP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [9] GdP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> [10]

**Tableau III.1 (Suite) :** Les bandes de vibration de YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> et leurs attributions, les bandes de vibration de la référence [3] sont issus du spectre ATR (Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée).

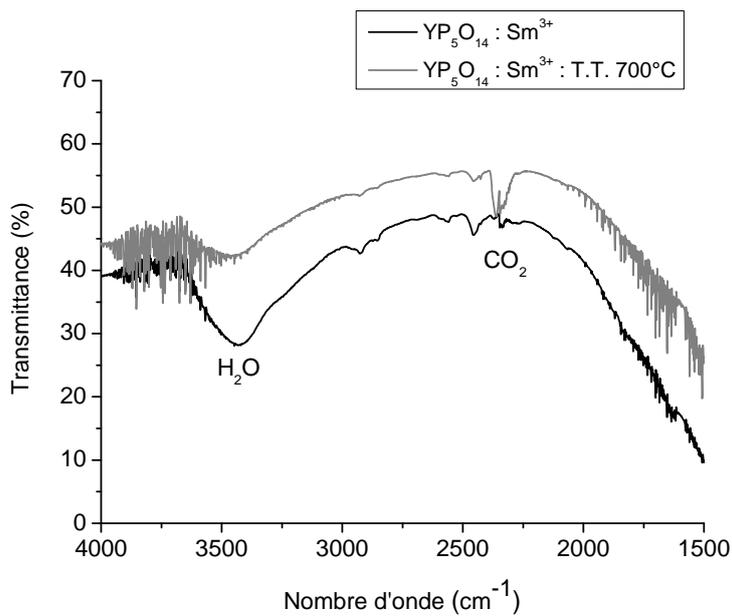


Figure III.4 : Spectres FTIR de  $YP_5O_{14} : Sm^{3+}$  entre 4000 et 1500 cm<sup>-1</sup>.

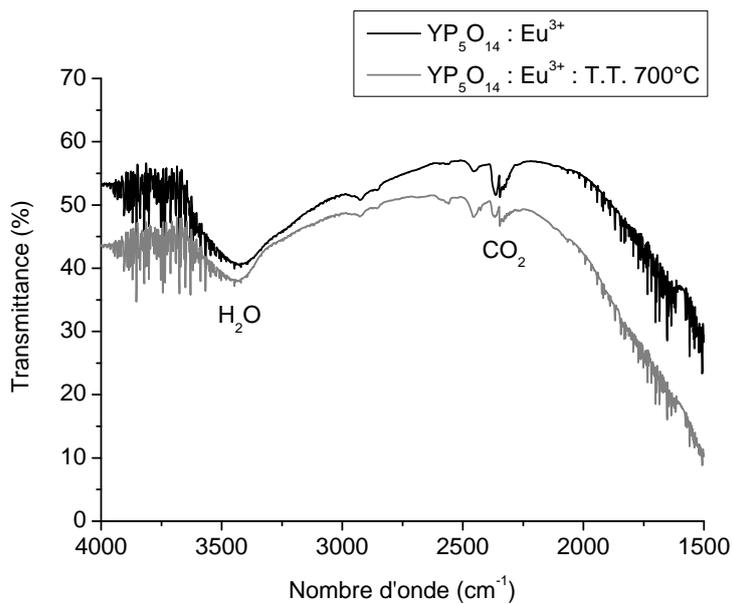
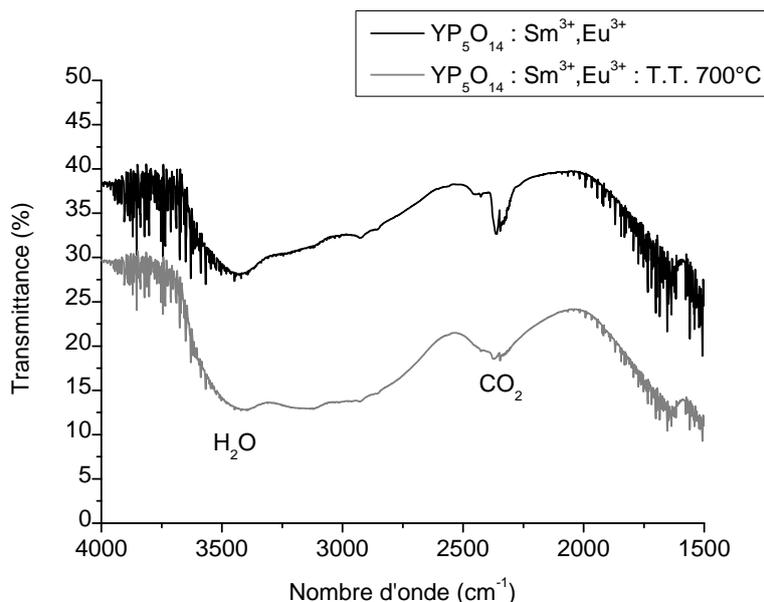


Figure III.5 : Spectres FTIR de  $YP_5O_{14} : Eu^{3+}$  entre 4000 et 1500 cm<sup>-1</sup>.



**Figure III.6 :** Spectres FTIR de  $\text{YP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  entre 4000 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

## III.2. Caractérisation structurales des polyphosphates d'yttrium

### III.2.1. Historique

Après la découverte des ultraphosphates de TR et leurs propriétés intéressantes comme matériaux laser ou phosphores. Un grand nombre d'études a été effectuées dans le domaine des phosphates de TR. Un grand nombre de composés de  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  a été étudié [11]

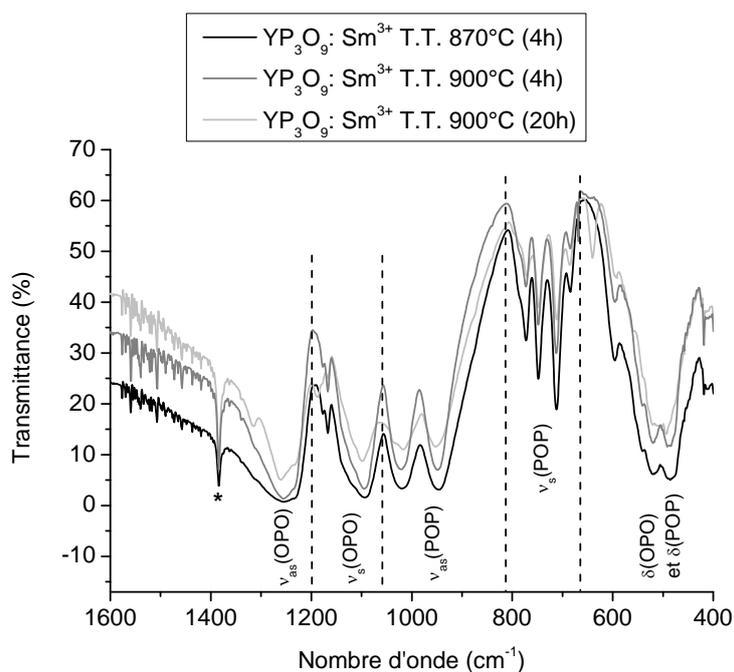
En 1977, le system  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  a été étudié entre 373 K et 673 K par Chudinova et al. Afin de déterminer la région de cristallisation de  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ . L'arrangement atomique de la forme monoclinique a été déterminé par Hong et la forme triclinique a été décrite par Rzaigui et Kbir-Arighuib. La structure cristalline de la dernière forme n'est pas encore connue [11]. En 1980, le system  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  a été étudié jusqu'à 1600°C par Agrawal et Hummel. Ils confirment l'existence des phosphates correspondant aux rapports  $\text{Y/P} = 4/1; 3/1; 1/1; 1/3; 1/5$  [11]. Mel'nikov et al. ont publié les données cristallographiques d'un certains nombre de polyphosphates  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  en 1981. Les températures de transition de phase et de fusion ont été déterminées par Balagina et al. par la spectroscopie Raman.

### III.2.2. Spectroscopie infrarouge

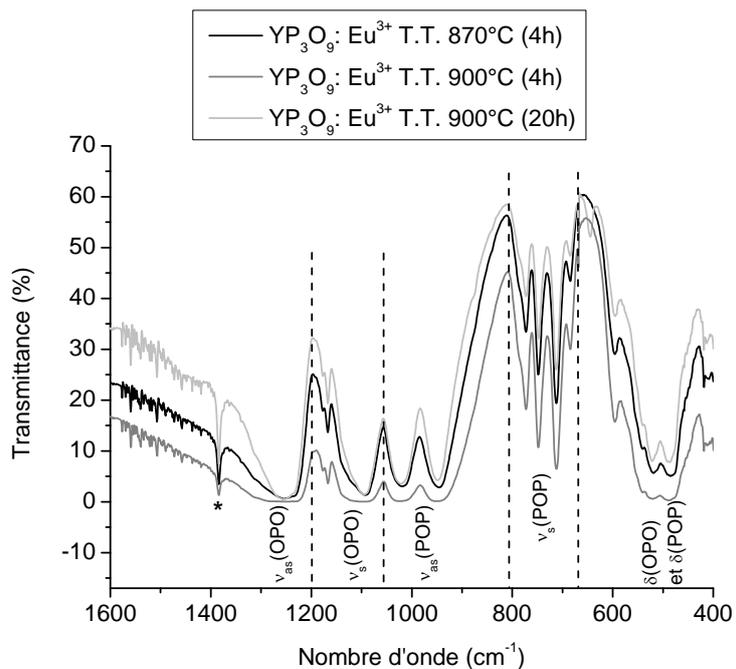
Après les réactions de décomposition à 870°C durant 4h (d'après D. Agrawal et al. la température de décomposition est  $860 \pm 10^\circ\text{C}$ , nous avons choisi le maximum). Les poudres sont caractérisées par la technique FTIR en premier lieu, les spectres enregistrés sont présentés par les figures III.7-III.9.

Ces spectres sont constitués de plusieurs bandes d'absorption IR situées vers 1260 - 1234, 1200 - 1064, 1017 - 953, 772 - 686  $\text{cm}^{-1}$  attribuées, selon les références [12-13], aux modes de vibration  $\nu_{\text{as}}$  (OPO),  $\nu_{\text{s}}$  (OPO),  $\nu_{\text{as}}$  (POP),  $\nu_{\text{s}}$  (POP), et  $\delta$ (OPO et POP) des polyphosphates monocliniques.

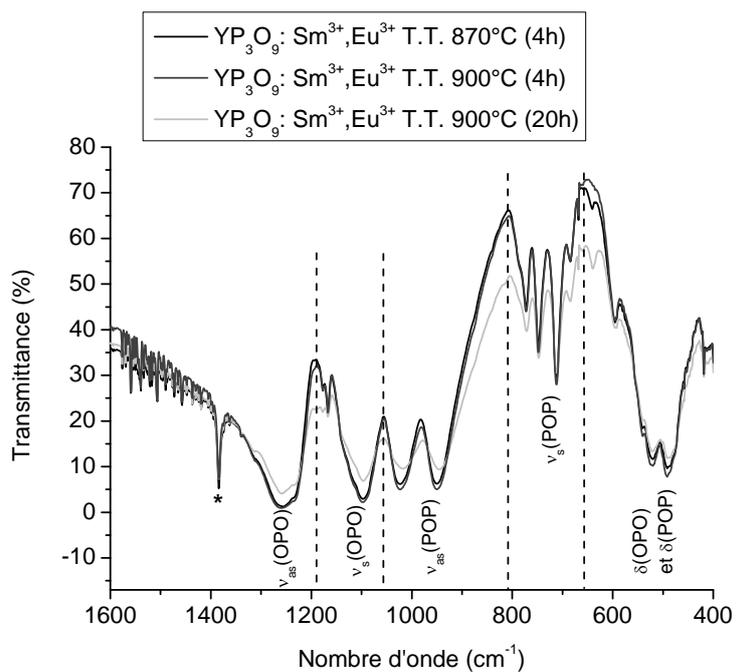
Nous avons divisé les spectres FTIR par des traits discontinus, chaque intervalle désigne la limite d'une bande d'absorption. Aussi le tableau III.2 rassemble les positions de ces bandes et les positions des bandes des  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  (Ln = Lu, Y) publiées.



**Figure III.7 :** Spectres FTIR de  $\text{YP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+}$  après la réaction de décomposition et après des traitements thermiques.



**Figure III.8 :** Spectres FTIR de  $Y\text{P}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  après la réaction de décomposition et après des traitements thermiques.



**Figure III.9 :** Spectres FTIR de  $Y\text{P}_3\text{O}_9:\text{Sm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  après la réaction de décomposition et après des traitements thermiques.

On détecte dans les 3 spectres enregistrés après un T.T. à 870°C une bande fine centrée vers 1384 cm<sup>-1</sup> attribuée au mode  $\nu(\text{P}=\text{O})$  des ultraphosphates (notée \* sur les figures). Nos poudres ne sont pas pures, elles se composent de 2 phases : Y/P = 1/3 (polyphosphate) et Y/P = 1/5 (ultraphosphate). Dans ce cas, nous devons faire un deuxième T.T. Mais de préférence à 900°C durant 4 h [3] pour décomposer le reste des ultraphosphates en polyphosphates.

On trace les trois spectres sur les mêmes figures et on remarque que la bande  $\nu(\text{P}=\text{O})$  des ultraphosphates n'est pas disparue. Donc la propriété de transformation en polyphosphate  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  à partir de 800°C n'est pas satisfaite. C'est pourquoi, nous avons réalisé un troisième T.T. toujours à 900°C mais durant 20 h afin d'avoir une poudre monophasée. Les spectres associés sont tracés sur les mêmes figures.

On remarque que l'ensemble des spectres présentent une phase majoritaire ( $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ ) et une phase minoritaire ( $\text{YP}_5\text{O}_{14}$ ). Ceci a ' initialement ' une relation avec la méthode de synthèse choisie car dans la référence [3], les ultraphosphates d'yttrium élaborés par le procédé sol-gel se décomposent à plus basse température (700°C) que leurs homologues obtenus par voie solide (900°C). Donc la méthode de synthèse influe sur la température de décomposition.

Mode de vibration	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Références
$\nu_{\text{as}}$ (OPO)	1260 - 1234 1253 - 1238 1263 - 1237	Ce travail $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3$ [12] $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ [13]
$\nu_{\text{s}}$ (OPO)	1200 - 1064 1195 - 1084 1180, 1168, 1140, 1097	Ce travail $\text{Lu}(\text{PO}_3)_3$ [12] $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ [13]

**Tableau III.2 :** Les bandes de vibration de  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  et leurs attributions.

Mode de vibration	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Références
$\nu_{as}$ (POP)	1017 - 953 1030 - 952 1022, 945	Ce travail Lu(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [12] Y(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [13]
$\nu_s$ (POP)	772 - 686 772 - 680 772, 748, 712, 684, 649	Ce travail Lu(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [12] Y(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [13]
$\delta$ (OPO) et $\delta$ (POP)	667 - 400 630 - 400 595, 542, 519, 475	Ce travail Lu(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [12] Y(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [13]

**Tableau III.2 (Suite) :** Les bandes de vibration de Y(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et leurs attributions.

### III.2.3. Spectroscopie de Diffraction de Rayons X

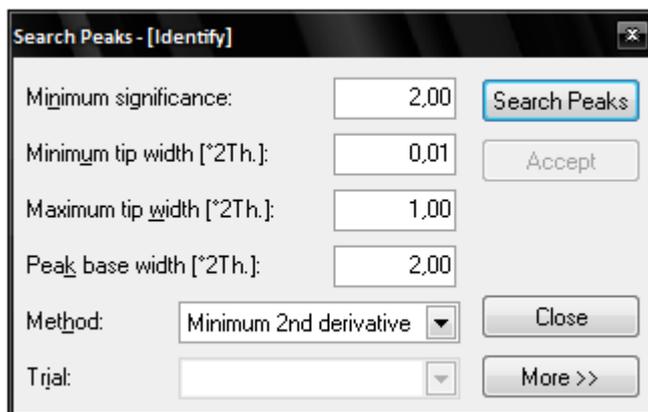
La deuxième technique expérimentale utilisée au cours de notre travail est la DRX. Elle permet de contrôler la pureté des échantillons et de déterminer leurs structures.

Les figures III.11-III.13 représentent les diffractogrammes RX de YP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> dopé Sm<sup>3+</sup> et codopé Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> après les traitements thermiques.

Nous avons utilisé la méthode manuelle pour l'indexation des pics, on suivant trois étapes :

#### **La première étape :**

Concerne la détermination de la liste des pics, Nous avons utilisé le logiciel 'X'Pert HighScore' pour déterminer cette liste. La sélection des pics se base sur les caractéristiques suivantes :



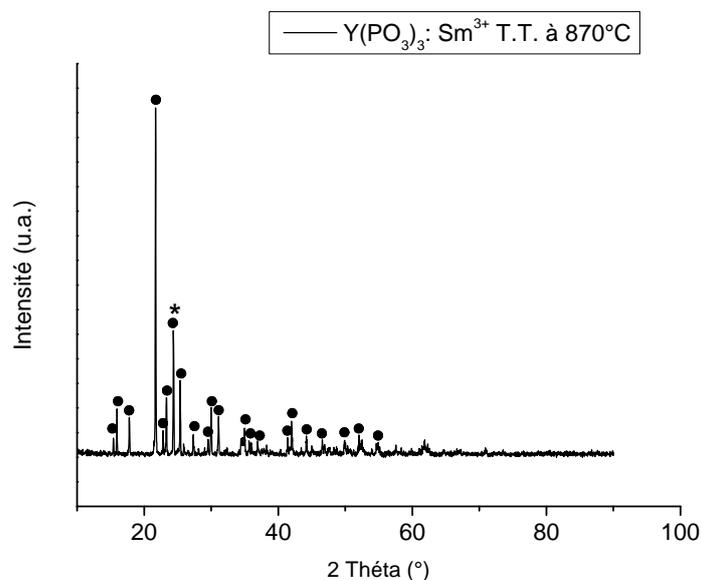
**Figure III.10 :** Fenêtre ‘Search Peaks’ du logiciel X’Pert HighScore.

**La deuxième étape :**

Concernant la sélection des fiches JCPDS, on peut utiliser la méthode des trois raies et sélectionner les fiches [14]. Nous avons sélectionné les fiches : JCPDS 42-0501 de qualité I :  $Y(PO_3)_3$  Monoclinique et JCPDS 25-1013 :  $YP_5O_{14}$  Orthorhombique, Pcmn, voir annexe A.

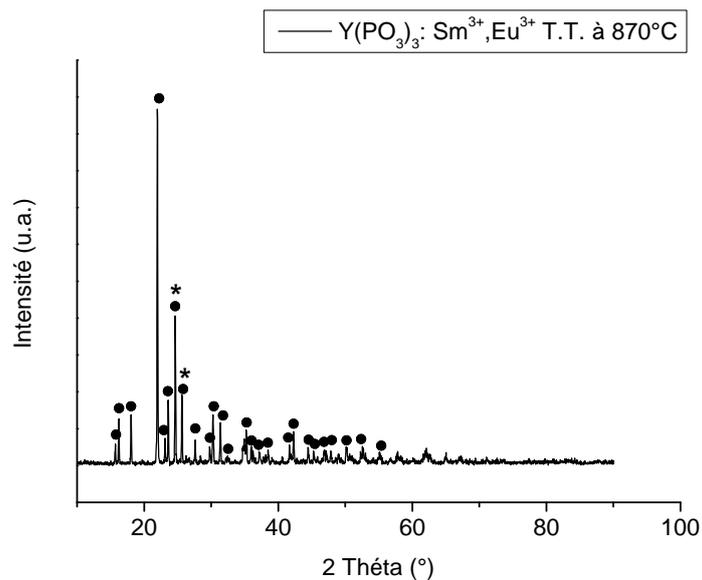
**La troisième étape :**

Dans cette étape, on compare les pics de la liste (déterminée dans la première étape) avec les pics des fiches JCPDS et on indexe le diffractogramme RX.

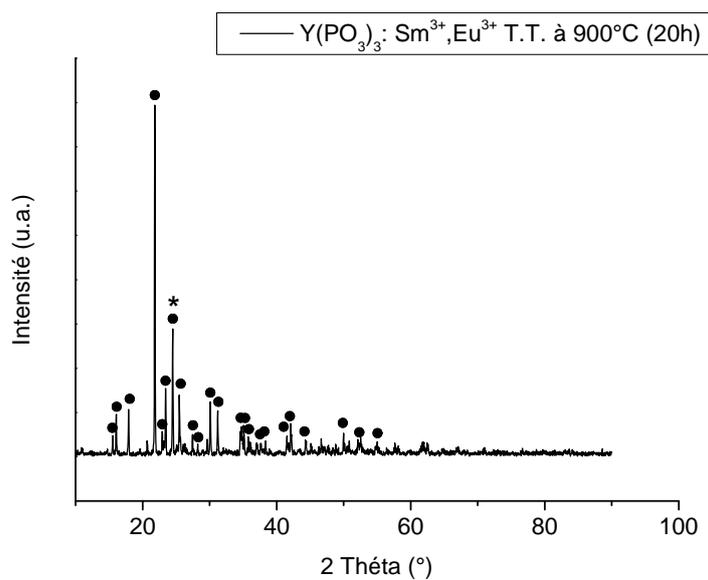


**Figure III.11 :** Diffractogrammes RX de  $YP_3O_9: Sm^{3+}$  T.T. à  $870^\circ C$ ,

(●) :  $Y(PO_3)_3$  monoclinique et (\*) :  $YP_5O_{14}$  orthorhombique.



**Figure III.12 :** Diffractogrammes RX de  $Y\text{P}_3\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  T.T. à  $870^\circ\text{C}$ ,  
 (●) :  $Y(\text{PO}_3)_3$  monoclinique et (\*) :  $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$  orthorhombique.



**Figure III.13 :** Diffractogrammes RX de  $Y\text{P}_3\text{O}_9: \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  T.T. à  $900^\circ\text{C}$  (20h),  
 (●) :  $Y(\text{PO}_3)_3$  monoclinique et (\*) :  $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$  orthorhombique.

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

Diffractogramme	Les 3 pics les plus intenses : $d_1$ $d_2$ $d_3$
YP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> : Sm <sup>3+</sup> T.T. à 870°C	4.09 3.65 3.81
YP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> : Sm <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> T.T. à 870°C	4.04 3.61 3.47
YP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> : Sm <sup>3+</sup> ,Eu <sup>3+</sup> T.T. à 900°C (20h)	4.07 3.64 3.79
Fiche JCPDS 42-0501 : Y(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> monoclinique	4.10 5.57 3.66
Fiche JCPDS 25-1013 : YP <sub>5</sub> O <sub>14</sub> orthorhombique	3.66 2.90 3.60

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

On remarque que  $d_2$  de la fiche JCPDS 42-0501 : Y(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> monoclinique ne convient pas avec les  $d_i$  de nos diffractogrammes et la fiche JCPDS 25-1013 : YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> orthorhombique est un peu loin à nos diffractogrammes.

Nous avons comparé le reste des pics et nous les avons indexés comme le montre les figures III.11-III.13 précédentes. On remarque que la phase polyphosphate est majoritaire à coté d'une très petite quantité d'ultraphosphate. On note que nous n'avons pas trouvé la fiche de YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> monoclinique dans notre base de données PCPDFWIN disponible c'est pourquoi notre comparaison n'est pas achevée.

On remarque aussi que l'aspect de nos diffractogrammes RX présente des poudres bien cristallisées.

### *Références bibliographiques*

- [1] M. T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, « Topics in phosphate chemistry », Word scientific, Singapore, 1996.
- [2] Michel DALIBART, Laurent SERVANT, « Spectroscopie dans l'infrarouge », Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, pp. P 2845 1-P2845 26.
- [3] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II-France et Université de Sfax-Tunisie, 2009.
- [4] D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe, J. Chem. Soc., (1974) 493.
- [5] R.K. Brow, D.R. Tallant, J.J. Hudgens, S.W. Martin, A.D. Irwin, J. Non-Cryst. Solids., 177 (1994) 221.
- [6] K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds 4th edition, John Wiley, Sons, New York, 1986.
- [7] K. Meyer, J. Non-Cryst. Solids, 209 (1997) 277.
- [8] N. Maarouf, Mémoire de Master 2, Université Mohamed Khider, Algérie, 2013.
- [9] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [10] A. SUNGUR, M. KIZILYALLI and D. S. JONES, Journal of the Less-Common Metals, 93, p.p. 441-445, 1983.
- [11] A. Durif, « Cristal chemistry of condensed phosphates », Plenum Press, New York, 1995.
- [12] Jun-Lin Yuan, Hui Zhang, Jing-Tai Zhao, Optical Materials 30, 1369–1374, 2008.
- [13] A. Jouini, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [14] Jean-Pierre Eberhart, « Analyse structurale et chimique des matériaux », Dunod, Chap. 11.

# Conclusion générale

- ❖ Le but de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des polyphosphates d'yttrium  $Y\text{P}_3\text{O}_9$  dopés et codopés par les ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  avec les concentrations molaires de 0.25 % et 0.5 % respectivement.
  
- ❖ Nous avons utilisé la méthode de décomposition des ultraphosphates  $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$  à  $870^\circ\text{C}$  pour obtenir  $Y\text{P}_3\text{O}_9$ . Les ultraphosphates d'Y sont élaborés par la méthode de Flux ( $450^\circ\text{C}$ , 150 h).
  
- ❖ La caractérisation par FTIR montre que nos poudres ont la structure des polyphosphates  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3(\text{II})$  avec une phase très minoritaire de  $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ .
  
- ❖ Malgré les traitements thermiques à  $900^\circ\text{C}$ , les  $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$  ne sont décomposés en polyphosphates. Ceci est peut être dû à la méthode de synthèse choisie.
  
- ❖ L'indexation des diffractogrammes RX indique que nos échantillons sont cristallisés dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C.

*Annexe A*

*Fiches JCPDS*

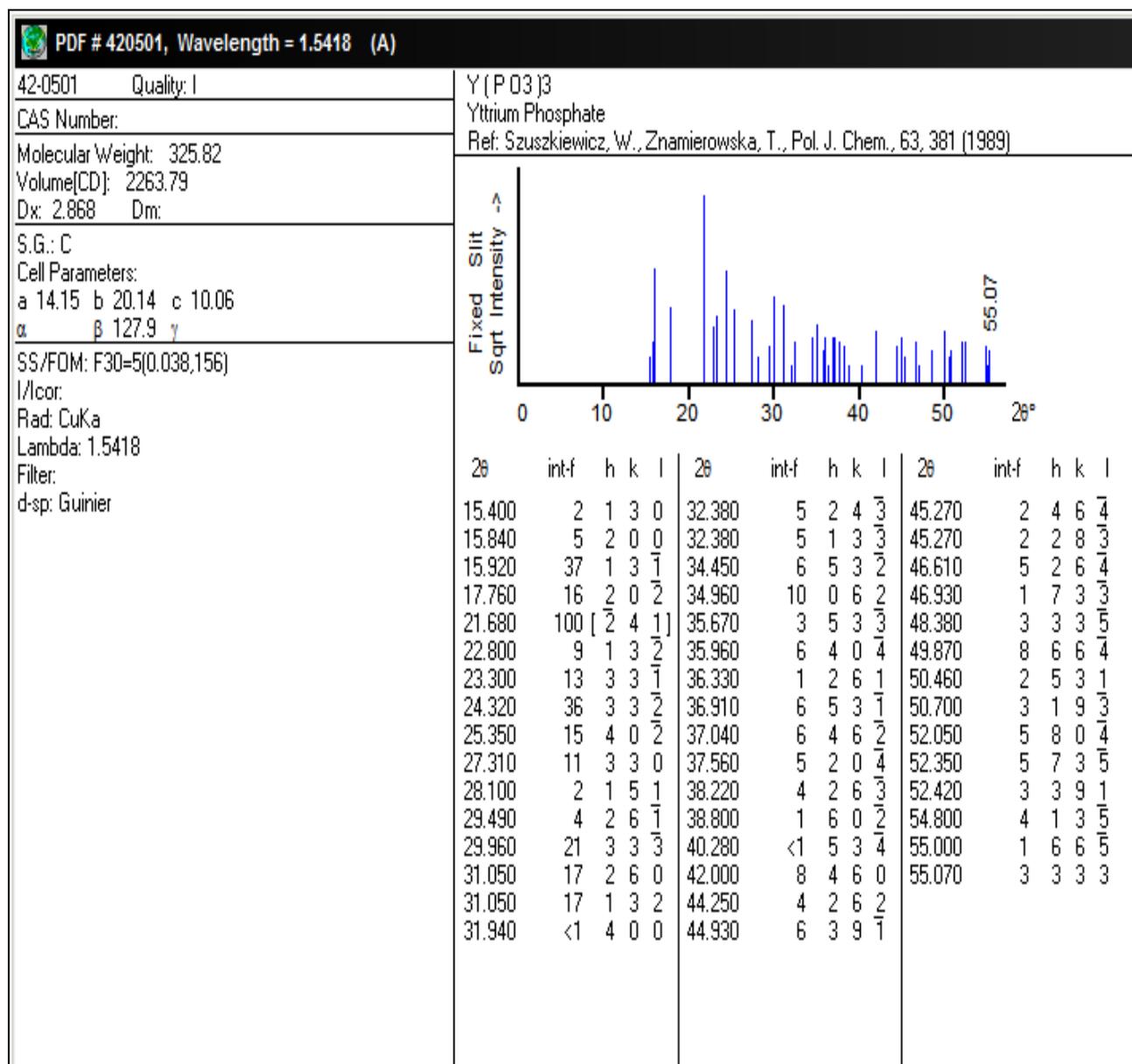


Figure A1 : Fiche JCPDS de Y(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, int = f(2 $\theta$ ).

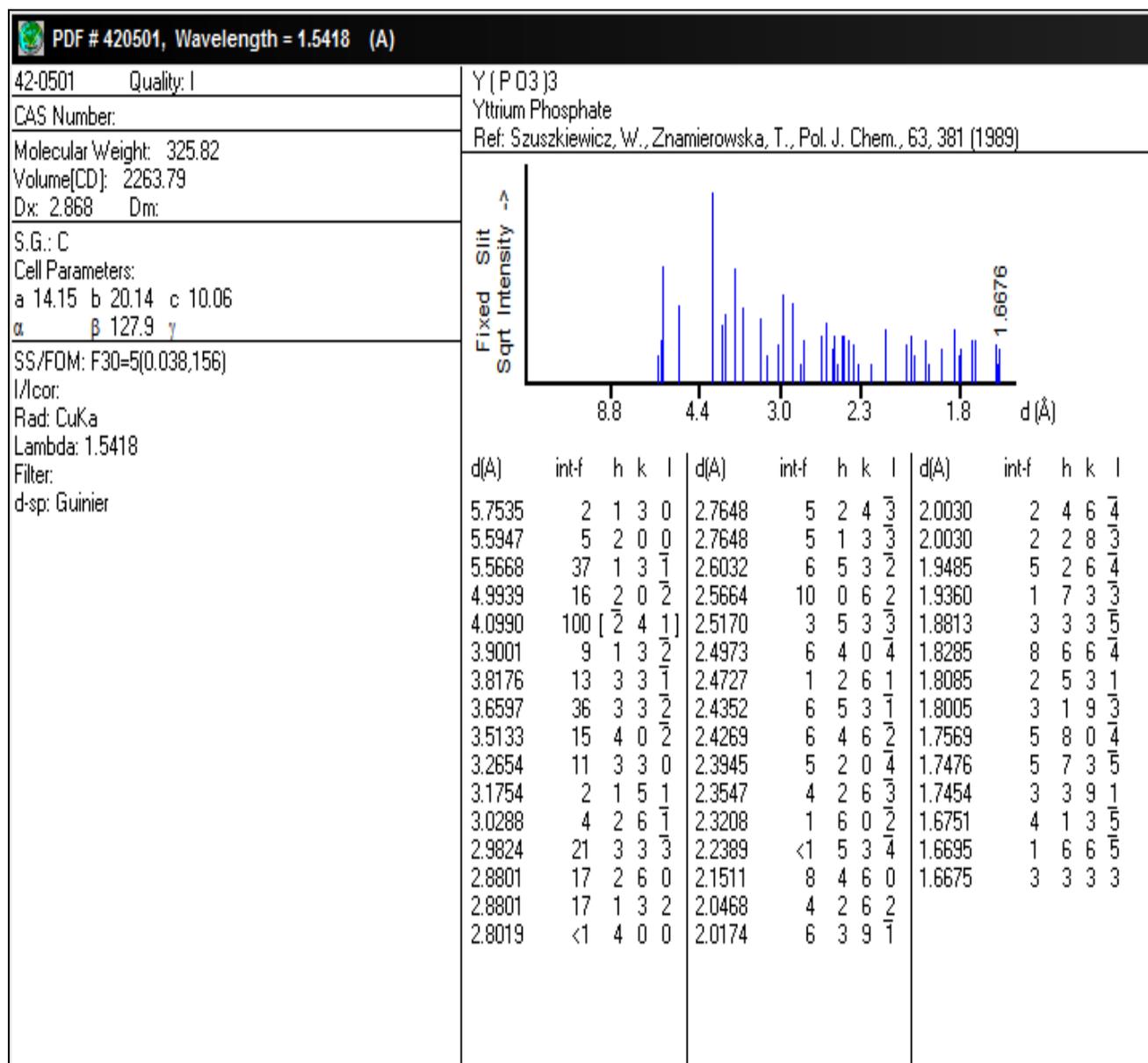
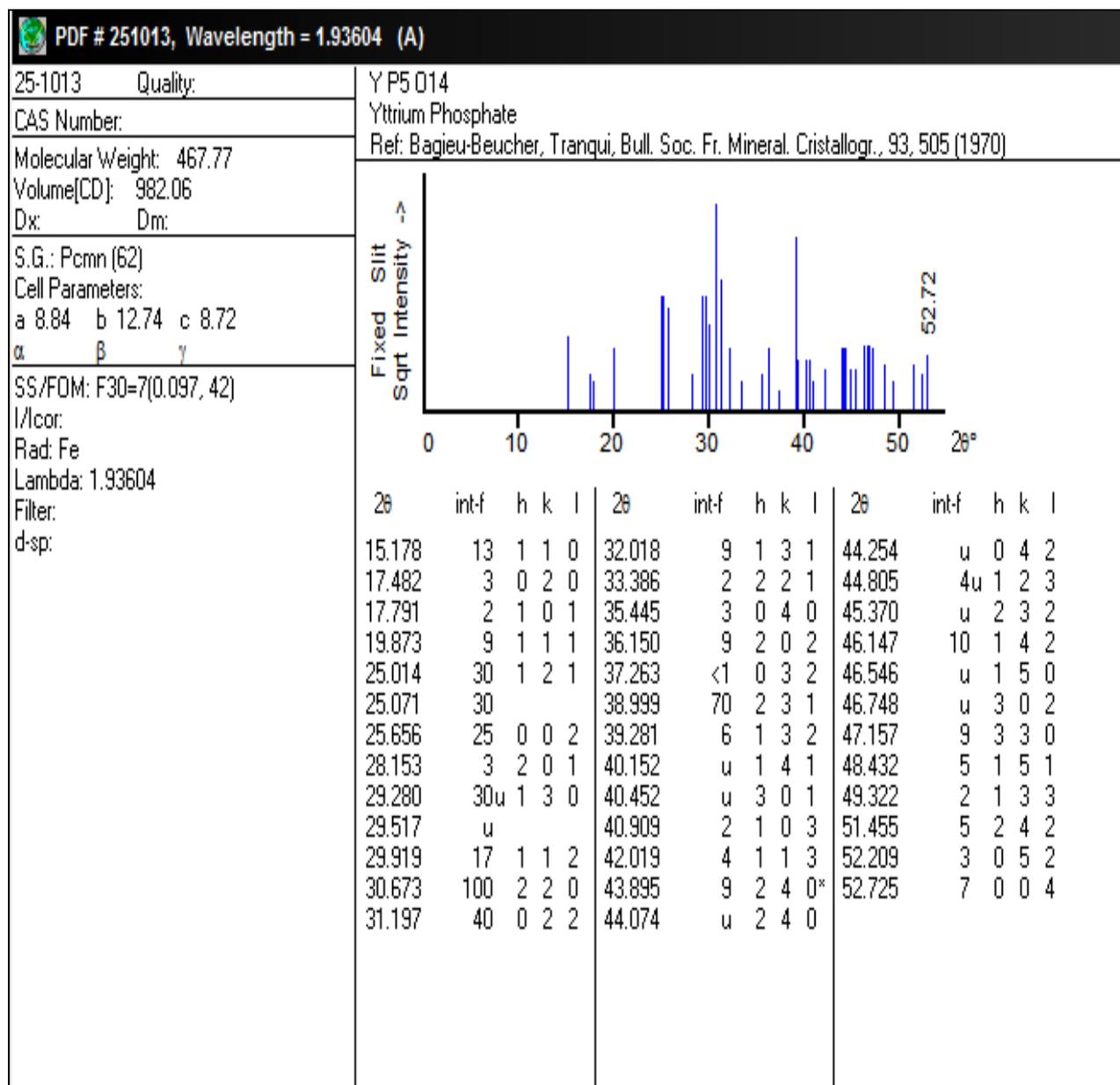


Figure A2 : Fiche JCPDS de Y(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, int = f(d).

Figure A3 : Fiche JCPDS de YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, int = f(2 $\theta$ ).

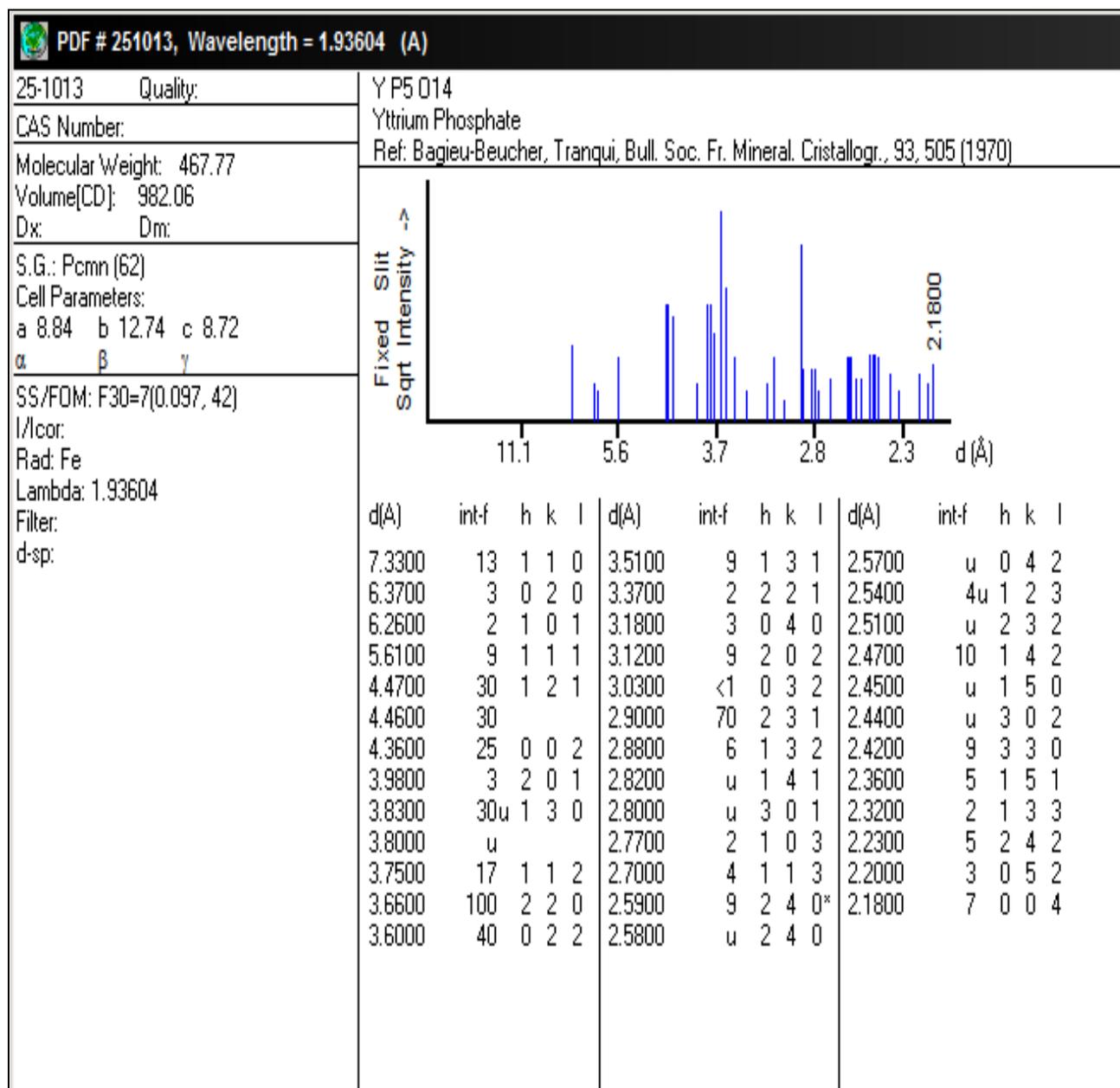


Figure A4 : Fiche JCPDS de  $YP_5O_{14}$ ,  $int = f(d)$ .

## Élaboration et caractérisation de $Y\text{P}_3\text{O}_9$ dopé par les ions $\text{Sm}^{3+}$ et $\text{Eu}^{3+}$

**Résumé :** Ce travail s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux matériaux à rendement quantique supérieur à un. Il est consacré à l'élaboration et la caractérisation de  $Y\text{P}_3\text{O}_9$  dopé et codopé par les ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  avec les concentrations molaire de 0.5% et 0.25% respectivement. Ces polyphosphates sont synthétisés par la méthode de décomposition des ultraphosphates. Nous avons élaboré  $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$  par la méthode de Flux ensuite nous les avons calciné à  $870^\circ\text{C}$  pour obtenir les polyphosphates d'yttrium. La caractérisation structurale par FTIR et DRX a montré que nos poudres sont biphasées, elles sont constituées d'une phase majoritaire de polyphosphate monoclinique et une phase minoritaire de  $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ .

**Mots clés :** Polyphosphate d'yttrium ; Ultraphosphate d'yttrium ;  $\text{Sm}^{3+}$  ;  $\text{Eu}^{3+}$  ; Réaction de décomposition ; Méthode de Flux ; Calcination.

## Synthesis and characterization of $Y\text{P}_3\text{O}_9$ doped with $\text{Sm}^{3+}$ and $\text{Eu}^{3+}$

**Abstract :** This work is part of the quest for new materials with quantum yield greater than 1. It deals with the elaboration and characterization of  $Y\text{P}_3\text{O}_9$ ;  $\text{Sm}^{3+}x\%$ ,  $\text{Eu}^{3+}y\%$  with  $(x, y) = (0.25, 0), (0, 0.5), (0.25, 0.5)$ . We prepared  $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$  by Flux method and then we use the ultraphosphate decomposition reaction to develop yttrium polyphosphates at  $870^\circ\text{C}$ . The structural characterization by FTIR and XRD showed that our powders are biphasic, they are composed by a majority phase of monoclinic polyphosphate and a minority phase of  $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ .

**Keywords :** Yttrium ultraphosphate ; Yttrium polyphosphate ;  $\text{Sm}^{3+}$  ;  $\text{Eu}^{3+}$  ; Decomposition reaction ; Flux ; Calcination.