

50376
1990
299

50376
1990
299

N° d'ordre : 619

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES - ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Jamila GHAMRI

Maître ès-Sciences



"LES SYTEMES $\text{BiVO}_4 - \text{LnVO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$).

INVESTIGATION STRUCTURALE PAR SONDES SPECTROSCOPIQUES".

Soutenue le 20 décembre 1990 devant la Commission d'Examen

MM.	B. ESCAIG	Président
	F. ABRAHAM	Rapporteur
	H. BAUSSART	Rapporteur
	B. BLANZAT	Examineur
	J. CORSET	Examineur
	J. M. LEROY	Examineur

130280

En souvenir de mon père

A ma mère

A tous ceux qui me
sont chers.
En témoignage de
ma profonde affection.

Ces travaux de Recherche ont été effectués au Laboratoire de Physicochimie des Solides de l'E.N.S.C.L..

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur J. M. LEROY, l'expression de ma vive reconnaissance pour la confiance qu'il n'a cessé de m'accorder tout le long de ce travail, et qui a été un précieux encouragement.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur H. BAUSSART, Professeur à l'E.N.S.B.A.N.A. de Dijon, pour m'avoir initiée à la Recherche et je le remercie pour la disponibilité permanente et la bienveillante patience qu'il m'a témoigné, qu'il soit assuré de ma sympathie respectueuse.

Monsieur le Professeur B. ESCAIG, nous a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Nous lui en sommes profondément reconnaissante et le prions de croire à notre déférente gratitude.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers Monsieur le Professeur F. ABRAHAM du Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide de l'U.S.T.L.F.A., qui m'a fait l'honneur d'examiner ce mémoire et d'avoir bien voulu accepter d'en être Rapporteur.

Monsieur B. BLANZAT, Directeur de Recherche C.N.R.S., nous a fait l'honneur d'accepter de participer au Jury de cette Thèse. Nous le prions de croire à notre profond respect. Je lui exprime ma profonde gratitude pour m'avoir ouvert son Laboratoire de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures de Chatenay-Malabry, pour y effectuer des spectres d'émission et d'excitation. Les nombreuses discussions avec ses collaborateurs Messieurs J. P. DENIS et C. BARTHOU m'ont offert un vaste champ de Recherche. Je leur adresse mes remerciements.

C'est avec une profonde reconnaissance que je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. CORSET, non seulement pour s'être intéressé à ce travail en acceptant de faire partie du Jury, mais aussi pour m'avoir permis "l'étude par Diffusion Raman" dans son Laboratoire. Mes remerciements vont également à Madame J. LAURIAUX-LORRENZ pour la réalisation et la discussion de ces spectres. Je n'oublierai jamais tous les soucis et joies que nous avons partagés au cours de ces travaux.

Nos remerciements vont également à Monsieur P. CONFLANT pour les spectres de diffraction de Rayons X à haute température, et à Madame C. FOLLET pour l'ébauche des études de conductivité.

Je tiens à remercier Monsieur P. CARETTE pour l'aide dans la recherche d'un spectromètre de luminescence et pour avoir guidé mes premiers pas dans l'interprétation ces spectres.

Je n'oublierai pas mes camarades de Laboratoire qui m'ont indirectement aidée.

Je remercie particulièrement Bruno et Hassan pour leur contribution à l'impression du texte de ce mémoire (quand MAC n'a pas digéré son virus !) ainsi que Jocelyne et Isabelle pour l'aide qu'elles m'ont apportée à la frappe de la Thèse.

Je remercie sincèrement, Madame Martine BEAUMARETZ qui a effectué la reliure, Monsieur et Madame GASPARD que j'ai si souvent dérangés. Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel de l'E.N.S.C.L. qui m'a toujours témoigné une vive sympathie.

INTRODUCTION GENERALE.

INTRODUCTION GENERALE.

Un grand nombre de procédés chimiques industriels ont leur efficacité qui dépend directement de l'utilisation judicieuse de catalyseurs solides. Pour se limiter aux transformations des hydrocarbures, le craquage, l'hydrogénation et l'oxydation en sont des exemples. Dans le cas de l'oxydation sélective des oléfines beaucoup de systèmes catalytiques monophasiques ou multicomposants furent étudiés. Au laboratoire la problématique de la liaison entre les performances catalytiques et la nature du catalyseur fut traitée à partir de l'étude de solutions solides de substitution par Schuhl (1) et Le Bras (2) dans l'esprit de Sleight et Linn (3) en partant d'une structure de base : AXO_4 . Nous nous sommes proposés d'adjoindre des travaux sur les solutions solides dans la ligne de phase $LnVO_4 - BiVO_4$ ($Ln = Eu^{3+}$ ou Gd^{3+}). Toutefois le but de ce mémoire n'est pas de relater les performances catalytiques de ces composés, mais de privilégier, l'étude des matériaux synthétisés par des techniques physiques. Cet objectif est poursuivi pour deux raisons. La première est en relation avec la catalyse hétérogène. En effet même si lors de l'acte catalytique le processus est gouverné par le comportement interfacial solide-fluide, la matrice initiale ou précurseur de catalyse ne peut être ignorée. La réaction pouvant se révéler sensible à la structure (4, 5) ou la surface demandant à être alimentée en sites actifs par le coeur du matériau (6). De plus il est connu que les phénomènes d'adsorption sont dans certains cas en relation avec les propriétés électroniques des catalyseurs susceptibles d'influencer le nombre et/ou la mobilité des électrons (7) ou d'autres porteurs de charges. Il est donc important de connaître les conséquences des substitutions entre le bismuth et l'euprium ou le gadolinium sur les propriétés intrinsèques de matériaux précurseurs de catalyseurs. La deuxième raison tient aux propriétés physiques remarquables que peuvent présenter les nouvelles solutions solides. Compte tenu de l'usage de terres rares, des phénomènes de luminescence sont prévisibles et méritent

d'être étudiés car susceptibles de conduire à des applications industrielles telles que l'utilisation dans les lampes (8).

La démarche suivie dans ce mémoire vise à permettre la compréhension à travers les manifestations en termes de propriétés physico-chimiques, des questions fondamentales posées par les solutions solides synthétisées. Antérieurement Stubican (10), Sleight (3, 11, 12), Hazen (13), Aldred (14) et Kusuba (15) ont beaucoup étudié des composés de type AXO_4 . Ils ont introduit la notion de flexibilité structurale en montrant que quatre formes structurales (monazite, fergusonite, scheelite et zircon) sont en interrelation sous l'influence des paramètres physiques et chimiques tels que pression, température et degré de substitution ou nature des éléments A et X. Dans notre cas nous nous efforçons de montrer comment la substitution $Bi - Ln$ ($Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}$) influence le domaine de phase, la forme cristalline, les propriétés optiques des composés du type $Bi_nLn_{1-n}VO_4$ et de manière générale le transfert d'énergie dans les matériaux obtenus.

Dans la première partie du travail l'utilisation de la diffraction des rayons X permet de définir les limites des solutions solides ainsi que les modes de cristallisation.

Dans la seconde partie les spectres optiques, obtenus par la technique de la spectroscopie de réflectance diffuse sont caractérisés, les conséquences de la substitution des ions de terre rare par le bismuth sont discutées.

La troisième partie concerne l'étude des spectres d'émission et d'excitation de la série $Bi_xEu_{1-x}VO_4$. La sonde ponctuelle Eu^{3+} permet d'analyser la symétrie de site de la terre rare dans le cas des spectres d'émission. Les spectres d'excitation complètent cette analyse et introduisent un modèle pour les mécanismes de transfert d'énergie dans cette série de composés.

La spectroscopie par diffusion Raman fait l'objet de la dernière partie. Cette étude concerne particulièrement les fréquences des modes de vibration du groupement VO_4 dans les séries $Bi_nLn_{1-n}VO_4$ ($Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}$).

Chapitre I : ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES
 $B_{1-n}Ln_{1-n}VO_4$ ($Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}$)
PAR DIFFRACTION DE RAYONS X.

I - INTRODUCTION

Les oxydes ou matrices contenant des éléments de terres rares (T.R.) ont leurs propriétés cristallographiques largement étudiées. L'équilibre de phase $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$) est étudié par Datta et Meehan (16). La relation de phase $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ est traitée par plusieurs auteurs (17-19) et plus récemment par Aldred (20). Les applications potentielles semblant liées aux propriétés optiques, les auteurs focalisent leur attention sur les phosphores (corps luminescents) de terres rares (21-24). A titre d'exemple Chang (25) envisage la possibilité d'utiliser $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dans la production de faisceaux laser tandis que le vanadate d'yttrium dopé à l'euporium $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ est étudié d'une part avec la même finalité et d'autre part en vue d'application dans la télévision en couleur (26,27). Il est par ailleurs une excellente matrice hôte pour le dopage avec des T.R. ou le codopage par d'autres ions tels que Gd^{3+} et Bi^{3+} (28-30). En plus des propriétés optiques des ions lanthanides, les vanadates de T.R. sont ferroélectriques (31).

A l'exception de LaVO_4 , qui a une structure de type monazite (G.S. $P2_1/n$), les orthovanadates de terres rares de type AVO_4 forment une série de composés isomorphes, cristallisant à température ambiante dans la structure de type zircon (G.E. $I4_1/amd$) (20).

Le vanadate de bismuth est également un composé du type AVO_4 . Sa structure est étudiée en premier par Roth et Waring (32). Après la découverte de la transition de phase paraélastique-ferroélastique (33), plusieurs études permettent une meilleure compréhension des paramètres descriptifs liés à cette transition (34-36). La phase haute température paraélastique de structure tétragonale de type scheelite (G.S. $I4_1/a$) est observée à une température $t > 255^\circ\text{C}$. La phase basse température ferroélastique a une structure monoclinique de type fergusonite (G.S. $I2/b$) (34) souvent décrite comme une faible distorsion de la structure scheelite (37,38). Lors de la transformation, il n'y a pas de changement du nombre d'atomes par maille et le

déplacement des atomes de bismuth joue le principal rôle (34) dans cette transition de phase dite displacive (39).

Les orthovanadates de terres rares sont dopés par le bismuth, dans le but de modifier les propriétés spectroscopiques des matrices (30,40). Alors que la substitution d'une partie du bismuth par l'euporium dans BiVO_4 est envisagée par Kim (41) dans l'optique de l'obtention de matériaux mixtes : ferroélastique (BiVO_4) et ferroélectrique (EuVO_4). La ligne de phase $\text{LnVO}_4 - \text{BiVO}_4$ ($\text{Ln} = \text{lanthanides}$), n'est pas étudiée totalement du point de vue structural.

Le but de cette partie est de déterminer cette relation, en se restreignant aux lanthanides $\text{Ln} : \text{Eu}^{3+}$ et Gd^{3+} , les rayons voisins des cations trivalents Bi^{3+} et Ln^{3+} (42) pouvant permettre la formation de solutions solides de substitution entre Bi^{3+} et Ln^{3+} . La caractérisation des différentes phases est suivie par la technique de diffraction des rayons X sur poudre, les résultats obtenus par cette technique sont discutés qualitativement, en tenant compte de l'influence de l'environnement du site A.

II – PARTIE EXPERIMENTALE

II – 1 SYNTHÈSE DES ORTHOVANADATES.

La synthèse des oxydes mixtes est réalisée par la méthode classique de l'état solide qui consiste à porter un mélange intime de composés de départ à une température suffisamment élevée, pendant un temps suffisamment long pour permettre l'interdiffusion.

II - 1 - 1 Produits de départ :

Les produits utilisés dans ce travail sont sous forme d'oxydes de haute pureté :

- l'oxyde de bismuth : Bi_2O_3 : produit MERCK de qualité "Optipur" ; de couleur jaune citron, sous sa forme allotropique α monoclinique.
- l'oxyde de terre rare Eu_2O_3 ou Gd_2O_3 : produit délivré par ALDRICH Chemical Co., (Gold Label), de couleur blanche éclatante, cristallisé sous forme cubique.
- l'oxyde de vanadium V_2O_5 : produit MERCK (très pur) de couleur marron rouille, sous forme orthorhombique.

II - 1 - 2 Préparation des composés :

- Choix de la température de calcination :

Les possibilités de modifications chimiques, fonction de la température des oxydes de départ (43-45), imposent le contrôle de ce facteur. Il semble en particulier que l'oxyde V_2O_5 pouvant se décomposer en "oxyde inférieur" (43), puisse influencer sur le type d'oxyde mixte obtenu. Cette remarque est appuyée par l'étude du système ternaire $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ (46), montrant l'existence, non seulement de composés de type LnVO_4 mais aussi de type perovskite LnVO_3 . Le but de ce travail étant de synthétiser essentiellement des composés de type AVO_4 , la température de calcination est à choisir en tenant compte de cet objectif.

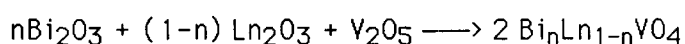
Les études de Brusset et de ses collaborateurs démontrent que dans le processus de calcination des mélanges Ln_2O_3 et V_2O_5 , il se forme toujours LnVO_4 (19). En étudiant la formation de GdVO_4 par analyse thermique différentielle (A.T.D.), d'autres auteurs (47) constatent que la synthèse des orthovanadates des éléments de terres rares a lieu à une température proche de celle de fusion de l'oxyde V_2O_5 c'est-à-dire

dans un système : solide Gd_2O_3 - liquide V_2O_5 (18). Zielinski et Skupin (47) montrent par ailleurs que le maximum de l'effet endothermique associé à la fusion de V_2O_5 se trouve à la température de $720^\circ C$.

Pour ce qui est de la synthèse de $BiVO_4$ la température est en général comprise entre $700 - 900^\circ C$ (32,36). Compte tenu de ces éléments un mélange stoechiométrique $Bi_2O_3 - V_2O_5$ est calciné à la température de $800^\circ C$. L'analyse par diffraction de rayons X du produit obtenu montre une structure de type fergusonite à température ambiante. Ce résultat est en bon accord avec la bibliographie. De même, un mélange stoechiométrique $Ln_2O_3 - V_2O_5$ ($Ln = Eu, Gd$) est calciné à la température de $800^\circ C$ et les résultats montrent que la structure de l'oxyde obtenu est de type zircon à température ambiante. La température de $800^\circ C$ est donc choisie pour la préparation de tous les composés $Bi_nLn_{1-n}VO_4$ ($Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}$).

- Protocole opératoire :

Les proportions des oxydes utilisés Bi_2O_3 , Ln_2O_3 , V_2O_5 sont liées par la relation stoechiométrique :



Les oxydes de terres rares Ln_2O_3 , étant hygroscopiques ils sont précalcinés à $800^\circ C$ à l'air pendant 12 h, avant que les quantités requises de ces oxydes soient pesées.

Les oxydes secs en proportions définies sont broyés dans un mortier à boulets en agate puis calcinés à la température choisie $t = 800^\circ C$ dans un four de type ADAMEL. (La réactivité importante de Bi_2O_3 avec de nombreux matériaux dont la silice, l'alumine ou le platine conduit à utiliser des creusets d'or (48)). L'évolution du mélange intime obtenu, est suivie durant différentes étapes : calcination, trempe,

broyage intermédiaire, répétées jusqu'à totale disparition des raies de diffraction des composés de départ. Les produits finaux sont alors des poudres dont la couleur évolue du blanc (couleur de départ de LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$)) au jaune avec l'accroissement de la teneur en bismuth jusqu'à atteindre la couleur caractéristique jaune orangé de BiVO_4 .

II - 2 IDENTIFICATION DES PHASES

L'identification des phases est réalisée par diffraction de rayons X sur poudre soit à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier-De Wolff, montée sur un générateur SIEMENS KRISTALLOFLEX soit au moyen d'un diffractomètre à deux cercles de marque CGR. Dans les deux cas le faisceau de rayons X est issu d'un tube à anticathode de cuivre, un monochromateur à cristal courbe en quartz isole la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154178 \text{ nm}$).

Les paramètres de maille sont obtenus par un affinement par la méthode des moindres carrés des valeurs angulaires de diffraction.

Des mesures d'intensité relative sont effectuées à partir des diffractogrammes obtenus en faisant correspondre la raie la plus intense à 100% d'intensité.

III - RÉSULTATS

L'étude des systèmes $\text{LnVO}_4 - \text{BiVO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) montre l'existence de solutions solides nouvelles. Les indexations de leurs raies de diffraction, dont des exemples sont donnés par les tableaux 1 à 3, indiquent que les solutions solides cristallisent dans un système soit tétragonal soit monoclinique.

Pour $0 \leq x \leq 0,60$ et $0 \leq y \leq 0,64$ les composés de formules idéales $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ sont isostructuraux à la structure de type zircon de LnVO_4 .

Pour $0,94 \leq x \leq 1$ et $0,93 \leq y \leq 1$, les oxydes mixtes sont isostructuraux à la structure de type fergusonite de BiVO_4 .

Pour les concentrations $0,60 < x < 0,94$ et $0,64 < y < 0,93$ l'examen des raies de diffraction X met en évidence la présence à la fois des phases de types zircon et fergusonite (figures 1a et 1b). Une tentative d'indexation des raies comme appartenant à une phase unique est vaine et l'existence d'une surstructure ne peut être confirmée par cette technique dans ce domaine de concentration.

TABLEAU 1 - Indexations de EuVO_4 et $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$.

Système tétragonal

EuVO_4				$\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$			
d(obs.) (nm)	d(calc.) (nm)	I/I ₀ (%)	h.k.l.	d(obs.) (nm)	d(calc.) (nm)	I/I ₀ (%)	h.k.l.
0,476771	0,478065	27	101	0,479966	0,481864	28	101
0,361632	0,362022	100	200	0,363177	0,363880	100	200
0,288875	0,288612	10	211	0,290339	0,290384	16	211
0,270390	0,270315	77	112	0,272389	0,272662	75	112
0,255935	0,255988	24	220	0,257108	0,257302	24	220
0,239118	0,239042	4	202	0,241002	0,240932	4	202
0,225637	0,225674	17	301	0,227082	0,226971	18	301
0,203742	0,208633	10	103	0,205498	0,205603	11	103
0,191522	0,191511	14	321	0,192516	0,192579	14	321
0,185894	0,185870	79	312	0,187276	0,187135	67	312
0,181020	0,181011	18	400	0,181949	0,181940	17	400
0,177528	0,177483	5	213	0,179031	0,179005	6	213
0,159297	0,159362	8	303	0,160720	0,160621	7	303
0,150491	0,150404	20	332	0,151361	0,151341	19	332
0,145666	0,145692	18	204	0,047037	0,147041	17	204
*	a = 0,7240 (1) nm				a = 0,7278 (2) nm		
*	c = 0,6366 (1) nm				c = 0,6430 (2) nm		
**	$\sigma = 0,0413^\circ$				$\sigma = 0,0659^\circ$		

* les valeurs données entre parenthèses sont les déviations standards.

** σ = Ecart type de la distribution des valeurs des angles de diffraction.

TABLEAU 2 - Indexations de $\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_{0,30}\text{Gd}_{0,70}\text{VO}_4$.

Système tétragonal.

$\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{VO}_4$				$\text{Bi}_{0,30}\text{Gd}_{0,70}\text{VO}_4$			
d(obs.) (nm)	d(calc.) (nm)	I/I ₀ (%)	h.k.l.	d(obs.) (nm)	d(calc.) (nm)	I/I ₀ (%)	h.k.l.
0.4786	0.4787	29	101	0.4776	0.4785	30	101
0.3621	0.3620	100	200	0.3619	0.3622	100	200
0.2888	0.2887	12	211	0.2883	0.2888	12	211
0.2708	0.2708	68	112	0.2705	0.2706	79	112
0.2560	0.2559	17	220	0.2562	0.2561	24	220
0.2394	0.2393	6	202	0.2396	0.2392	3	202
0.2257	0.2257	17	301	0.2259	0.2258	17	301
0.2042	0.2041	10	103	0.2040	0.2038	10	103
0.1915	0.1915	13	321	0.1915	0.1916	15	321
0.1861	0.1860	66	312	0.1861	0.1860	58	312
0.1810	0.1810	18	400	0.1812	0.1811	16	400
0.1779	0.1778	7	213	0.1777	0.1776	5	213
0.1618	0.1618	15	420	0.1620	0.1620	13	420
0.1593	0.1595	8	303	0.1594	0.1595	5	303
0.1504	0.1504	18	332	0.1504	0.1505	16	332
0.1459	0.1460	15	204	0.1458	0.1458	14	204
*	a = 0,7240 (2) nm				a = 0,7246 (1) nm		
*	c = 0,6383 (3) nm				c = 0,6374 (1) nm		
**	$\sigma = 0,0563^\circ$				$\sigma = 0,0416^\circ$		

* Les valeurs données entre parenthèses sont les déviations standards.

** σ = Ecart type de la distribution des valeurs des angles de diffraction.

TABLEAU 3 - Indexations de $\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{VO}_4$.

Système monoclinique

$\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_4$				$\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{VO}_4$			
d(obs) (nm)	d(calc.) (nm)	I/I ₀ (%)	h.k.l.	d(obs.) (nm)	d(calc.) (nm)	I/I ₀ (%)	h.k.l.
0.5828	0.5845	1	0 0 2	0.5836	0.5837	2	0 0 2
0.4738	0.4738	16	1 0 1	0.4735	0.4738	15	1 0 1
0.4663	0.4675	22	0 1 1	0.4665	0.4677	15	0 1 1
0.3114	0.3118	1	-1 0 3	0.3112	0.3115	1	1 0 3
0.3191	0.3089	100	1 1 2	0.3090	0.3089	100	1 1 2
0.3077	0.3082		-1 1 2	0.3075	0.3083		-1 1 2
0.2922	0.2923	23	0 0 4	0.2917	0.2919	27	0 0 4
0.2593	0.2588	13	-2 0 0	0.2592	0.2589	14	-2 0 0
0.2548	0.2550	12	0 2 0	0.2547	0.2546	1	1 0 4
0.2370	0.2369	1	2 0 2	0.2370	0.2369	1	2 0 2
0.2281	0.2279	4	1 1 4	0.2276	0.2278	8	1 1 4
0.2262	0.2263	20	-2 1 1	0.2262	0.2264	8	-2 1 1
0.2249	0.2246	1	1 2 1	0.2250	0.2247	3	1 2 1
0.2125	0.2125	9	0 1 5	0.2125	0.2123	11	0 1 5
0.1975	0.1974	4	1 2 3	0.1975	0.1974	5	1 2 3
0.1967	0.1968	9	1 1 5	0.1969	0.1966	8	1 1 5
0.1940	0.1941	18	2 0 4	0.1938	0.1940	15	2 0 4
0.1921	0.1922	15	0 2 4	0.1920	0.1921	20	0 2 4
0.1823	0.1822	5	-1 0 6	0.1824	0.1823	6	-1 0 6
0.1812	0.1814	5	2 1 4	0.1812	0.1813	5	2 1 4
0.1717	0.1715	20	-1 1 6	0.1716	0.1717	24	-1 1 6
0.1641	0.1640	3	-2 1 5	0.1642	0.1639	3	-2 1 5
0.1587	0.1587	3	1 0 7	0.1589	0.1589	3	1 0 7
0.1572	0.1573	2	-3 1 2	0.1573	0.1573	3	-3 1 2
0.1557	0.1557	8	-1 3 2	0.1558	0.1558	12	-1 3 2
0.1546	0.1544	3	2 2 4	0.1546	0.1544	15	2 2 4
0.1540	0.1541	8	-2 2 4	0.1540	0.1541	5	-2 2 4

$a = 0,5176$ (2) nm	$a = 0,5177$ (2) nm
$b = 0,5101$ (2) nm	$b = 0,5105$ (3) nm
$c = 1,1690$ (4) nm	$c = 1,1675$ (5) nm
$\gamma = 90,183$ (33) °	$\gamma = 90,175$ (38) °
$\sigma = 0,0795$ °	$\sigma = 0,0848$ °

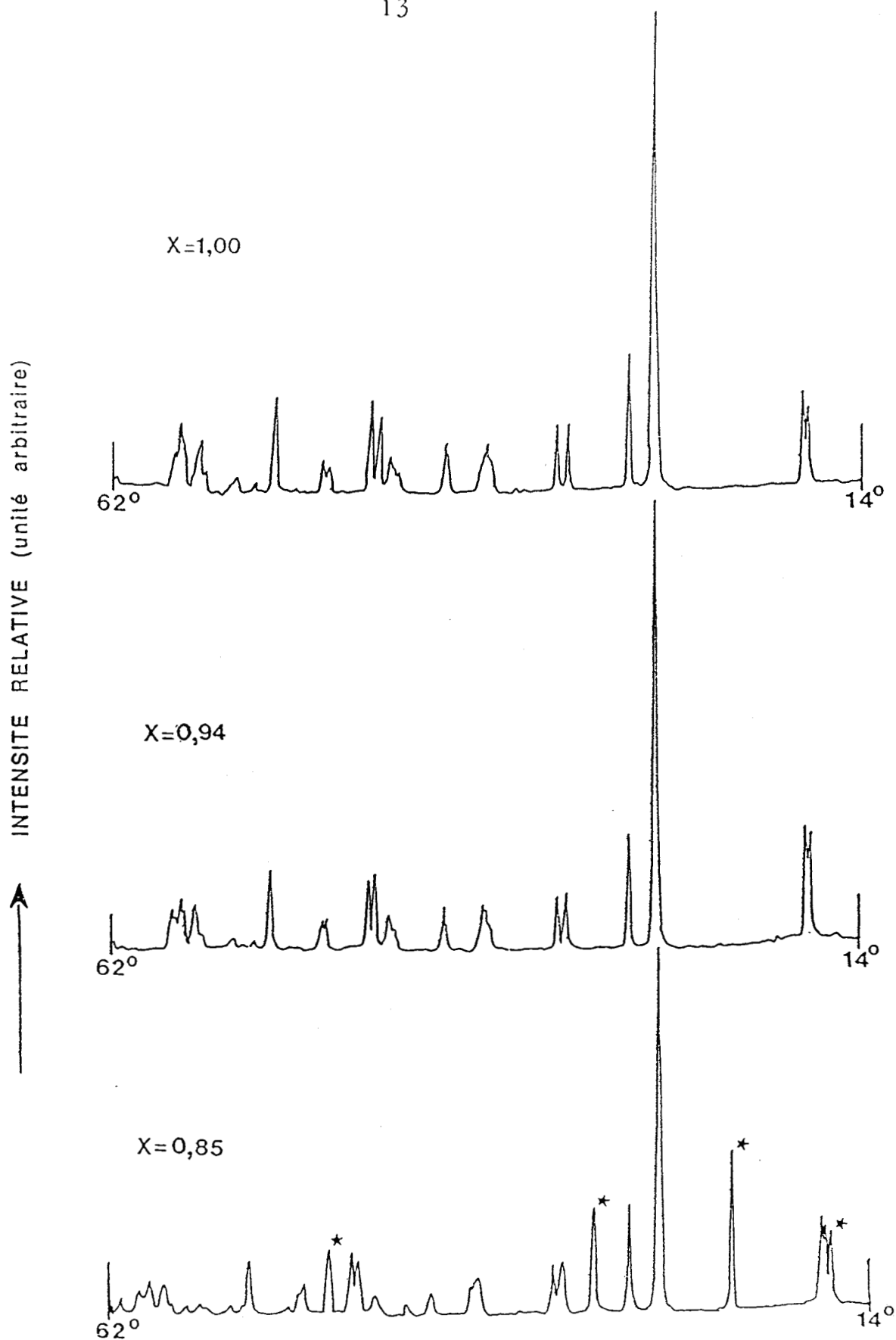


Figure 1a : Spectres de diffraction X des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$

pour $x = 1$, $x = 0,94$, $x = 0,85$.

*: raies de la phase tétragonale.

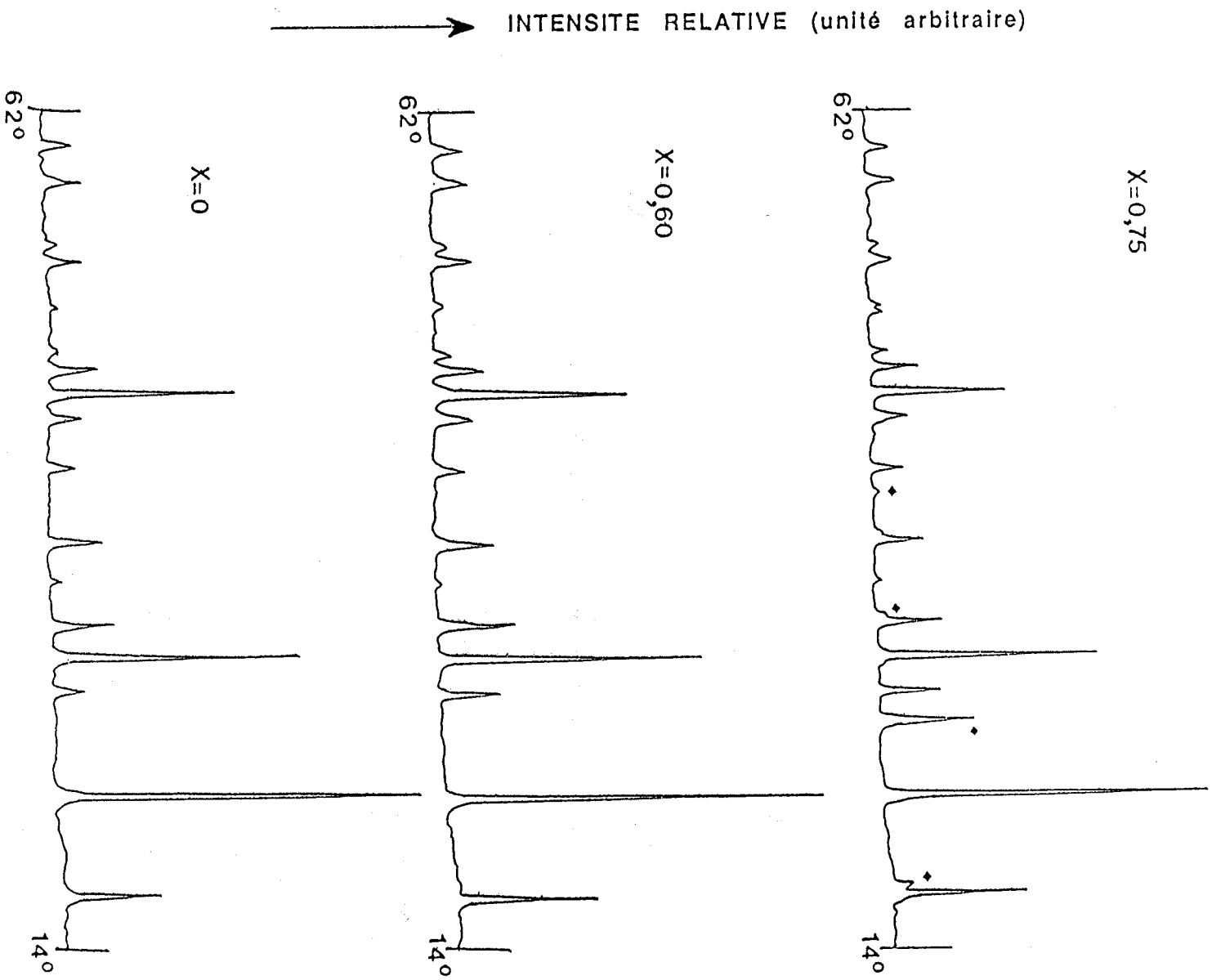


Figure 1b : Spectres de diffraction X des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$

pour $x = 0,75$ $x = 0,60$, $x = 0$

◆ : raies de la phase monoclinique

De plus l'évolution en fonction de la température du diffractogramme des composés de ce domaine permet d'observer la coexistence de deux phases : zircon-fergusonite puis zircon-scheelite (à partir de la température $t > 256^{\circ}\text{C}$). L'exemple du composé $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{VO}_4$ est montré en figure 1c. Pour permettre une comparaison avec le comportement d'un oxyde mixte, le spectre du composé $\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_4$ est reporté sur la même figure.

Les paramètres et les volumes de mailles des oxydes correspondant aux deux premiers domaines de concentrations sont reportés dans les figures 2, 3, 4 et 5. Les figures 2 et 3 montrent que pour les composés de phase tétragonale les paramètres de maille suivent une relation linéaire en fonction de x et y vérifiant ainsi la loi de Végard. De plus pour ces domaines de concentration le rapport c/a reste pratiquement constant (tableau 4).

TABLEAU 4 : Variation des rapports c/a des oxydes mixtes

$\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$.

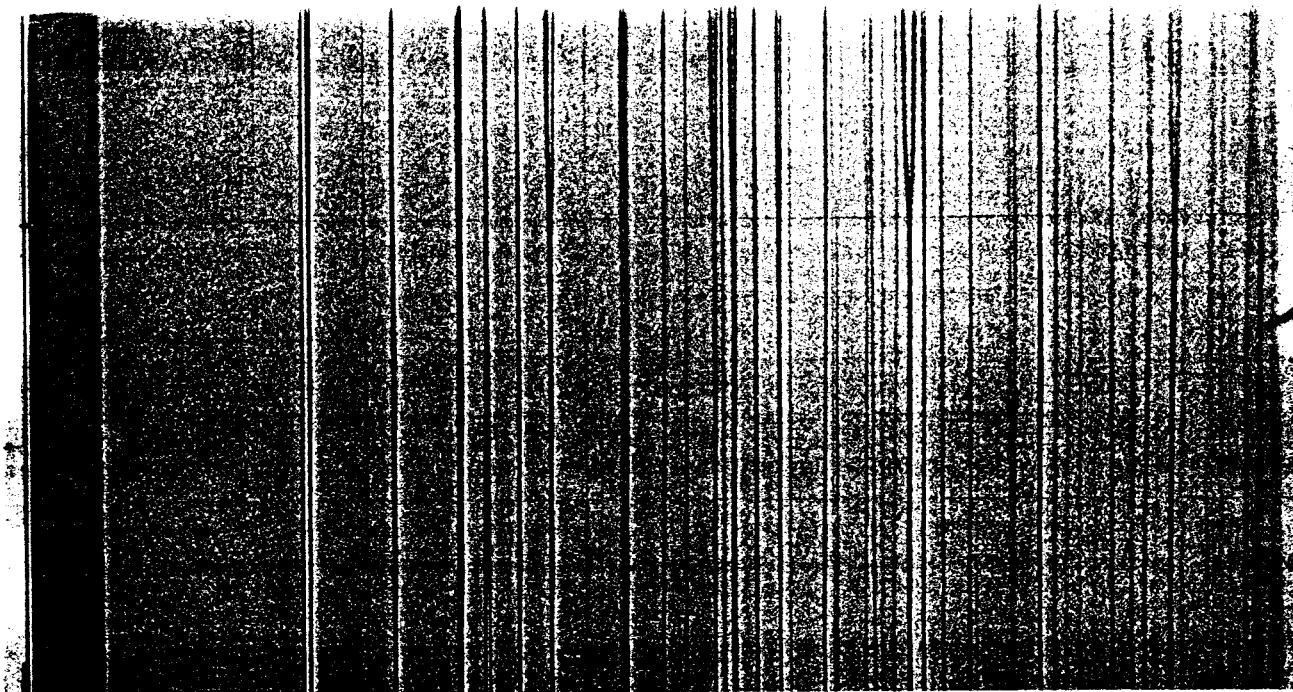
x	c/a	y	c/a
0	0.880	0	0.880
0.05	0.880	0.05	0.880
0.10	0.880	0.10	0.880
0.15	0.880	0.15	0.880
0.20	0.881	0.20	0.881
0.25	0.881	0.25	0.880
0.30	0.881	0.30	0.881
0.35	0.881	0.35	0.881
0.40	0.881	0.40	0.881
0.45	0.882	0.45	0.882
0.50	0.882	0.50	0.882
0.55	0.882	0.55	0.882
0.60	0.883	0.60	0.882
		0.64	0.883

Support : grille en platine.

Cycle de chauffe : durée : 40 heures.

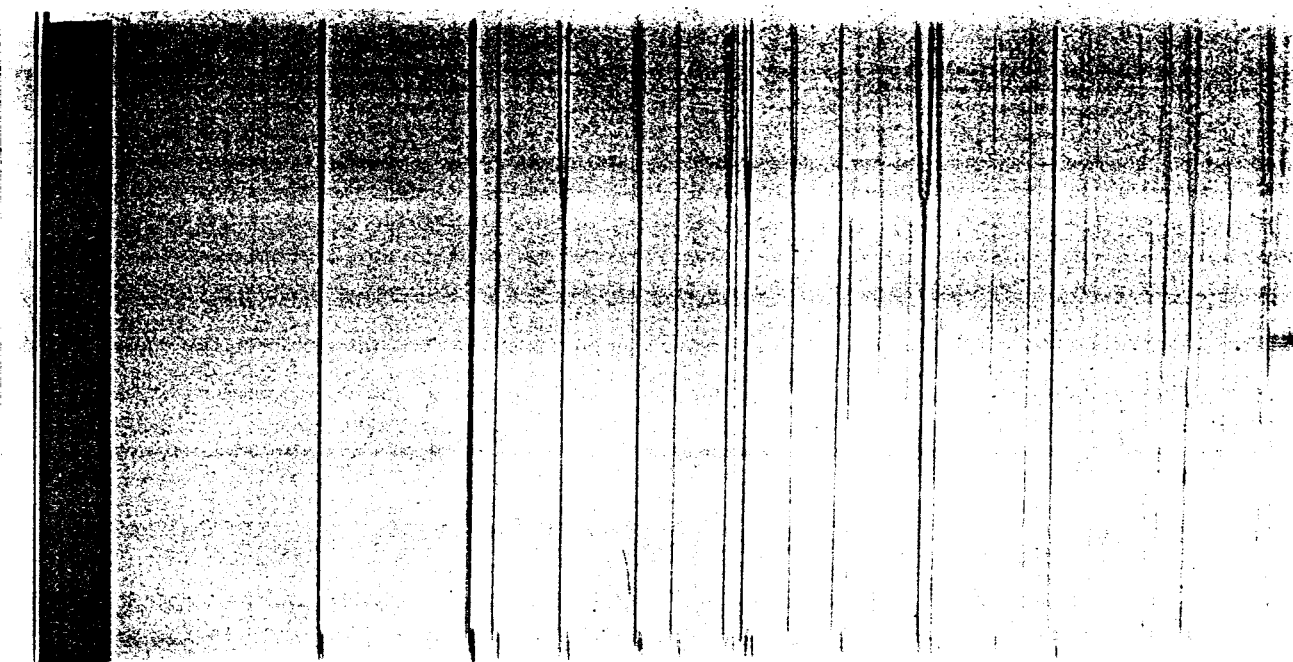
vitesse : 2 mm/h.

$x=0,87$



Domaine de température : $52^\circ < t < 632^\circ$

$x=0,95$



Domaine de température : $35^\circ < t < 805^\circ$

Figure 1c : Spectres de diffraction de rayons X à haute température des composés $\text{Bi}_{0,87}\text{Eu}_{0,13}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_4$

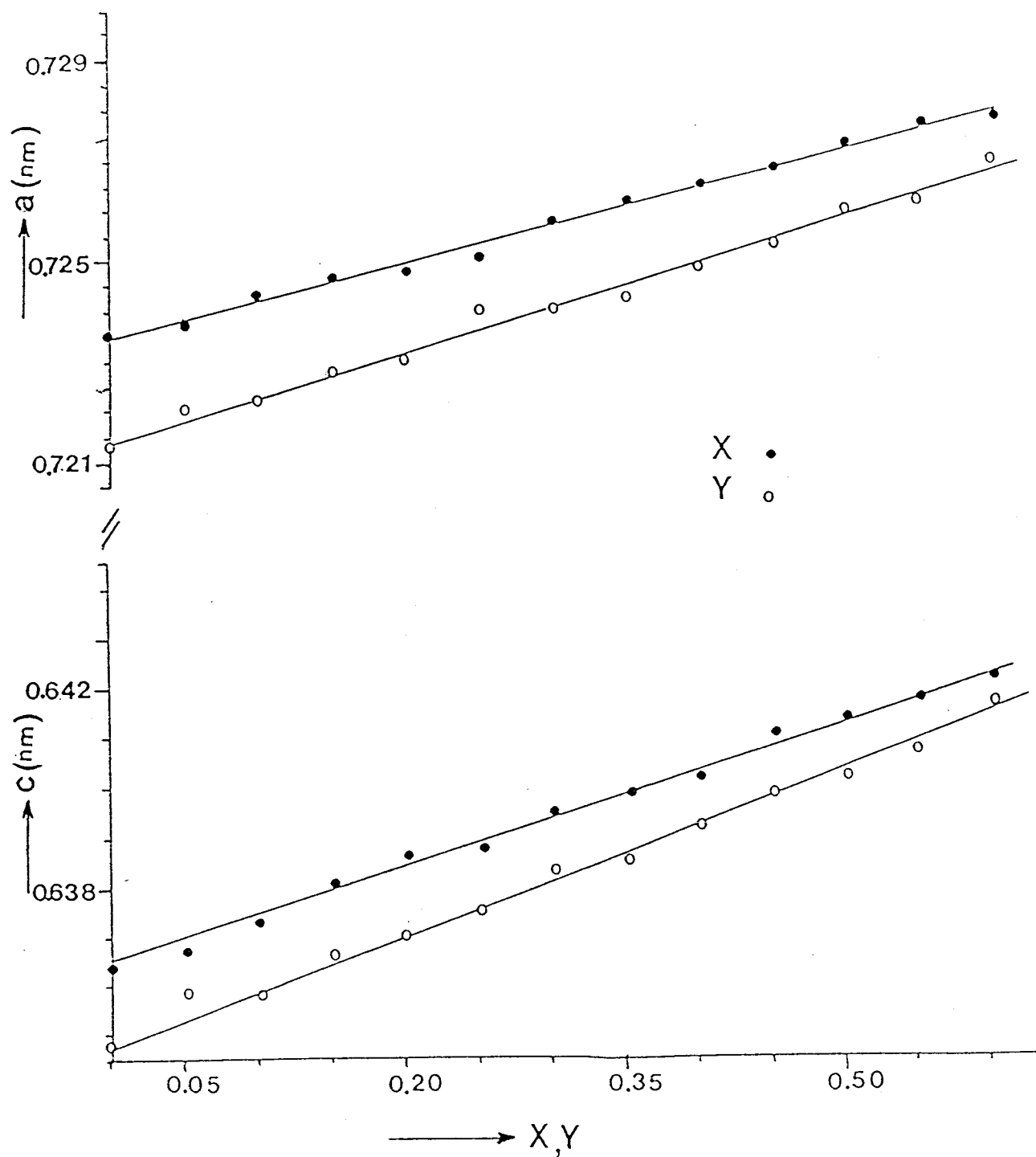


Figure 2 : Evolution des paramètres de maille avec la concentration en Bi :

$\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure tétragonale.

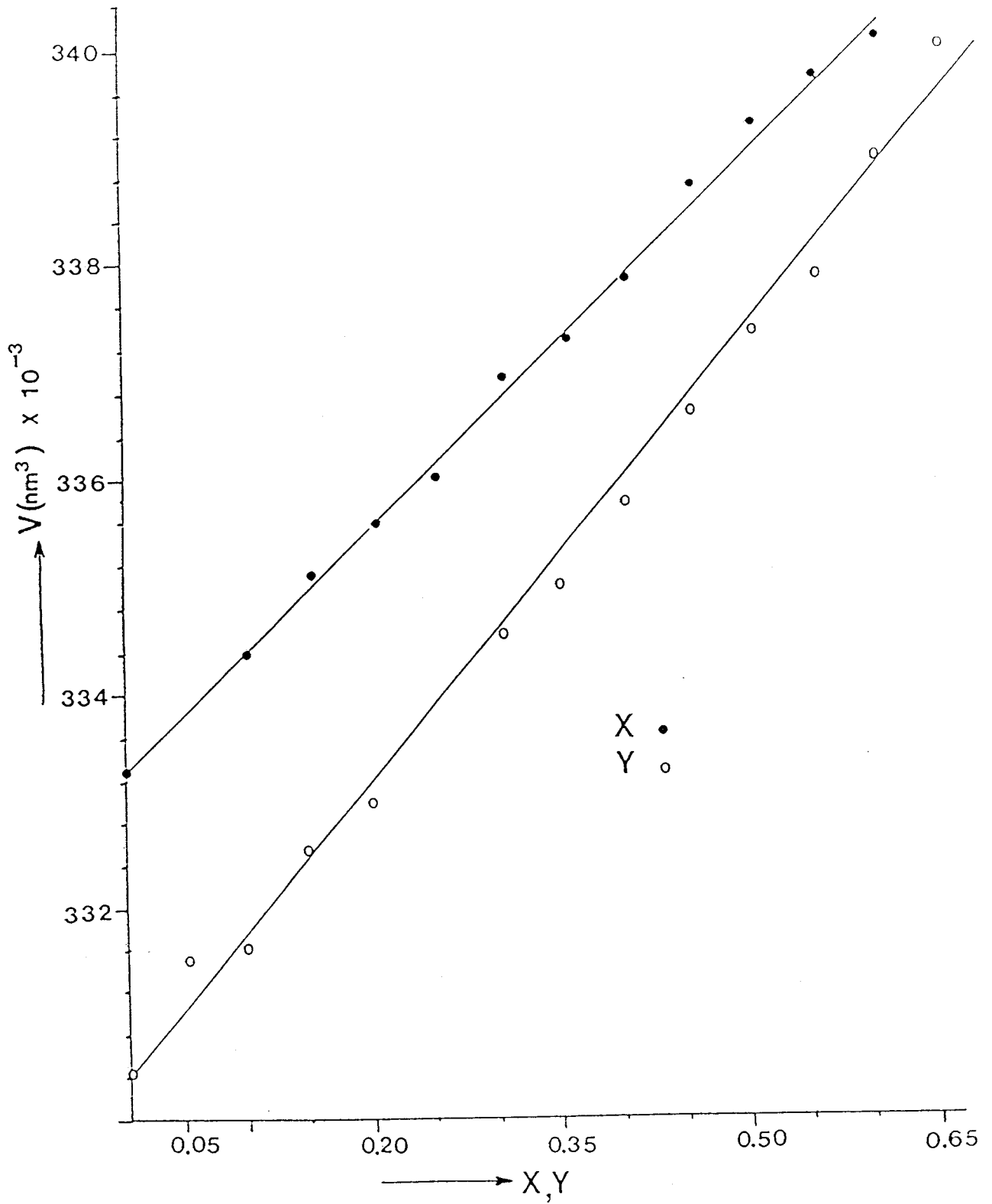


Figure 3 : Evolution des volumes de maille avec la concentration en Bi :

$\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure tétragonale.

Sur la figure 4 les mêmes représentations pour les phases monocliniques présentent une déviation notable par rapport à la relation linéaire : cette déviation observée est à relier en première approche au faible nombre de points expérimentaux dans ce domaine étroit de concentration.

Une comparaison des domaines montre que la structure tétragonale accepte une substitution plus grande en cations Ln^{3+} par Bi^{3+} que la structure monoclinique, le domaine en concentration dans cette dernière structure étant plus petit que 10 mol. % en ions Ln^{3+} dans la matrice hôte BiVO_4 . Par conséquent, la phase zircon est majeure et la phase fergusonite est mineure dans les séries $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$.

Les composés identifiés sont de type AVO_4 . Dans l'hypothèse où le site A est occupé à la fois par les cations Bi^{3+} et Ln^{3+} un rayon "cristallin" noté R_A peut être défini par :

$$R_A = n R(\text{Bi}^{3+}) + (1 - n) R(\text{Ln}^{3+})$$

où $R(\text{Bi}^{3+})$ et $R(\text{Ln}^{3+})$ sont respectivement les rayons "cristallins" de Bi^{3+} et Ln^{3+} , en coordination huit ($R(\text{Bi}^{3+}) = 0,131 \text{ nm}$, $R(\text{Eu}^{3+}) = 0,1206 \text{ nm}$, $R(\text{Gd}^{3+}) = 0,1193 \text{ nm}$ (42)). Les volumes de maille des solutions solides sont reportés en fonction du cube du rayon R_A correspondant. La figure 5a représente les résultats obtenus avec les phases monocliniques ; une nette déviation par rapport à la relation linéaire est observée. Les évolutions des volumes des phases tétragonales sont reportées en fonction de R_A^3 sur la figure 6 et une relation linéaire est nettement mise en évidence. Les volumes donnés par Aldred (20) de différents orthovanadates de terres rares de structure type zircon sont également représentés en fonction de R_A^3 avec $R_A = R(\text{Ln}^{3+})$, $R(\text{Ln}^{3+})$ étant un rayon cristallin en coordination huit (42).

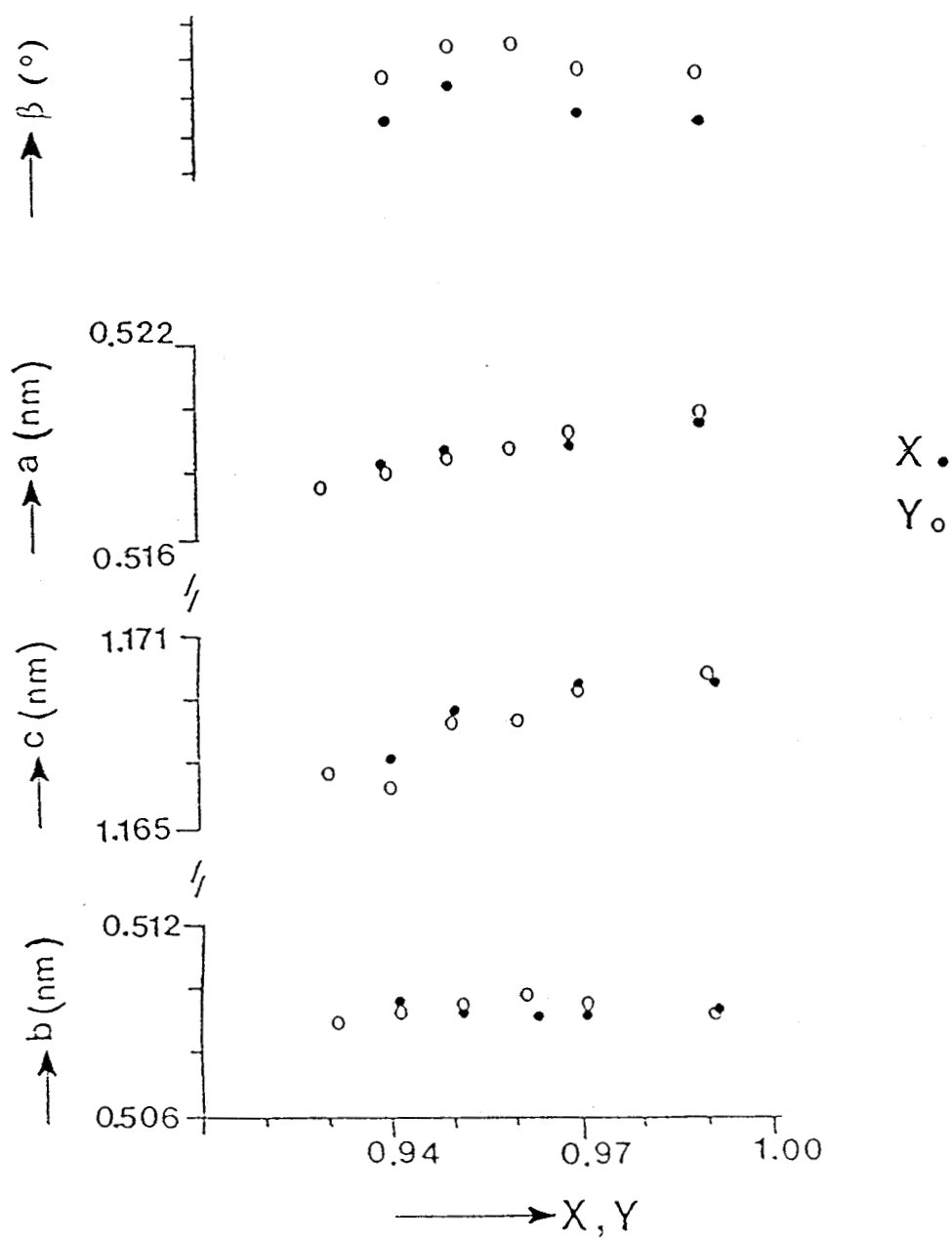


Figure 4 : Evolution des paramètres de maille avec la concentration en Bi : $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure monoclinique.

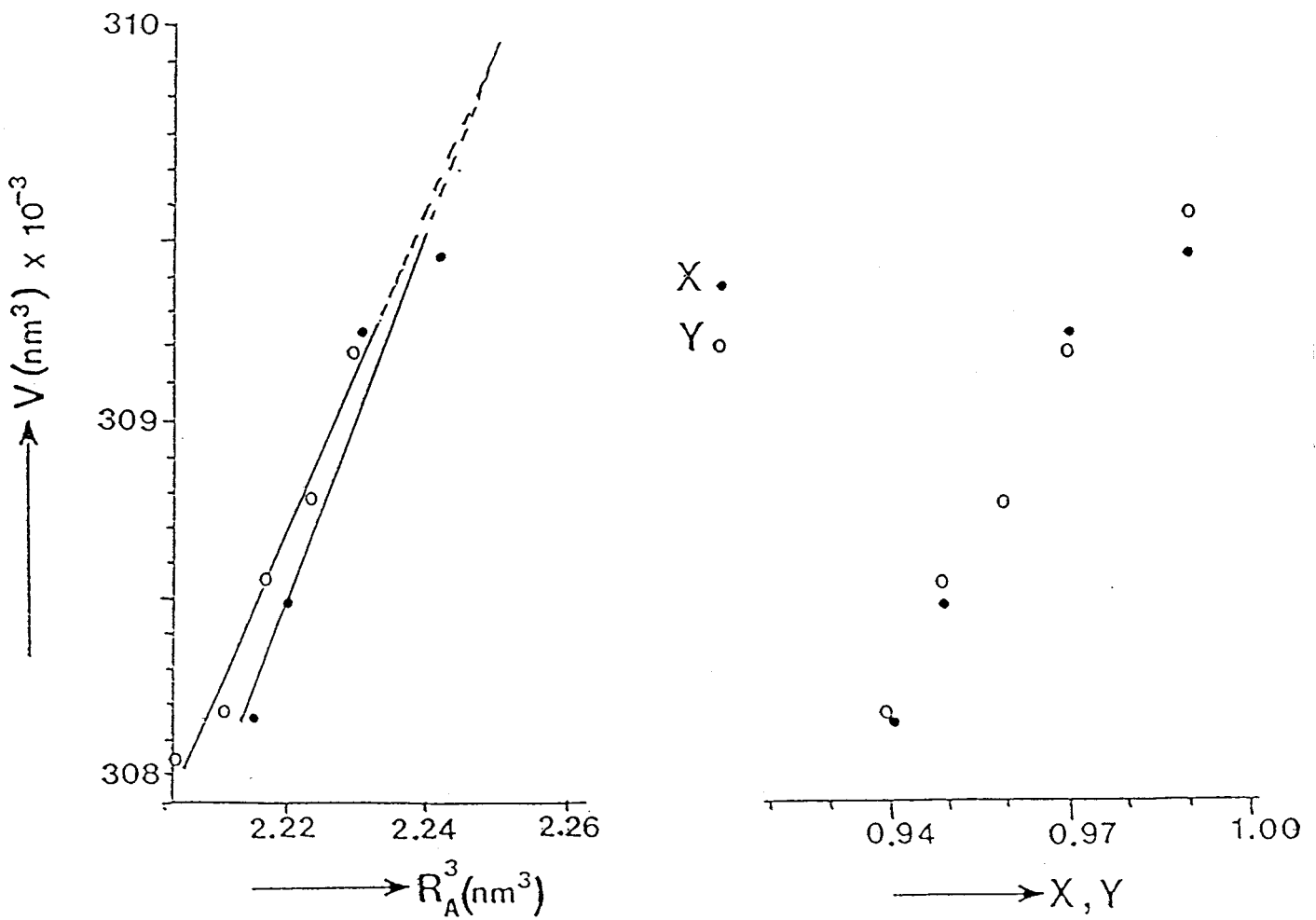


Figure 5 : Composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure monoclinique.

a : Evolution des volumes de maille en fonction de R_A^3 .

b : Evolution des volumes de maille avec la concentration en Bi.

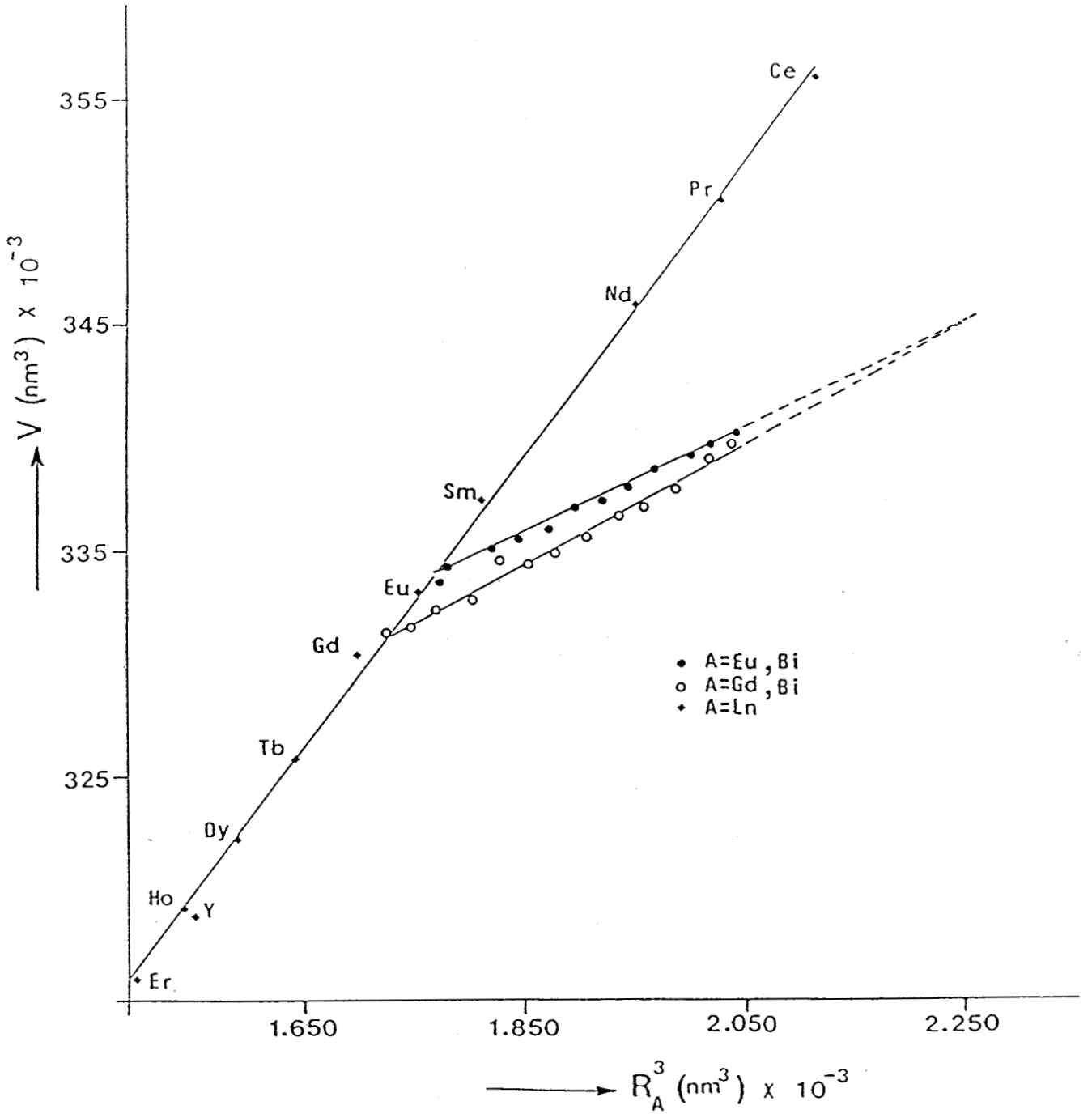


Figure 6 : Evolution des volumes de maille en fonction de R_A^3 :
 Composés tétragonaux $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$
 et des composés LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{T.R.}$).

IV – DISCUSSION

La discussion de cette partie du travail repose sur la comparaison des structures des types : zircon, scheelite et fergusonite. La structure type scheelite est fortement allongée le long de l'axe c et il y a un rétrécissement dans la base de la maille par rapport à la structure zircon (figure 7). La structure de la fergusonite dérive de celle de la scheelite par une faible distorsion (37).

Les cations V^{5+} sont coordonnés tétraédriquement aux oxygènes alors que les cations A le sont à huit oxygènes des tétraèdres VO_4 . Malgré la coordination huit du cation A dans les différentes structures, des distances nettement différentes existent entre les cations A et les oxygènes. Deux et quatre distances distinctes A-O existent respectivement en phase tétragonale et monoclinique (20). Les facteurs qui influencent la stabilité structurale de composés de type AXO_4 sont plus récemment discutés dans la littérature en particulier par Aldred (14). Le rôle joué par les facteurs physiques (température, pression) est examiné dans divers travaux (12-15), et il semble que le facteur chimique tel que la substitution du cation A et/ou X soit aussi à considérer. Ces considérations nous conduisent à préciser les différences électroniques entre les ions Bi^{3+} et Ln^{3+} et les conséquences structurales qui en découlent.

L'ion de terre rare possède une sous couche complète $5s^2 5p^6$ qui protège de l'action des ions du réseau hôte les électrons de la configuration $4f^n$. Il est remarquable de constater que la série des vanadates $LnVO_4$ (sauf $LaVO_4$) forme un groupe de composés de structure isomorphe. Par ailleurs, l'ion Bi^{3+} possède une couche externe constituée par la paire d'électrons $6s^2$ et l'orbitale sp correspondante

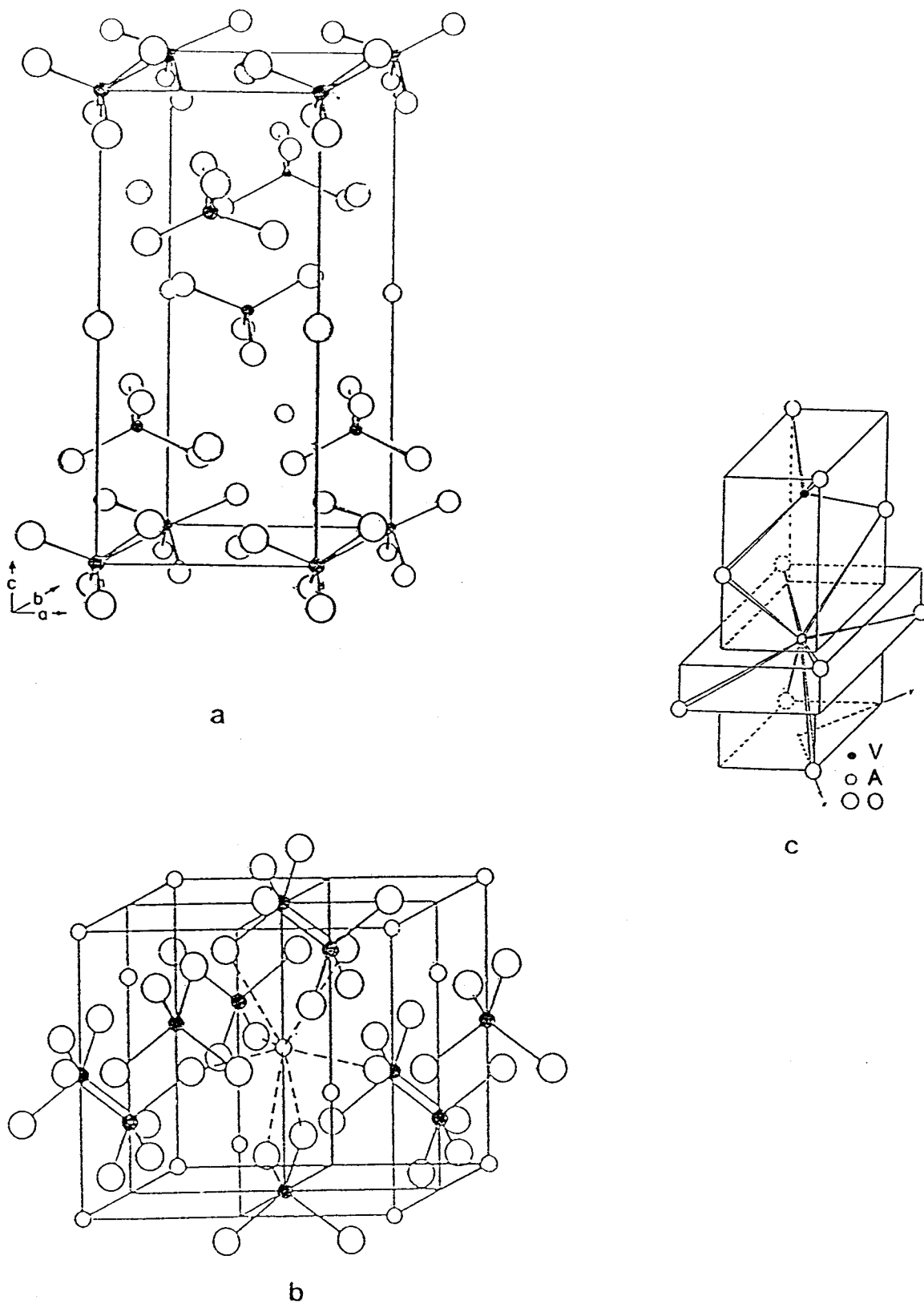


Figure 7 : a : structure type scheelite - b : structure type zircon
 - c : site de symétrie D_{2d} .

est fortement influencée par les anions environnants (40). Plusieurs auteurs (42, 49) notent que le comportement de la paire solitaire $6s^2$ de cet ion semble jouer un rôle dans les volumes de maille des composés en particulier de type $BiXO_4$ ($X = P, Ta$) et Bi_2MoO_6 (49).

Sleight et Jones (49) étudient l'évolution du volume de la maille de $BiTaO_4$ avec la température. La transition de phase révélée : triclinique-monoclinique, s'accompagne d'une diminution de volume qui correspond selon les auteurs au passage du caractère dominant de la paire $6s^2$ au caractère gêné. Par ailleurs l'étude des composés isotypiques où les rayons cristallins de La^{3+} et Bi^{3+} sont très proches ($R(La^{3+}) = 0,13 \text{ nm}$; $R(Bi^{3+}) = 0,131 \text{ nm}$), La_2MoO_6 (de volume $V = 0,2673 \text{ nm}^3$) et Bi_2MoO_6 ($V = 0,2685 \text{ nm}^3$) d'une part, $LaPO_4$ ($V = 0,3047 \text{ nm}^3$) et $BiPO_4$ ($V = 0,2930 \text{ nm}^3$) (42) d'autre part, montre l'influence du doublet solitaire sur le volume des mailles : de caractère dominant dans le premier cas et gêné dans le second (42). Dans le cas de la transformation de structure de $BiVO_4$, Sleight et ses collaborateurs suggèrent que la transition de phase monoclinique - tétragonale soit conduite par la paire $6s^2$ qui subit une distorsion dans la phase monoclinique. Ils proposent que les polyèdres Bi-O réguliers au dessus de la transition (paraélastique) deviennent significativement distordus au dessous de cette transition (ferroélastique) (40). Lors de cette transition il est remarqué une faible évolution du volume de maille qui passe de $0,3105 \text{ nm}^3$ en phase tétragonale à $0,3092 \text{ nm}^3$ en phase monoclinique (50). Il semble donc que le caractère de la paire $6s^2$ de dominant devienne gêné lors du passage de la structure scheelite à la structure fergusonite.

IV - 1 INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LES CARACTERISTIQUES DES MAILLES.

Dans nos composés de symétrie tétragonale les paramètres de maille changent linéairement avec la teneur en bismuth, aucun changement préférentiel n'est décelé dans les intensités des raies de diffraction de rayons X de la solution solide tétragonale, avec l'accroissement de la concentration du bismuth (comparaison des composés, tableau 1), les ions Bi^{3+} sont présumés être substitués dans les sites des cations Ln^{3+} avec une distribution aléatoire dans la maille. De plus, les relations linéaires observées entre les volumes de maille et R_A^3 sont à considérer en fonction des hypothèses de Shannon et Prewitt (51) qui supposent que pour qu'une telle linéarité existe, les composés doivent être isostructuraux et de coordinations et degrés d'oxydation fixés. La pente de la variation de V en fonction de R_A^3 est alors une conséquence des changements de la taille de l'ion dans le site A. De ce fait, cette variation linéaire implique que la coordination du cation n'a pas tendance à changer lorsque la substitution se produit.

Une comparaison globale entre les volumes dans les phases de types zircon et fergusonite, montre une baisse assez prononcée des volumes des mailles quand les composés $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ ont des valeurs de n qui induisent un changement du mode de cristallisation : tétragonal - monoclinique. L'hypothèse selon laquelle le caractère de la paire est alors gêné dans la structure type fergusonite peut être avancée. Cependant il est à noter que le volume semble plutôt croître avec la teneur en Bi dans les composés de symétrie monoclinique comme le montrent les résultats expérimentaux. Cette anomalie peut s'expliquer en tenant compte des contraintes internes du réseau hôte, liées à la propriété de ferroélasticité de BiVO_4 fergusonite, ainsi que du domaine étroit de concentration représentant un faible nombre de points expérimentaux. Des études antérieures montrent que le haut degré de "torsion" lors de la préparation

du cristal, peut être associé à une assez grande imprécision sur le volume de maille (tableau 5).

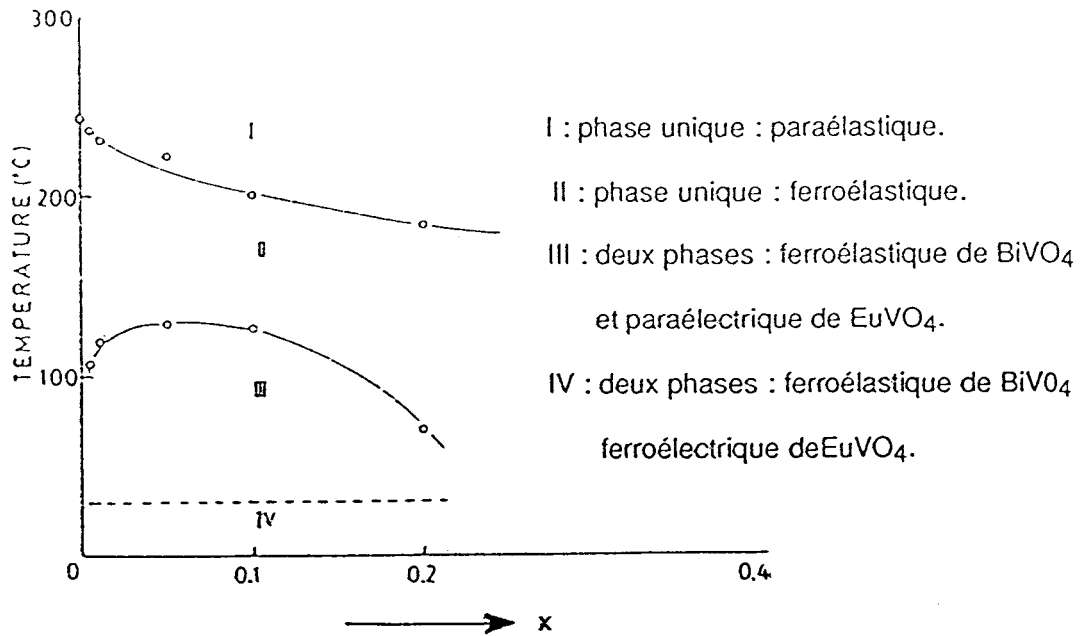
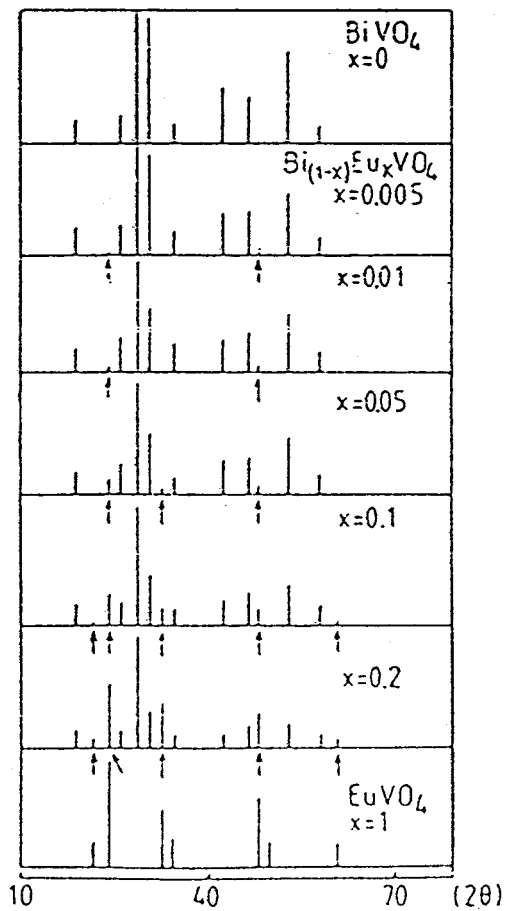
Dans le cas des solutions solides monocliniques ces mêmes contraintes liées à l'effet du doublet solitaire du cation Bi^{3+} peuvent être responsables des phénomènes relatés.

TABLEAU 5 - Paramètres de maille de BiVO_4 (structure de type fergusonite).

a nm	b nm	c nm	γ (°)	V nm^3	Références
0.5196(1)	0.5093(2)	1.1704(2)	90.38	0.309	(33)
0.5198	0.5094	1.1705	90.38	0.30991	(52)
0.51966	0.50921	1.1704	90.384	0.30969	(34)
0.51935	0.50898	1.16972	90.38	0.30919	(50)
0.520	0.509	1.114	90.63	0.29483	(53)
0.526(8)	0.509(2)	1.171(1)	90.40	0.31029	(*)
0.5195	0.5092	1.17016	90.38	0.306034	(36)
0.5186	0.5084	1.169	90.39	0.30820	(32)

* Ce travail.

Dans les oxydes de type $\text{BiVO}_4:\text{Eu}$ Kim et ses collaborateurs montrent par ailleurs la sensibilité des domaines structuraux à la température (figure 8a) en étudiant les évolutions de la constante diélectrique dans ces composés (41). D'autre part, l'influence des substitutions cationiques vis à vis des propriétés ferroélastiques de BiVO_4 est analysée (54) et il est noté que la disparition de ces propriétés à température ambiante est fonction du taux de substitution du cation dans le système $\text{BiVO}_4 - \text{CaWO}_4$ (54a).

FIGURE 8a : Diagramme de phases de $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$.FIGURE 8b : Raies de diffraction de $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$.

L'augmentation du volume dans nos composés est causée par un faible taux de substitution de Bi par la terre rare qui semble suffire à rendre les polyèdres Bi-O plus réguliers faisant ainsi tendre le volume du réseau hôte vers un volume plus grand : la T.R. semble stabiliser le réseau de BiVO_4 en une structure moins distordue.

Il est à noter la non concordance de nos résultats avec ceux de Kim (41) lors de la substitution de Bi par la T.R. dans le réseau de BiVO_4 (figure 8b). Ce désaccord peut être expliqué d'une part par le protocole différent d'obtention des oxydes mixtes $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ (selon Kim, les échantillons sont préparés à différents temps de calcination et températures tandis que nos composés sont obtenus par trempe à partir d'une seule température) et d'autre part par les propriétés intrinsèques du matériau synthétisé. En effet le passage par différentes températures lors de la préparation par Kim des composés $\text{BiVO}_4:\text{Eu}$ ainsi que la pression appliquée sur les échantillons lors de la dernière étape de calcination peuvent favoriser l'une des propriétés physiques par rapport à l'autre comme le montre le diagramme de phase donné par cet auteur (figure 8a). En se reportant au diagramme, la trempe de nos composés (de la température de 800°C à la température ambiante) semble permettre l'obtention de composés situés dans le domaine II dans lequel est présente la phase unique ferroélastique (fergusonite).

Les droites caractéristiques des phases tétragonales convergent vers un même volume noté V_c (phénomène également observé pour les phases monocliniques). Une telle convergence est reportée auparavant par Watanabe lors de l'étude des composés $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{WO}_6$, quoique la coordination du cation $A = \text{Bi}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ avec les oxygènes soit de six (figure 9) (55).

Dans nos composés le volume V_c obtenu par extrapolation ne correspond pas au volume expérimental d'un composé de chaque série $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$. Cependant dans la phase

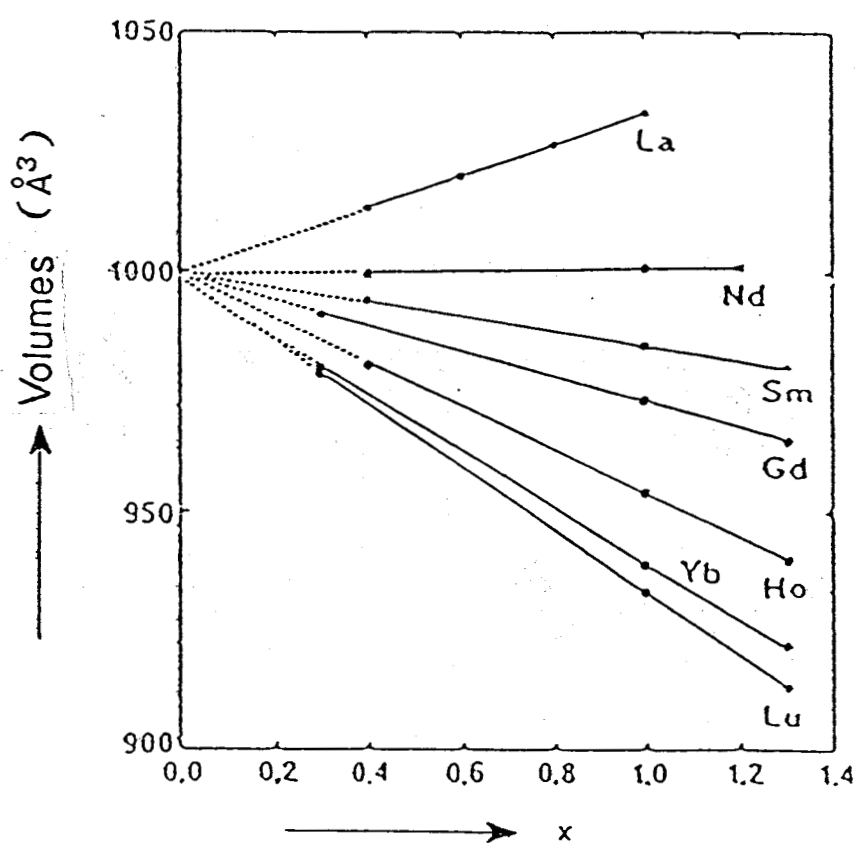


FIGURE 9 : Evolution des volumes de mailles avec la concentration x de $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{WO}_6$ (45).

tétragonale (type zircon), le cube du rayon cristallin en coordination huit correspondant à l'extrapolation en V_c approche pratiquement la valeur de $R(\text{Bi}^{3+})^3$ donnée par Shannon (42). L'extrapolation des valeurs en V_c peut ainsi représenter les valeurs des frontières de la phase unique (monoclinique ou tétragonale) dans les composés $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ (figures 5a et 6). Ceci suggère que V_c de la phase tétragonale soit le volume hypothétique de BiVO_4 avec une structure type zircon métastable. Un composé de type zircon métastable de BiVO_4 a été préparé (56). Les paramètres de maille obtenus ($a = 7,299$, $c = 6,4573$) correspondent à un volume très proche de V_c .

De la même façon, la valeur V_c de la phase monoclinique (type fergusonite) tend vers la valeur du volume d'une structure type scheelite de la phase paraélastique de BiVO_4 , c'est à dire sans contrainte interne.

On remarque par ailleurs que la valeur limite de la concentration Bi^{3+} , pour la série contenant le gadolinium ($y = 0,64$) est plus grande que celle de la série contenant l'euporium ($x = 0,60$). Un tel résultat peut être expliqué simplement à partir des rayons cristallins en coordination huit des cations de terres rares ($R(\text{Gd}^{3+}) = 0,1193$ nm, $R(\text{Eu}^{3+}) = 0,1206$ nm), $R(\text{Gd}^{3+})$ étant plus petit que $R(\text{Eu}^{3+})$. La matrice GdVO_4 semble ainsi mieux convenir que celle de EuVO_4 pour une éventuelle variation spatiale mettant en jeu le caractère du doublet solitaire $6s^2$ de l'ion Bi^{3+} .

IV - 2 ORIGINE DU CHANGEMENT STRUCTURAL.

Le changement structural qui conduit de la structure zircon à la structure fergusonite peut être lié d'une part aux propriétés intrinsèques des différentes matrices hôtes évoquées précédemment et d'autre part à deux processus.

Le premier implique le doublet solitaire $6s^2$ qui interagit avec les tétraèdres VO_4 . En effet, dans la structure de type zircon ou scheelite, le cation A est localisé le long d'un axe qui coïncide avec l'axe S_4 de l'anion VO_4^{3-} , plaçant les cations A et V^{5+} dans un site de symétrie idéale D_{2d} (figure 7c). Si le doublet solitaire $6s^2$ est sur un

sommet du polyèdre formé par le cation et les anions O^{2-} (AO_8), la configuration ainsi constituée peut créer une répulsion additionnelle des groupements VO_4 . Ce processus est également invoqué pour expliquer la différence entre les paramètres de maille des composés isomorphes Bi_2MoO_6 et Ln_2MoO_6 (57), où l'axe c est plus grand pour le molybdate de bismuth, la répulsion additionnelle étant alors supposée s'exercer le long de l'axe c. Dans nos composés, la distribution vraisemblablement aléatoire des cations A et le rapport c/a constant pour les composés tétragonaux impliquent la non existence d'un axe privilégié pour la répulsion des tétraèdres VO_4 .

En notant que les interactions entre les ions de T.R. sont de type interactions d'échange tandis que celles entre les ions Bi^{3+} sont de type multipolaires électriques (58), le second processus fait intervenir les interactions entre les ions Bi^{3+} , d'une part, et les interactions entre l'ion Bi^{3+} et les anions O^{2-} d'autre part. Dans nos composés lorsque les interactions entre les ions Bi^{3+} proches voisins deviennent non négligeables et prédominant, les oxydes de type fergusonite apparaissent. Par exemple, la phase monoclinique apparaît à la fois avec la phase tétragonale pour des concentrations x pour lesquelles parmi trois cations A, sensiblement deux sont des ions Bi^{3+} , chaque cation A étant entouré de quatre cations proches voisins dans la structure idéale de type zircon.

Les deux processus prennent effet simultanément dans la maille du réseau cristallin et impliquent : une instabilité des groupements VO_4 qui donne naissance graduellement à des orientations non équivalentes dans le réseau et comme conséquence des changements des distances cation-oxygènes, les groupements VO_4 restant toutefois tétraédriques.

V – CONCLUSION

L'étude de nouveaux oxydes appartenant aux séries $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) montre l'existence de deux solutions solides pour chaque série, avec des structures de type zircon et fergusonite, isomorphes respectivement à LnVO_4 et BiVO_4 , et de deux domaines diphasiques.

La transformation de structure : tétragonale – monoclinique peut être expliquée par une instabilité des groupements VO_4 résultant du voisinage du doublet solitaire des cations Bi^{3+} et des fortes interactions qui en résultent, d'une part entre ces cations, et d'autre part entre ces ions et les oxygènes du réseau hôte créant des orientations différentes des groupements VO_4 .

L'existence des domaines est reliée aux propriétés physiques des matériaux et au degré du caractère de la paire $6s^2$ de l'ion Bi^{3+} qui influence le rayon R_A . La conséquence en est le volume critique V_C de part et d'autre des domaines des phases uniques. Pour les composés tétragonaux $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$, le volume V_C semble correspondre au volume de BiVO_4 de structure type zircon métastable. Pour les composés de phase monoclinique V_C correspond probablement au volume d'un réseau de BiVO_4 sans contrainte, de structure type scheelite.

Dans le domaine monoclinique correspondant à la substitution de Bi par la T.R. les propriétés physiques du matériau BiVO_4 ainsi que le mode de préparation des composés semblent être responsables des différences entre nos résultats et ceux de Kim. Ceci montre la sensibilité à la composition chimique et à la température des domaines para-ferro élastiques et électriques dans ce type de matériau.

Chapitre II: ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES
 $B i_n L n_{1-n} V O_4$ ($L n = E u^{3+}, G d^{3+}$)
PAR SPECTROSCOPIE DE REFLECTANCE DIFFUSE

I - INTRODUCTION

L'étude cristallographique des séries $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ conduit à émettre une hypothèse relative à l'influence des propriétés du cation A, en particulier celles de Bi^{3+} sur les caractéristiques structurales de ces composés. Pour suivre les éventuels changements électroniques consécutifs aux substitutions il faut recourir à des méthodes sensibles ; l'étude par spectroscopie de réflectance diffuse des séries $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ est choisie. Les propriétés optiques intéressantes des cations Bi^{3+} , Eu^{3+} et Gd^{3+} nous ayant incité à mener cette étude. Pour montrer la liaison entre les phénomènes électroniques et la symétrie et pour interpréter correctement les phénomènes optiques liés d'une part aux transitions électroniques internes au groupement VO_4^{3-} et d'autre part aux transitions électroniques des configurations de type $4f^n$ (Eu^{3+} , Gd^{3+}) et $6s^2$ (Bi^{3+}) il est intéressant d'analyser l'essentiel des données bibliographiques.

Ion complexe VO_4^{3-}

Les ions complexes de la forme XO_4 , possèdent à la fois des transitions électroniques permises correspondant aux transferts d'électrons du ligand vers le métal et des transitions électroniques internes d-d mettant en jeu les orbitales d du métal. Ces dernières peuvent être permises ou interdites par les règles de sélections. Ces transitions forment des bandes larges (59,60).

Ions de T.R.

Ce sont les électrons de la sous couche 4f qui confèrent aux ions de T.R. des propriétés optiques spécifiques. Ces ions sont alors appelés éléments de

"transition interne". Leurs spectres optiques s'étendent dans le domaine spectral du proche U.V., visible au proche I.R., et sont caractérisés par de fines raies ou pour certains éléments de la série par des bandes et ceci pour l'ion libre en solution aqueuse ou introduit dans un solide.

Dans le cas de l'ion libre, les niveaux énergétiques sont donnés par l'approximation de Russel-Sanders. L'ion libre est caractérisé par une symétrie sphérique et chaque niveau de nombre quantique J est $(2J+1)$ fois dégénéré.

Pour les ions de T.R. seuls les électrons 4f interviennent dans les spectres optiques. Les spectres des ions libres de T.R. trivalents ont été étudiés par Dieke et Crosswhite (61,62) et les niveaux d'énergie correspondant sont reproduits dans la figure 10. En particulier pour les ions Eu^{3+} et Gd^{3+} étudiés dans ce travail, on constate que :

dans le cas de Eu^{3+} :

- le niveau fondamental est le niveau 7F_0 ,
- l'écart énergétique entre 7F_0 et le premier niveau 5D_0 est de $17\,000\text{ cm}^{-1}$,
- au dessus du niveau 5D_3 se trouve un groupe serré de niveaux : 5D_4 et les multiplets 5G et 5L .

dans le cas de Gd^{3+} ,

- le niveau fondamental est le niveau ${}^8S_{7/2}$
- l'écart énergétique entre ${}^8S_{7/2}$ et le niveau excité 6I_J est de $32\,000\text{ cm}^{-1}$.

Ces constatations montrent que les transitions de Eu^{3+} se situent dans le visible et celles de Gd^{3+} dans le proche U.V. La gamme spectrale étudiée dans ce chapitre et l'utilisation (chapitre III) d'une source excitatrice de la luminescence de Eu^{3+} située dans le visible, conduisent à une étude plus développée de l'ion Eu^{3+} .

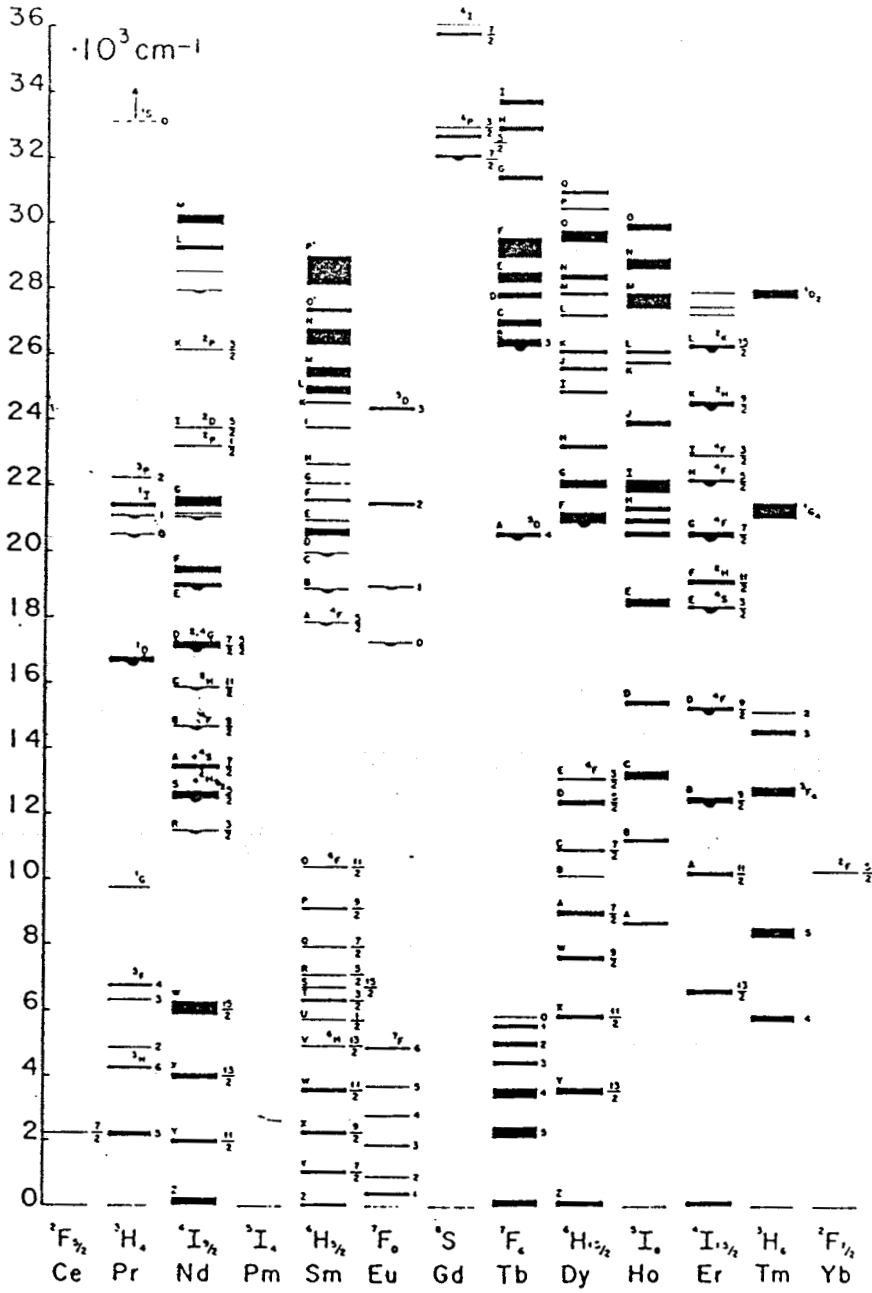


Figure 10 · Niveaux d'énergie observés des ions de T.R. trivalents
(d'après Dieke et Crosswhite (61)).

Dans les spectres des ions libres, deux types de transitions sont essentiellement observées :

- les transitions dipolaires électriques (D.E.) soumises aux règles de sélection : $\Delta J = \pm 2, \pm 4, \pm 6, \dots$ ($J = 0 \longleftrightarrow J = 0$ exclue)
- les transitions dipolaires magnétiques (D.M.) soumises aux règles de sélection : $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = 0 \longleftrightarrow J = 0$ exclue).

Lorsque l'ion de T.R. est dans le cristal, il est soumis de la part des ions qui l'entourent à un champ électrique interne appelé *champ cristallin*. Ce champ produit une décomposition des niveaux énergétiques des ions comparable à celle que donne un champ électrique extérieur (effet Stark), sur les niveaux des atomes. La configuration 4f des ions de T.R., blindée par la couche saturée $5s^2 5p^6$ est soumise à un champ cristallin *faible*. Les raies et bandes des spectres optiques des T.R. sont alors interprétées par la théorie du champ cristallin qui utilise simultanément la méthode des perturbations et la méthode de la théorie des groupes de Bethe (63), de laquelle la symétrie cristalline autour de l'ion considéré peut se déduire.

Le tableau 6 représente les termes de l'hamiltonien H dans l'hypothèse d'un champ cristallin faible avec les notations suivantes des hamiltoniens :

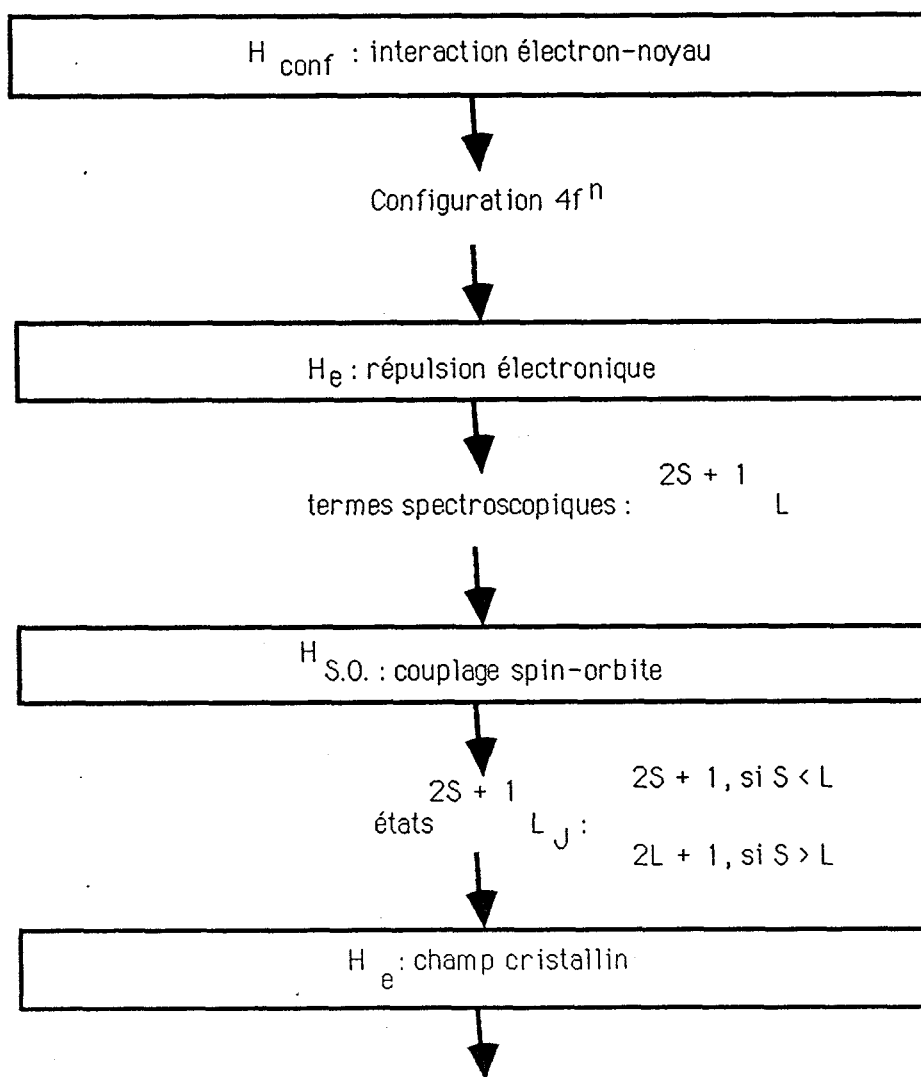
- H_{conf} est l'énergie de configuration correspondant à l'interaction électron-noyau d'un ion de T.R. trivalent
- H_e est l'interaction électrostatique correspondant à la répulsion inter-électrique
- H_{so} est le couplage spin-orbite
- H_c est le champ cristallin.

TABLEAU 6 :

Ordre décroissant des perturbations dans l'hamiltonien :

$$H = H_{\text{conf}} + H_e + H_{\text{so}} + H_c$$

(hypothèse du champ cristallin faible).



($2S + 1$) composantes Stark si n pair.

($J + 1/2$) composantes Stark si n impair.

Les ordres de grandeur des hamiltoniens intervenant dans la théorie des perturbations appliquée à la configuration $4f^6$ de l'euporium sont reportés dans la figure 11.

En ce qui concerne les règles de sélection, les transitions observées pour les ions de T.R. sont en général de nature D.E.. Cependant à l'intérieur d'une configuration ces transitions sont interdites par la règle de Laporte pour l'ion libre, mais elles deviennent autorisées dans le cas des ions de T.R., par la présence de la partie impaire du champ cristallin et des vibrations impaires du réseau (64-66). Celles-ci ont pour effet de mélanger les fonctions d'onde des niveaux de la configuration fondamentale $4f^n$ avec celles des niveaux des configurations de parité opposée. Les transitions intraconfigurationnelles $4f-4f$, de caractère D.E. sont de ce fait appelées "transitions forcées" de dipôle électrique (67).

Les transitions observées sont à relier :

- aux règles de sélection précédemment citées,
- au groupe de symétrie ponctuel dans lequel se trouve l'ion. Pour chaque groupe de symétrie, le degré de dégénérescence pour les différents J peut être trouvé (ce degré dépendant de la symétrie ponctuelle du site de l'ion) et les représentations irréductibles (R.I.) associées. A partir de ces R.I., il est possible de connaître les transitions D.M et D.E permises et interdites (68). Le nombre de raies observées dans chaque transition permet ainsi de déterminer la symétrie ponctuelle et inversement.

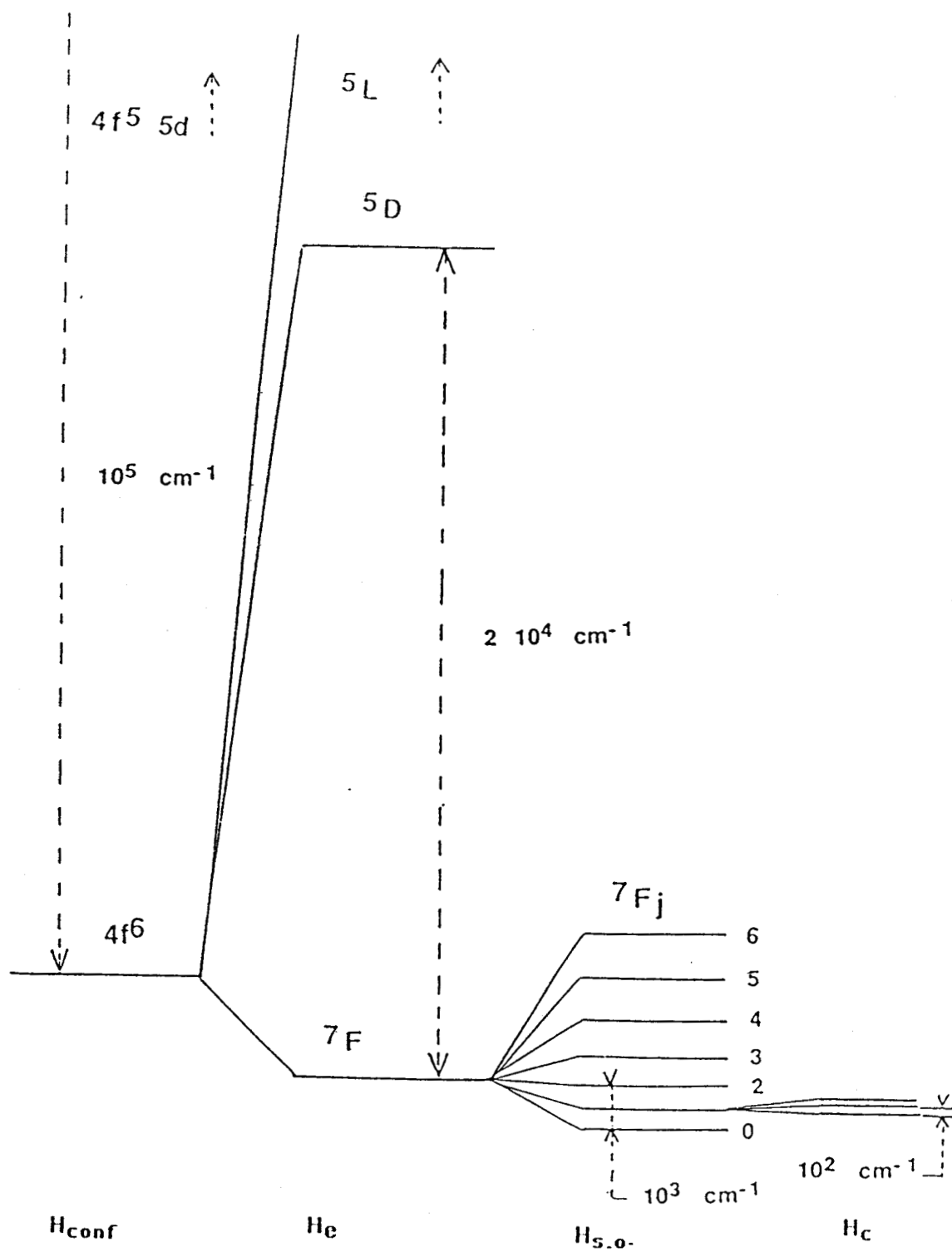


FIGURE 11 : Ordre de grandeur des principaux Hamiltoniens.
(configuration $4f^6$ de Eu^{3+}).

L'application de la théorie du champ cristallin au site de symétrie ponctuelle idéale D_{2d} , occupé par l'ion Eu^{3+} , dans les vanadates de structure de type zircon donne les résultats résumés dans le tableau 7 pour les niveaux les plus bas. Ce tableau indique que la raie ${}^5D_0 - {}^7F_0$ est interdite. Les résultats concernant l'ion Gd^{3+} ne sont pas reportés, puisque la gamme spectrale d'étude ne permet pas l'observation des raies des transitions $4f - 4f$ de cet ion.

Les écarts d'énergie ΔE en cm^{-1} correspondant aux transitions entre les niveaux 7F et 5D de l'euporium trivalent Eu^{3+} sont reportés dans le tableau 8. Le calcul de ΔE est obtenu à partir des niveaux Stark donnés par Dieke et Crosswhite (61) ou Ofelt (69).

En résumé, la théorie du champ cristallin permet de déterminer la symétrie locale du site occupé par l'ion de T.R. dans le réseau cristallin. En conséquence les ions lanthanidiques sont des *sondes ponctuelles structurales* (64). Cependant cette propriété de sonde est utilisée le plus souvent dans l'étude des spectres d'émission plutôt que des spectres d'absorption.

Ion Bi^{3+}

L'ion trivalent Bi^{3+} ($6s^2$) appartient aux ions de configuration ns^2 . Il est isoélectronique à l'ion Tl^+ , qui du point de vue théorique est largement étudié. Les halogénures alcalins activés par l'ion Tl^+ ont la propriété d'être des corps luminescents (ou phosphores) du type $\text{KCl} : \text{Tl}$. L'ion Tl^+ , en position substitutionnelle dans un site de l'ion métallique, se trouve soumis à un champ cristallin. La première tentative pour expliquer les propriétés des cristaux dopés par Tl^+ est faite par Seitz (70); cette étude fournit un modèle simple des états électroniques de ces centres.

TABEAU 7 : Raies de l'euporium trivalent dans un site de symétrie ponctuelle D_{2d}
 correspondant aux transitions issues des niveaux
 ${}^7F_J \longleftrightarrow {}^5D_{J'}$ ($J = 0,1,2,3,4$; $J' = 0,1,2$).

transitions issues des niveaux Stark	nombre maximal de raies (levée totale de dégénérescence)	nombre de raies prévues par la théorie des groupes
${}^5D_0-{}^7F_0$	1	interdite
${}^5D_0-{}^7F_1$	3	2
${}^5D_0-{}^7F_2$	5	2
${}^5D_0-{}^7F_3$	7	4
${}^5D_1-{}^7F_0$	3	2
${}^5D_1-{}^7F_1$	9	3
${}^5D_1-{}^7F_2$	15	7
${}^5D_1-{}^7F_3$	21	8
${}^5D_1-{}^7F_4$	27	12
${}^5D_2-{}^7F_0$	5	2
${}^5D_2-{}^7F_1$	15	7
${}^5D_2-{}^7F_2$	25	11
${}^5D_2-{}^7F_3$	35	16
${}^5D_2-{}^7F_4$	45	20

TABLEAU 8 : Niveaux de l'ion Eu^{3+} (62, 69)

$\Delta E \text{ cm}^{-1}$	$\lambda(\text{nm})$	$7F_0$	$7F_1$	$7F_2$	$7F_3$	$7F_4$	$7F_5$	$7F_6$
12 336	8106							$5D_0$
13 392	7467						$5D_0$	
14 064	7110							$5D_1$
14 376	6956					$5D_0$		
15 120	6644						$5D_1$	
15 396	6495				$5D_0$			
16 104	6210					$5D_1$		
16 248	6155			$5D_0$				
16 584	6030							$5D_2$
16 896	5919		$5D_0$					
17 124	5840				$5D_1$			
17 256	5795	$5D_0$						
17 640	5669						$5D_2$	
17 976	5563			$5D_1$				
18 624	5370					$5D_2$		
18 624	5370		$5D_1$					
18 984	5628	$5D_1$						
19 488	5131							$5D_3$
19 644	5090				$5D_2$			
20 400	4902							$5D_4$
20 496	4879			$5D_2$				
20 544	4868						$5D_3$	
21 144	4730		$5D_2$					
21 188	4720							$5D_5$
21 450	4662						$5D_4$	
21 504	4650	$5D_2$						
21 528	4645					$5D_3$		
21 667	4615							$5D_6$
22 244	4496						$5D_5$	
22 440	4456					$5D_4$		
22 548	4435				$5D_3$			
22 723	4401						$5D_6$	
23 228	4305					$5D_5$		
23 400	4274			$5D_3$				
23 460	4262				$5D_4$			
23 707	4218					$5D_6$		
24 048	4158		$5D_3$					
24 248	4124				$5D_5$			
24 312	4113			$5D_4$				
24 408	4097	$5D_3$						
24 727	4044				$5D_6$			
24 960	4006		$5D_4$					
25 100	3984			$5D_5$				
25 320	3949	$5D_4$						
25 579	3909			$5D_6$				
25 748	3884		$5D_5$					
26 108	3830			$5D_6$				
26 217	3814							
26 587	3761	$5D_6$						

Dans le cas de l'ion thallium libre la configuration électronique est dans l'état fondamental $6s^2$ et $6s6p$ dans les premiers états excités. A la configuration électronique $6s^2$ correspond l'état singulet 1S_0 et à la configuration $6s6p$ un triplet 3P_0 , 3P_1 et 3P_2 et un singulet 1P_1 (71). La dégénérescence de l'état triplet est levée par le couplage spin-orbite comme le montre la figure 12. La transition $J = 0 \leftrightarrow J = 0$ étant interdite, les principales bandes d'absorption de l'ion thallium sont les suivantes dans l'ordre d'énergies croissantes (71) :

Bande A	:	transition $^1S_0 - ^3P_1$
Bande B	:	transition $^1S_0 - ^3P_2$
Bande C	:	transition $^1S_0 - ^1P_1$

Dans le réseau des phosphores activés par une faible concentration des centres (ns^2) appelés *activateurs*, il est induit généralement des bandes d'absorption supplémentaires notées A, B, C et D, dans le spectre fondamental du cristal hôte (71) et elles sont attribuées à des transitions électroniques dans les états excités de l'activateur.

Par analogie avec les études sur les ions de configuration ns^2 , les résultats généraux obtenus sont supposés rester valables pour l'ion trivalent Bi^{3+} ($6s^2$). L'état fondamental de l'ion libre Bi^{3+} est l'état 1S_0 . Les configurations $6s-6p$ des états excités sont 1P et 3P . Les transitions $^1S_0 - ^1P_1$ et $^1S_0 - ^3P_1$ sont seules permises, les états 3P_2 et 3P_0 étant métastables (71-73). Ces transitions forment les bandes C et A, respectivement dans l'ordre des énergies décroissantes, dans le modèle de Seitz.

L'état singulet 1S_0 a une symétrie sphérique et ne peut subir de distorsion dans le cristal, tandis qu'une *distorsion Jahn-Teller* (J. T.) est possible dans l'état triplet excité. La décomposition par effet Jahn-Teller des états excités des ions métalliques ns^2 est largement étudiée, principalement dans la bande A. Ce phénomène induit des complications dans l'interprétation des spectres d'absorption et d'émission des ions ns^2 (74-76).

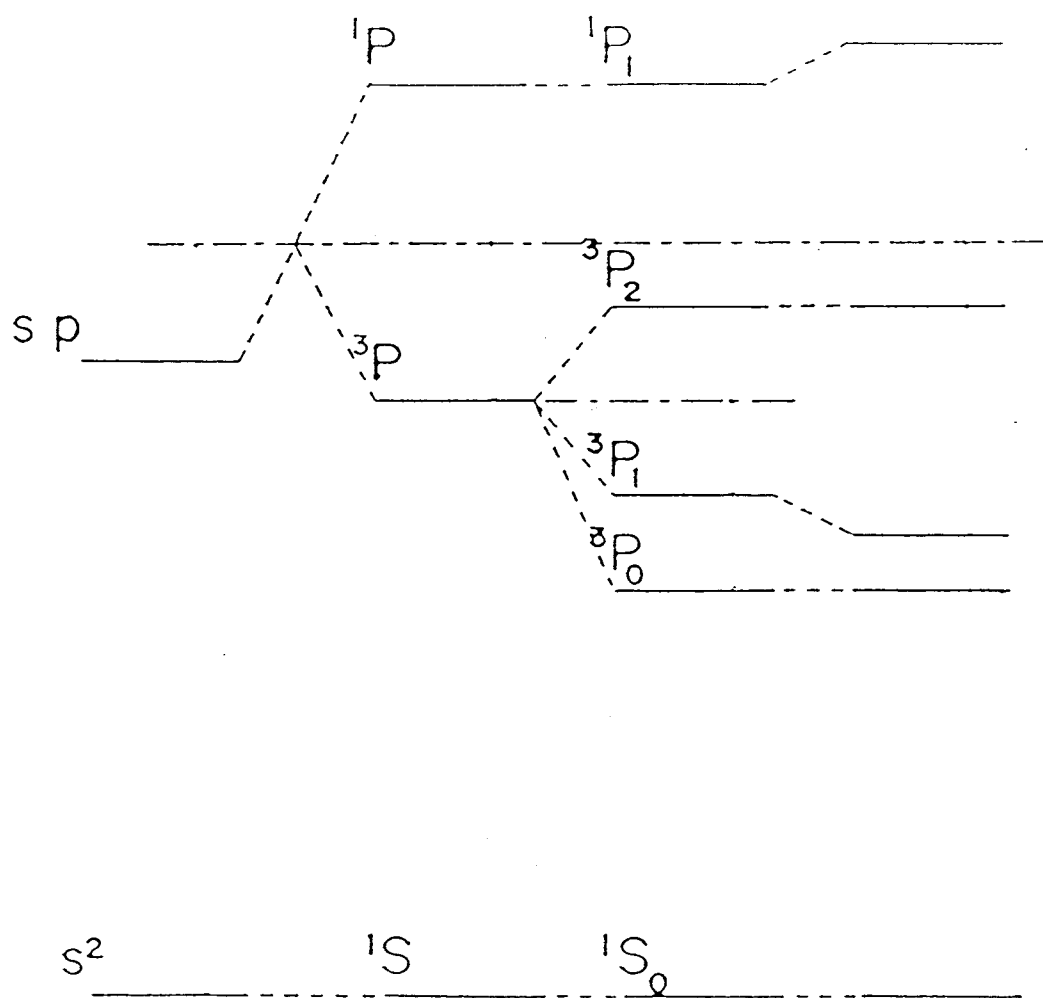


Figure 12 : Diagramme schématique d'énergie de la configuration d'électrons $s p$.

Il est nécessaire de rappeler l'énoncé du théorème de Jahn-Teller (77) qui se résume de la façon suivante (71) : une molécule polyatomique peut avoir une configuration d'équilibre stable alors que son état électronique est dégénéré, or la stabilité et la dégénérescence ne sont pas possibles en même temps sauf si la molécule est linéaire; il se produit donc une distorsion appelée *distorsion J. T.*, telle que la dégénérescence est levée. Des distorsions se produisent aussi dans les cristaux.

Dans la théorie générale (71), l'apparition de la distorsion J. T. correspond à des termes linéaires dans l'expression de l'énergie E en fonction de la distorsion (déplacement de l'atome considéré). Le développement de l'hamiltonien H du système formé par les électrons et les noyaux en vibration autour de la position d'équilibre correspondant à l'hamiltonien H_0 permet un calcul de perturbation. Si on note E_0 un niveau d'énergie dégénéré de l'hamiltonien H_0 , ce calcul montre que le couplage entre l'état électronique et les positions des noyaux lève partiellement la dégénérescence donnant alors un ensemble de niveaux d'énergie de la forme $E = E_0 + \Delta E$ (ΔE est une valeur caractéristique donnée par le calcul de perturbation).

Deux cas d'effet J. T. peuvent être énoncés : celui dit *statique* et celui dit *dynamique*. Ces deux effets se distinguent par l'ordre de grandeur de l'abaissement des niveaux d'énergie ΔE en comparaison avec l'énergie des phonons (point zéro d'énergie) $1/2 \hbar \omega_r$, \hbar : constante de Planck, ω_r : terme de pulsation dans le développement classique de l'oscillateur harmonique.

- Si ΔE est supérieur au point zéro d'énergie des phonons, il existe réellement une déformation permanente correspondant à l'effet J. T. statique.

- Si par contre ΔE est de l'ordre de $1/2 \hbar \omega_r$, il n'y a pas de déformation permanente ; c'est l'effet J. T. dynamique qui est décrit comme le passage du système d'un état de déformation possible à un autre sous l'influence des vibrations du réseau. Cet effet se traduit par un rétablissement en apparence de la symétrie du cristal non déformé, mais aussi par une diminution du moment orbital du couplage spin orbite, des moments magnétiques..., "toutes choses qui simulent l'effet de covalence de la liaison" (71) comme l'a signalé Ham (78).

II – PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de réflectance diffuse des échantillons pulvérulents sont enregistrés grâce aux spectromètres PERKIN ELMER Lambda 5 ou CARY 17.

Ces deux appareils se distinguent par leurs gammes spectrales qui vont respectivement de 190 à 900 nm et de 200 à 2500 nm et par l'expansion d'échelle spectrale que permet le CARY 17. Les produits de référence utilisés sont distincts : BaSO₄ dans le cas de l'usage du spectromètre PERKIN ELMER Lambda 5 et MgO dans l'autre cas.

Dans tous les cas les spectres sont étudiés dans les conditions respectant celles décrites par Klier (79).

III – RESULTATS ET DISCUSSIONS

III – 1 DESCRIPTION DES SPECTRES D'ABSORPTION.

Le spectre de l'oxyde Bi₂O₃, présenté sur la figure 13 montre une bande autour de 250 nm attribuable aux transitions électroniques de l'état excité de l'ion Bi³⁺ lui-même (80), qui correspond à la bande C ou transition ¹S₀ – ¹P₁ selon Seitz.

La bande d'absorption non gaussienne aux environs de 300 à 500 nm peut être due aux processus de T.C. de Bi - O_I et Bi - O_{II}, l'oxyde Bi₂O₃ ayant une structure monoclinique avec différentes longueurs de liaison entre le bismuth et les oxygènes (81), correspondant à deux types de sites différents.

Le spectre de Eu₂O₃, (figure 13) présente des raies fines ainsi qu'une forte bande d'absorption autour de 230 - 280 nm. Ropp attribue la bande à l'absorption de l'ion Eu³⁺ non perturbé (82). Borchardt (83) et Blasse (84) quant à eux, attribuent cette bande à un processus de T.C. des composantes Eu - O. Cette attribution est aussi suggérée auparavant par Jorgensen pour des solutions aqueuses contenant l'ion Eu³⁺ (85). Les spectres de l'oxyde Gd₂O₃ (figure 13), des vanadates LnVO₄ (Ln = Eu ou Gd) (figure 14), de Bi_xEu_{1-x}VO₄ et de Bi_yGd_{1-y}VO₄ (figures 15 et 17 - 19) exhibent (en phase tétragonale ou monoclinique) cette bande au voisinage de cette région spectrale. Elle peut être alors attribuée à un processus de T.C. entre l'oxygène et Ln.

Un examen des spectres d'EuVO₄ et de GdVO₄ (figure 14) montre une seconde bande autour de 320 nm. Cette bande peut faire intervenir le groupement VO₄. Lories estime la bande d'absorption de l'anion VO₄³⁻ aux environs de 240 - 320 nm (86), tandis que Blasse localise dans YVO₄ la bande caractéristique de ce groupement autour de 320 nm (84) ; cette absorption de LnVO₄ est attribuée aux processus de T.C. des composantes V - O de la matrice (84).

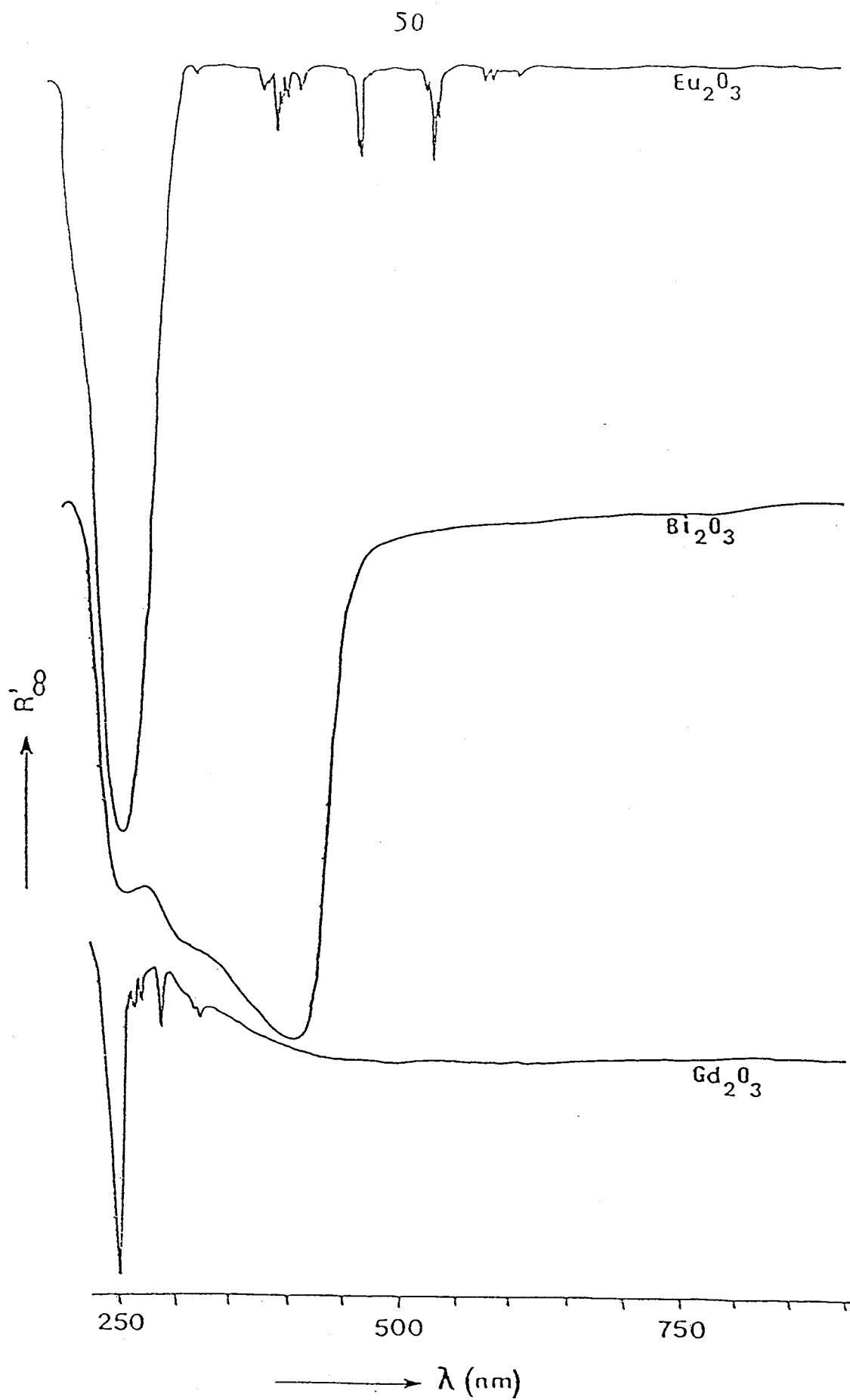


Figure 13 : Spectres de réflectance diffuse des oxydes : Eu_2O_3 , Bi_2O_3 et Gd_2O_3

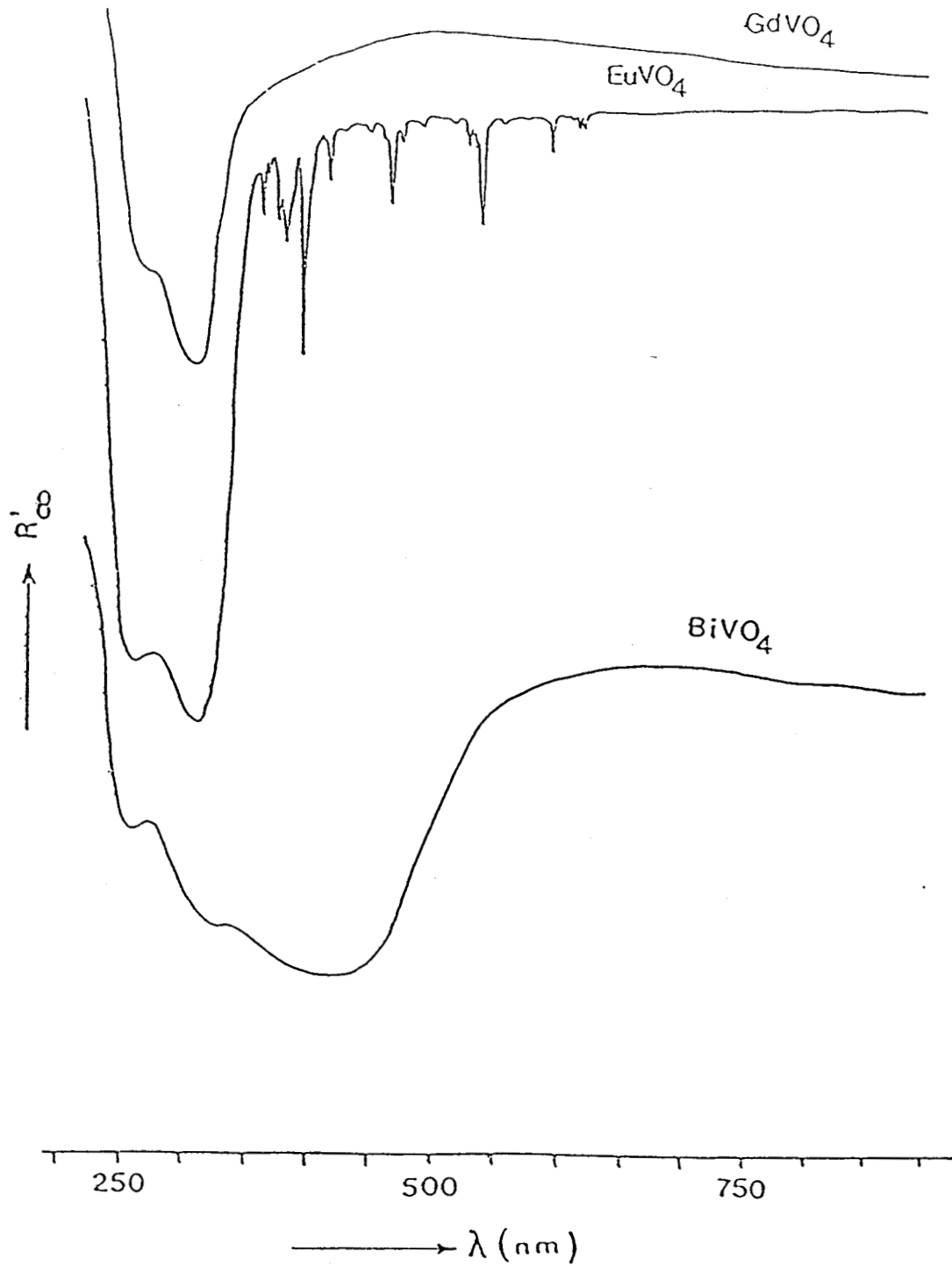


Figure 14 : Spectres de réflectance diffuse des matrices hôtes :
 EuVO_4 , GdVO_4 et BiVO_4

Dans le spectre de BiVO_4 , (figure 14), la bande d'absorption autour de 320 nm combinée avec une troisième bande qui s'étend jusqu'aux environs de 540 nm peut faire intervenir des processus de T.C. au sein d'un centre que l'on peut appeler *centre bismuth-vanadate*. L'attribution de cette dernière bande est discutée plus loin dans le texte.

En plus de ces bandes larges d'absorption, le spectre de EuVO_4 exhibe des raies fines (figure 14). L'attribution de ces raies est réalisée en comparant leurs longueurs d'onde caractéristiques et les valeurs calculables à partir des transitions entre les niveaux d'énergie des composantes Stark de l'ion Eu^{3+} (tableau 8). Un bon accord avec les travaux de Brecher (87) et Briffaut (88) qui étudient Eu^{3+} en site de symétrie D_{2d} dans YVO_4 est notable (tableau 9).

Les spectres des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ ($0 < x \leq 0,60$) (figures 15 et 16a, b, c) présentent également des raies fines.

La position en énergie de ces raies faiblement influençable par l'environnement cristallin (89) ne permet pas de discussion.

Par contre les attributions des différentes transitions dont un exemple est donné dans le tableau 10 permettent de noter pour les composés avec $x > 0,10$ la présence d'une transition interdite ${}^5D_0 - {}^7F_0$ dans le cas d'une symétrie de site D_{2d} .

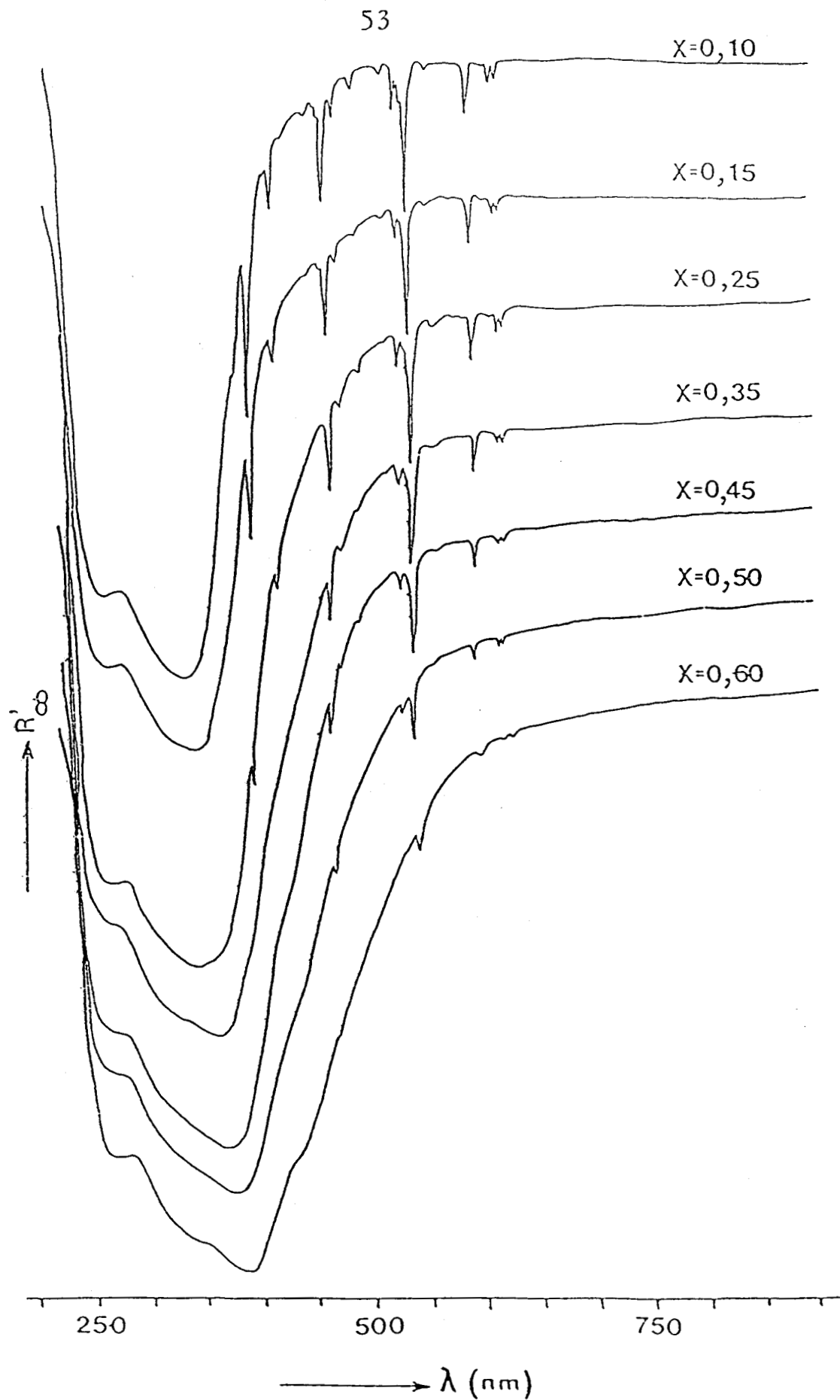


Figure 15 : Spectres de réflectance diffuse des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ de structure tétragonale

$7F_0-5D_2$

54

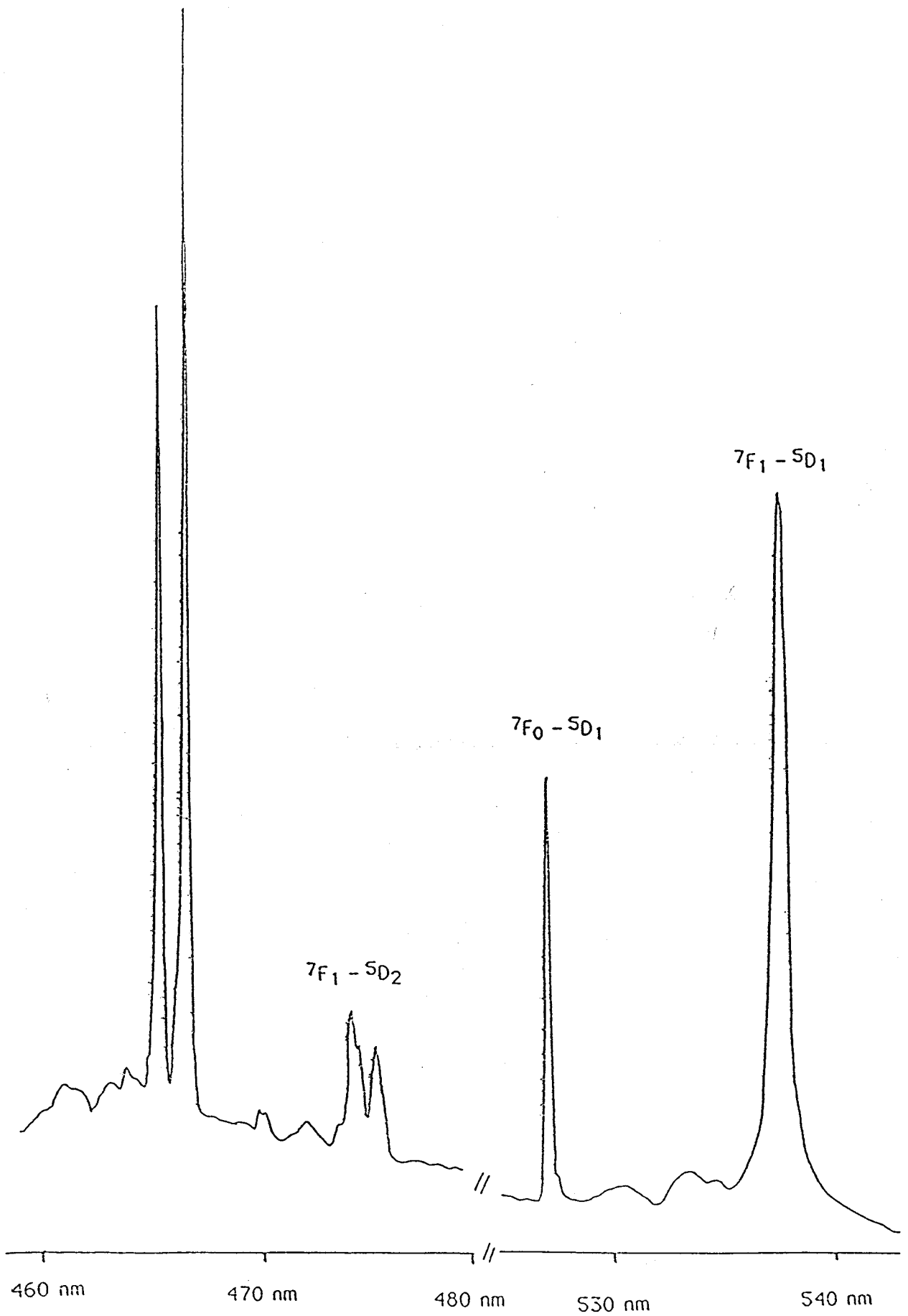


Figure 16a : Spectre de réflectance diffuse de $\text{Bi}_{0.10}\text{Eu}_{0.90}\text{VO}_4$
(gamme spectrale 460 - 540 nm)

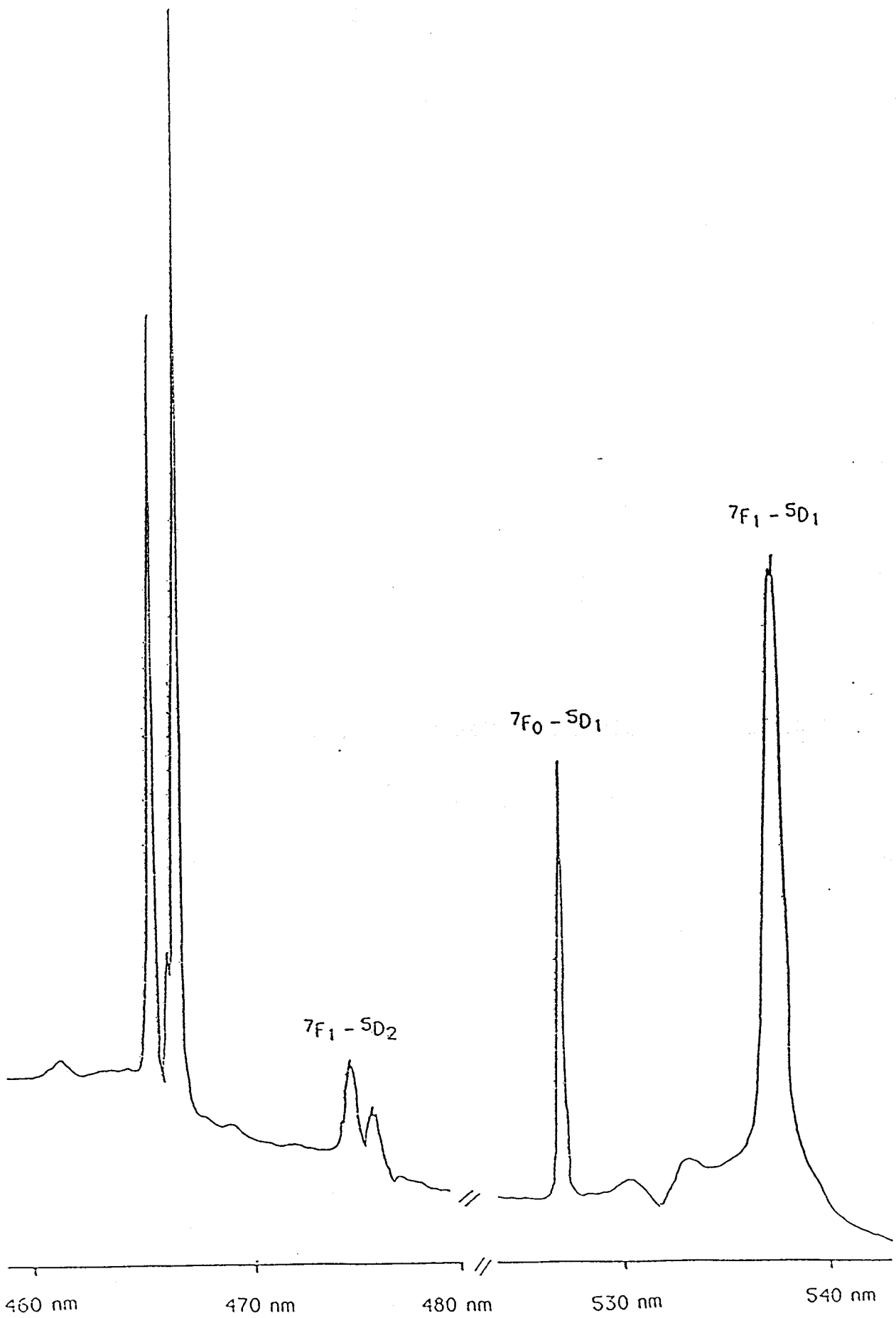


Figure 16b : Spectre de réflectance diffuse de $\text{Bi}_{0.35}\text{Eu}_{0.65}\text{VO}_4$
(gamme spectrale 460 - 540 nm)

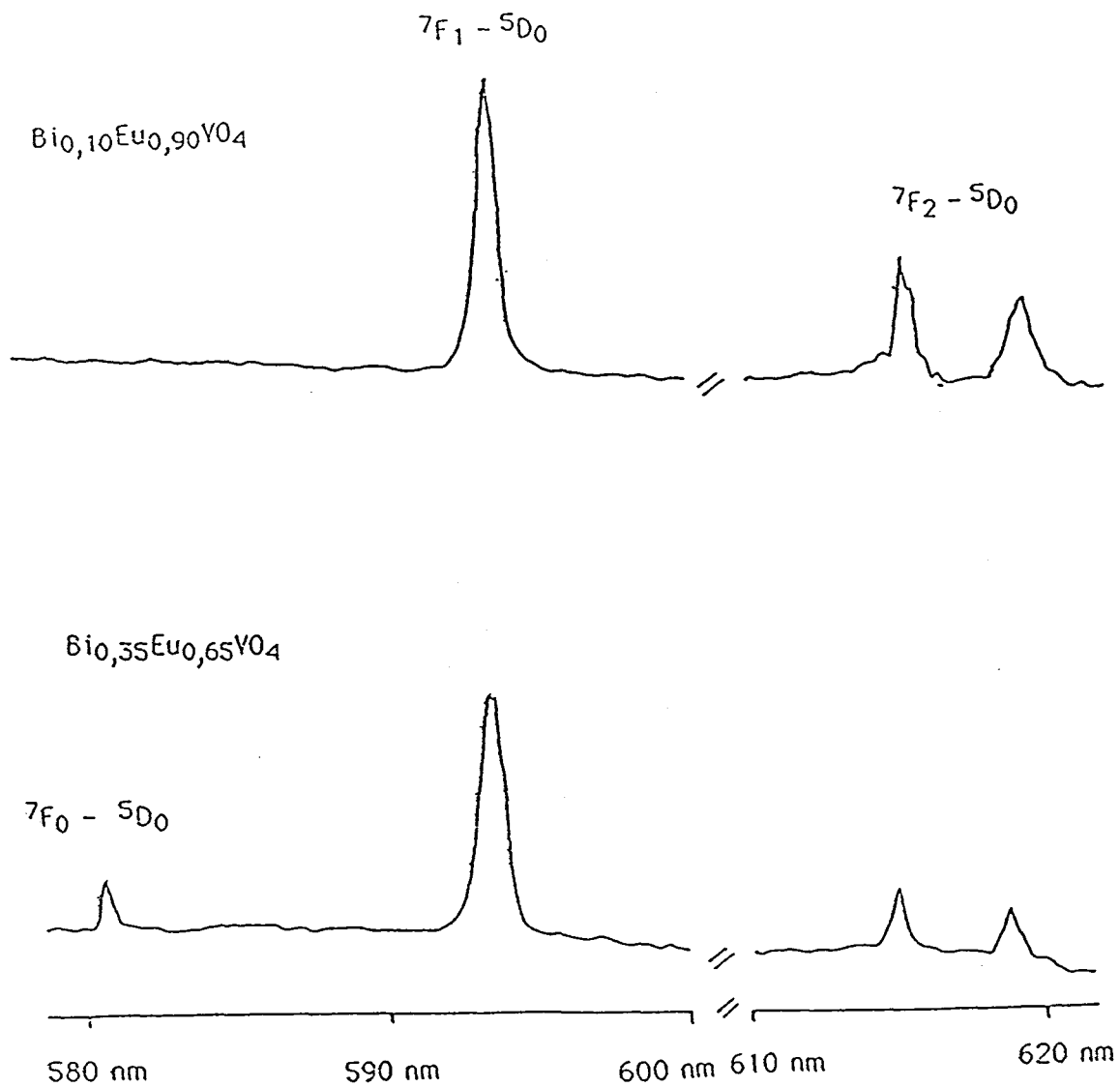


Figure 16c : Spectres de réflectance diffuse des composés
Bi_{0,10}Eu_{0,90}VO₄ et Bi_{0,35}Eu_{0,65}VO₄
(gamme spectrale 580 - 620 nm)

TABLEAU 9 : Attribution des raies d'absorption du vanadate EuVO_4 (à 300°K).

λ (nm)	ν (cm^{-1})	Attribution	Références
362	27 624	$7F_0 - 5D_4$	(88)
376	26 595	$7F_0 - 5G_2$	(**)
382	26 178	$7F_1 - 5D_6$	(**)
385	25 974	$7F_1 - 5D_5$	(**)
395	25 316	$7F_0 - 5D_4$	(**)
416	24 038	$7F_1 - 5D_3$	(88)
424	23 584	$7F_3 - 5D_4^*$	(**)
444	22 522	$7F_3 - 5D_3^*$	(**)
465	21 505	$7F_0 - 5D_2$	(87)(88)
474	21 097	$7F_1 - 5D_2$	(87)
524	19 083	$7F_0 - 5D_1$	(87)
535	18 691	$7F_1 - 5D_1$	(87)
552	18 116	$7F_1 - 5D_1$	(**)
590	16 949	$7F_1 - 5D_0$	(**)
610	16 393	$7F_2 - 5D_0^*$	(**)
614	16 286	$7F_2 - 5D_0^*$	(**)

* Les attributions sont incertaines, les niveaux Stark F_2 et F_3 pouvant ne pas être peuplés à température ambiante.

** tableau 8

Les spectres des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ en phase monoclinique sont présentés dans la figure 17.

Les spectres de la série $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ ne montrent pas de raies fines quelle que soit la phase zircon ou monoclinique (figures 18 et 19). Ceci est dû à l'étude dans une région spectrale où le plus bas des niveaux excités de Gd^{3+} , qui se trouve aux environs de $32\,200\text{ cm}^{-1}$ (310 nm) (61,62), coïncide avec la bande d'absorption du groupement VO_4 . Aussi, si ces pics existent, ils sont supposés être noyés dans la forte absorption de VO_4 . Cependant, le spectre de Gd_2O_3 montre de petits pics qui sont attribués aux transitions $^8\text{S}_{7/2} - ^6\text{I}_J$ dans la configuration $4f^7$ de l'ion Gd^{3+} (figure 13).

Les spectres des séries $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ présentent, après introduction du bismuth dans la matrice LnVO_4 (Ln : Eu, Gd), une nouvelle bande d'absorption. Cette bande s'élargit, et son maximum se déplace vers la région des grandes longueurs d'onde, avec l'accroissement de la teneur en bismuth, de 320 nm à environ 375 nm pour les composés limites des phases tétraogonales. Pour la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, les raies des transitions 4f-4f deviennent moins résolues, au fur et à mesure que cette bande supplémentaire s'étend vers les faibles énergies.

TABEAU 10 : Attribution des raies d'absorption (nm) de
 $\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_{0,35}\text{Eu}_{0,65}\text{VO}_4$

$\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{VO}_4$	$\text{Bi}_{0,35}\text{Eu}_{0,65}\text{VO}_4$	transition
352,2	353,6	$7F_0-5G_2$
376,5	377,3	
393,7	395,4	$7F_0-5D_4$
395,0	396,6	
416,8	417,2	$7F_1-5D_3$
418,1		$7F_0-5D_3$
463,7	465,9	$7F_0-5D_2$
465,0	467,2	
475,4		$7F_1-5D_2$
526,2	527,2	$7F_0-5D_1$
536,8	537,1	$7F_1-5D_1$
537,6	537,1	
	581,0	$7F_0-5D_0$
593,1		$7F_1-5D_0$
614,6		$7F_2-5D_0$
619,3		

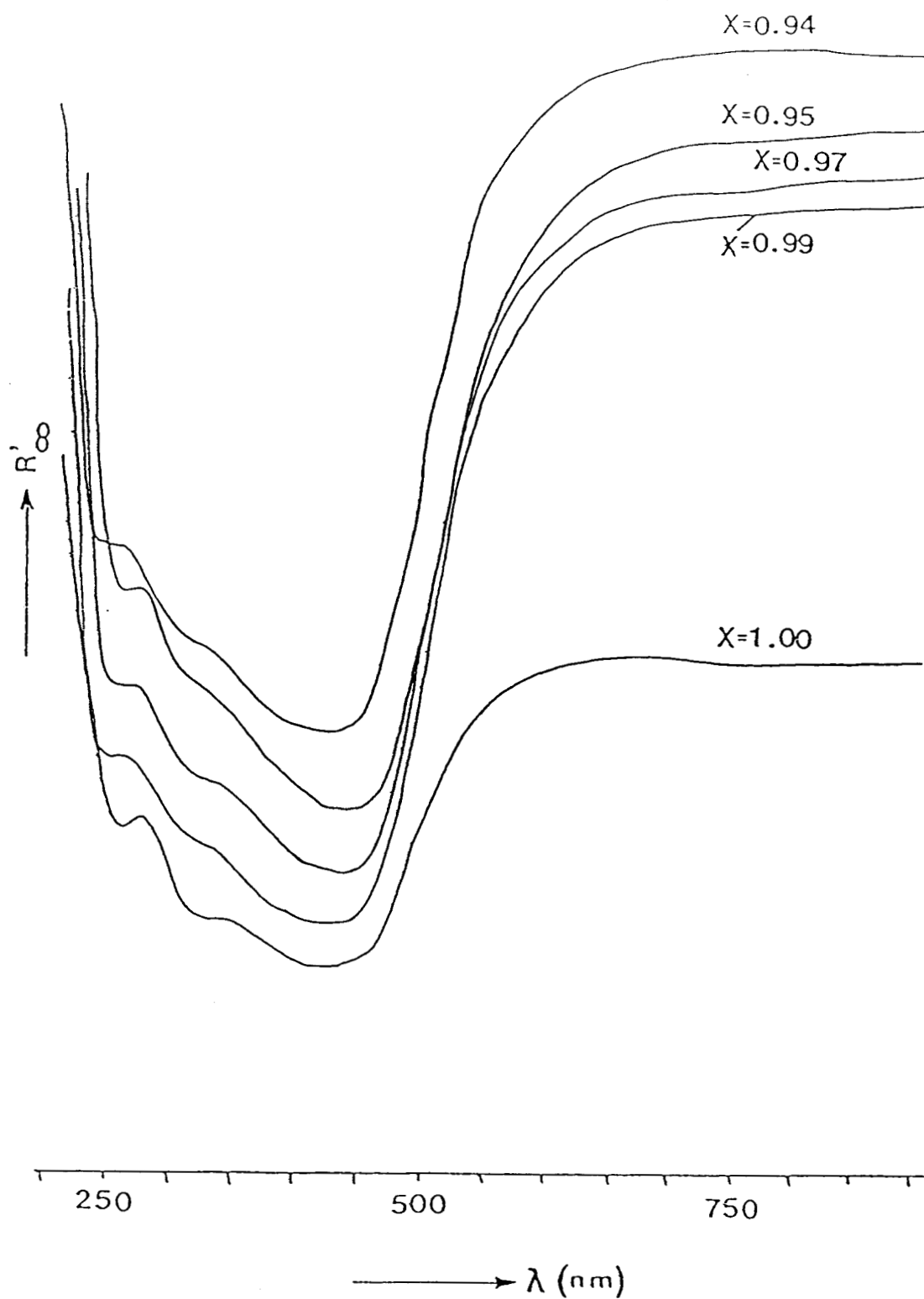


Figure 17 : Spectres de réflectance diffuse des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ de structure monoclinique

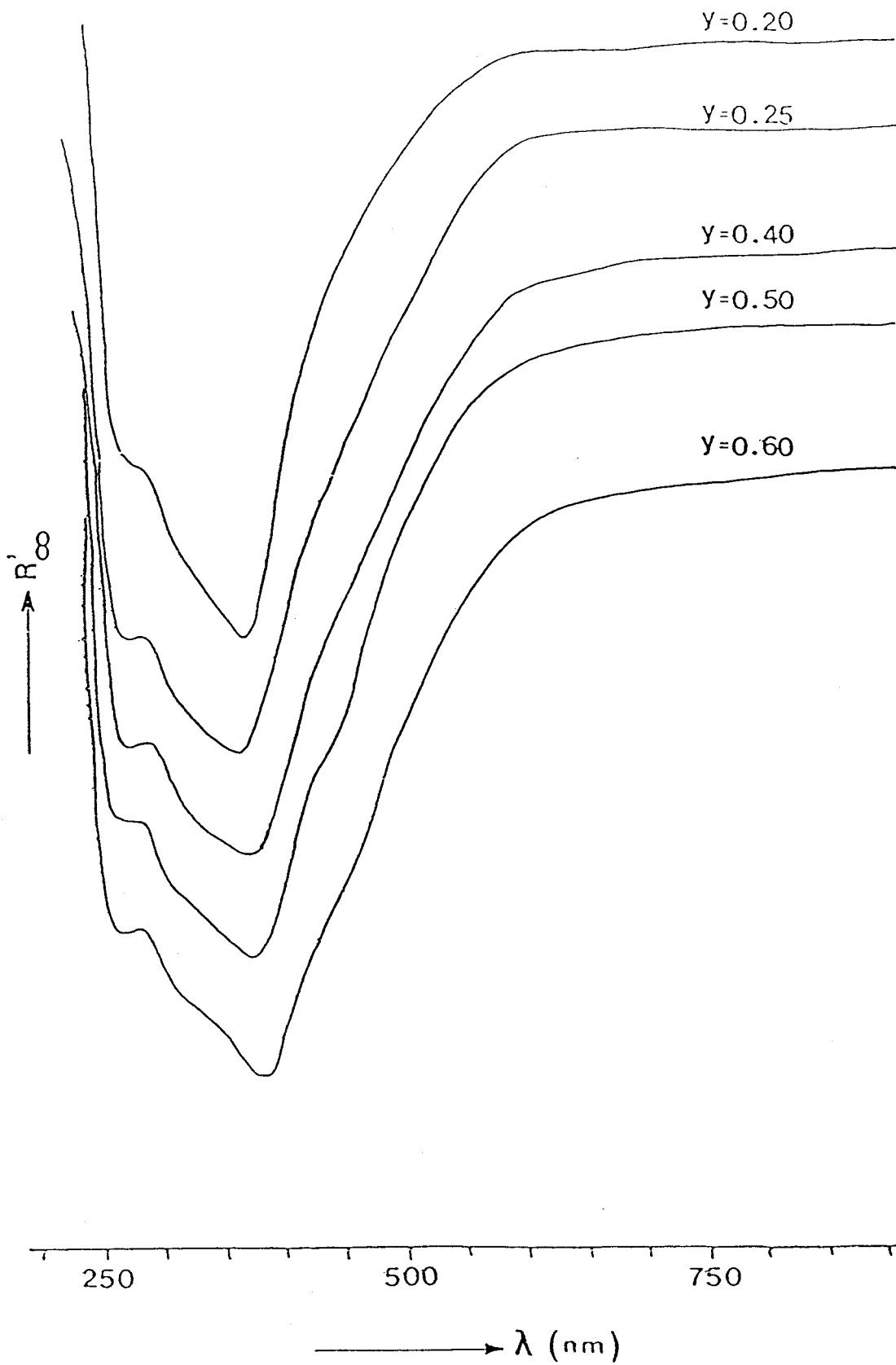


Figure 18 : Spectres de réflectance diffuse des composés $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure tétragonale

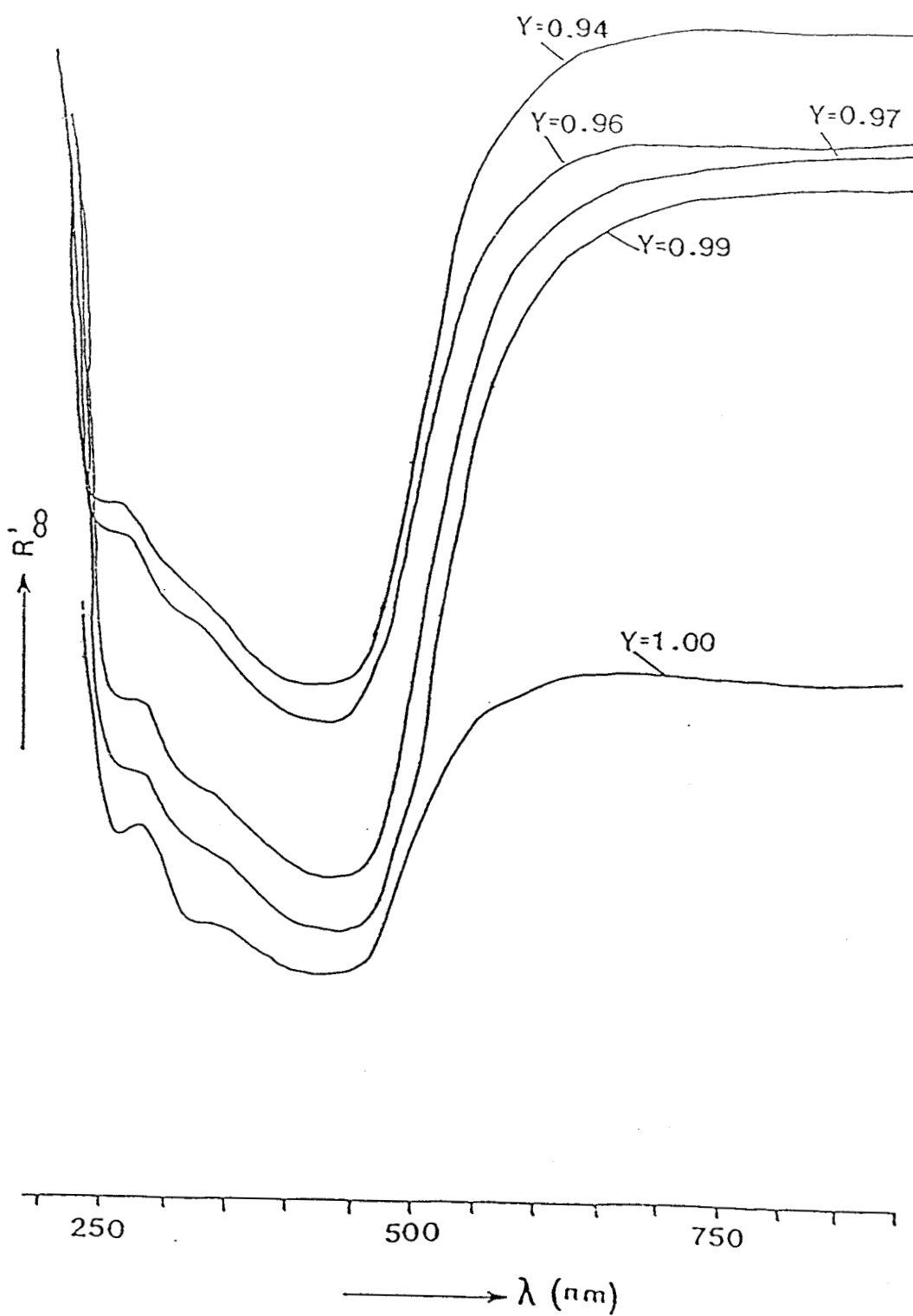


Figure 19 : Spectres de réflectance diffuse des composés $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure monoclinique

Le glissement du maximum de bande observé lors de l'introduction du bismuth, dans beaucoup de matrices est un phénomène connu mais n'ayant pas reçu de description complète (90). Ce phénomène de glissement est aussi montré dans des matrices hôtes autres que les vanadates telles que par exemple Y_2WO_6 et $YNbO_4$ (90). La bande d'absorption fondamentale de ces matrices hôtes est principalement due aux transitions résultant des processus de T.C. entre l'ion central et les oxygènes des ions complexes. Les positions des bandes d'absorption des groupes WO_4 et NbO_4 sont respectivement observées aux alentours de 310 nm et 260 nm (84), et pour ces composés activés au bismuth respectivement, à $24\,900\text{ cm}^{-1}$ (340 nm) et $32\,500\text{ cm}^{-1}$ (309 nm) (90).

Dans le cas de matrices isomorphes, comme YPO_4 et YVO_4 qui sont tous deux des composés de structure type zircon, le phénomène reste notable, les bandes d'absorption de ces matrices activées par le bismuth se situent dans des zones spectrales différentes (84,90). Par conséquent, la symétrie de la matrice (ou de la structure) n'est pas le facteur prédominant dans la position de la bande supplémentaire.

La variation de la position de cette bande d'absorption semble être due à l'influence du champ cristallin sur les niveaux d'énergie des ions Bi^{3+} dans différents environnements. La problématique devient celle de la recherche des différences environnementales susceptibles de causer ces variations et plus particulièrement l'élargissement.

III - 2 INTERPRETATION DU GLISSEMENT ET DE L'ELARGISSEMENT DE LA BANDE D'ABSORPTION DU RESEAU HOTE.

III - 2 - 1 NOTION DE CENTRE BISMUTH-VANADATE.

La bande supplémentaire peut, en premier lieu, être attribuée au processus de T.C. faisant intervenir les composantes Bi - O (80). En effet, pour les ions trivalents des éléments de T.R., les transitions inter-configurationnelles 4f-5d sont estimées être au dessus de $50\,000\text{ cm}^{-1}$ (200 nm) (61). Par exemple, l'ion Eu^{3+} présente une telle bande autour de 160 nm (91). D'autre part, les bandes relatives au T.C. entre Ln - O sont généralement trouvées aux environs de 250 nm. Par conséquent, la seule bande d'absorption qui se trouve dans la région spectrale où le phénomène de glissement a lieu, semble être celle faisant intervenir les composantes bismuth, vanadium et oxygènes, en interactions dans le réseau. La bande d'absorption concernée est située dans une région où les absorptions peuvent être attribuées à la transition $^1S_0 - ^3P_1$ de l'ion Bi^{3+} (bande A dans le modèle de Seitz) (figures 15 et 17 - 19), puisqu'une étude antérieure du composé KCl:Bi montre une bande aux alentours de 340 nm attribuée à la transition électronique $^1S_0 - ^3P_1$ (92).

Les éléments bismuth et vanadium forment des ions où les électrons s et d sont susceptibles de donner des transitions (60) ; mais en comparaison avec les orbitales s et p, les orbitales d ne sont pas directement "sollicitées" dans les liaisons, tandis que les orbitales s et p des ions sont des orbitales de liaisons (60,80). D'autre part, les ions oxygènes ayant des orbitales de type 2p, les niveaux d'énergie des ions Bi^{3+} sont fortement perturbés et influencés par les ions O^{2-} du réseau (80). L'environnement de Bi^{3+} étant composé de huit ions oxygènes, de fortes interactions peuvent se produire entre ces ions et jouer un rôle dans le processus de T.C. faisant intervenir les composantes Bi - O. L'attribution du glissement de la bande large à ce processus de T.C.

est associée au modèle suivant : le mélange des orbitales des ions Bi^{3+} et O^{2-} , comme par ailleurs le mélange des fonctions d'onde, croit en fonction de la teneur en bismuth. Par conséquent, le potentiel créé par l'environnement des ions O^{2-} sur les ions Bi^{3+} croit. Ce qui peut produire une énergie supplémentaire permettant un processus de T.C.; il en résulte alors le décalage et l'élargissement de la bande d'absorption vers les faibles énergies. Cette hypothèse est appuyée par Blasse et Brill (84), qui prenant en compte les résultats de Jorgensen, suggèrent que le glissement de la bande d'absorption vers les faibles nombres d'onde soit rattaché à la baisse d'électronégativité des ligandes. La position de la bande de T.C. varie en effet fortement avec la nature des ligandes (85). Le phénomène observé peut donc être expliqué par les changements des environnements dans lesquels interviennent les ions Bi^{3+} .

Dans le modèle discuté ci-dessus, le mélange des fonctions d'onde des anions O^{2-} avec celles des ions Bi^{3+} permet des interactions entre Bi et VO_4 par l'intermédiaire des oxygènes, bien que le groupe VO_4 soit décrit par certains auteurs comme une entité rigide (13,88). Un processus de T.C. mettant en jeu les orbitales $6s^2$ de Bi^{3+} et l'orbitale vide $3d$ de V^{5+} semble être probable. Un processus de transfert relativement proche est proposé par Blasse et Brill (84), entre l'orbitale $6s^2$ et $5d$ de W^{6+} dans les tungstates. Ces différentes interactions mettant en jeu Bi (par les T.C. Bi - O et Bi - V) et le groupement VO_4 (par les T.C. V - O) peuvent être définies comme des processus compétitifs de T.C. dans un *centre bismuth-vanadate* noté Bi - VO_4 . De la compétition il résulte une bande large d'absorption se décalant en s'élargissant vers les faibles énergies.

III - 2 - 2 CONCEPT DE PRESSION INTERNE EXERCEE SUR Bi^{3+}

Les travaux de Fukuda (93) et Ranfagni (94), montrent que la bande A des ions de configuration ns^2 peut donner naissance à deux bandes notées A_T et A_X , dans l'ordre

décroissant de l'énergie. Ces deux bandes trouvent leurs origines dans l'existence de deux minima sur la surface d'énergie potentielle adiabatique (A.P.E.S.) de l'état excité 3P_1 . Ces minima sont dus au couplage de l'effet Jahn-Teller (J. T.) sur le triplet avec les modes du réseau. L'influence de la pression hydrostatique sur l'état excité triplet 3P_1 est discutée par plusieurs auteurs (95,96) en se basant sur l'effet J. T. pour cet état. Les investigations montrent que l'intensité des bandes A_T et A_X dépend de la pression extérieure appliquée sur le cristal ; quand les bandes A_T et A_X apparaissent en même temps, la bande A_T évolue aux dépens de la bande A_X et ceci au fur et à mesure que la pression croît. L'effet de pression externe peut être comparé à l'effet d'une *pression "interne"* exercée sur l'ion Bi^{3+} par le réseau dans lequel il se trouve. En effet, lors de l'étude structurale, il est observé que le rayon noté R_A croît avec la teneur en Bi^{3+} , il peut être proposé que l'ion Bi^{3+} influence la variation du rayon R_A de part son doublet solitaire de façon plus notable que l'ion Ln^{3+} . L'ion Bi^{3+} éprouverait une pression interne fonction de l'environnement et de sa concentration. La variation de la pression interne sur Bi^{3+} , peut expliquer l'étendue de la bande d'absorption attribuée à la transition ${}^1S_0 - {}^3P_1$. Des études antérieures (95,96) montrent que la distance relative entre les minima des états d'énergies X et T est fortement dépendante de la pression. Dans ce contexte, quand la pression interne sur Bi^{3+} décroît, le sommet du niveau de plus basse énergie X gagne en intensité aux dépens du pic du niveau de haute énergie T. Sous l'effet de la pression interne l'intensité est redistribuée, en tenant compte de l'absorption du doublet issu de l'effet J.T. et en conséquence, la bande d'absorption de la transition semble se décaler vers les faibles énergies. Dans les oxydes mixtes de forte concentration en Bi^{3+} (figures 15 et 17 - 19), la dernière bande dans la région spectrale de basse énergie présente une dissymétrie. Elle est donc la somme d'au moins deux bandes d'absorption qui peuvent être attribuées au dédoublement de l'état excité 3P_1 dû au champ cristallin couplé à l'effet J. T. dynamique. D'autres investigations montrent que l'effet de température sur les bandes A_T et A_X est similaire à l'effet de pression invoqué ci dessus

(96). D'autre part l'étude du spectre d'absorption de BiVO_4 montre que la position de la bande large dépend de la température (97) : la bande s'élargit et glisse vers la région spectrale des grandes longueurs d'onde avec l'accroissement en température. Comme par ailleurs l'état A_T est préférentiellement rempli par excitation optique et l'état excité A_X est rempli thermiquement par l'état excité A_T (98), la bande A_X doit gagner en intensité aux dépens de la bande A_T , ce qui implique que le glissement vers les grandes longueurs d'onde soit relié à l'absorption dans la bande A_X . Dans nos composés la dissymétrie de la bande est alors attribuée au dédoublement correspondant à celui de la bande A, donnant ainsi les bandes A_X et A_T . L'élargissement de la bande d'absorption attribuée aux T.C. du centre Bi - VO_4 est bien marqué dans le spectre du composé $x = 0,94$ avec une expansion d'échelle (figure 20). La résolution des maxima étant toutefois impossible du fait de la faible différence en énergie. Ce spectre fait apparaître les bandes secondaires par rapport au spectre de EuVO_4 qui sont assignées aux bandes d'absorption A_T et A_X : A_T est située dans la région spectrale de la bande d'absorption de VO_4 et l'épaulement situé vers les basses énergies est attribué à A_X , cet épaulement devenant très prononcé avec l'accroissement de la teneur en bismuth.

La notion de pression interne est invoquée par Van der Steen, pour expliquer les différentes positions de la bande d'émission des phosphores dopés au bismuth (99). Dans notre modèle, la variation de la pression interne est en relation avec le changement du rayon cristallin R_A en fonction de la concentration en Bi^{3+} , tandis que dans l'étude de Van der Steen, la pression interne est reliée à la différence entre les rayons des différents ions Ln^{3+} qui sont substitués par les ions Bi^{3+} .

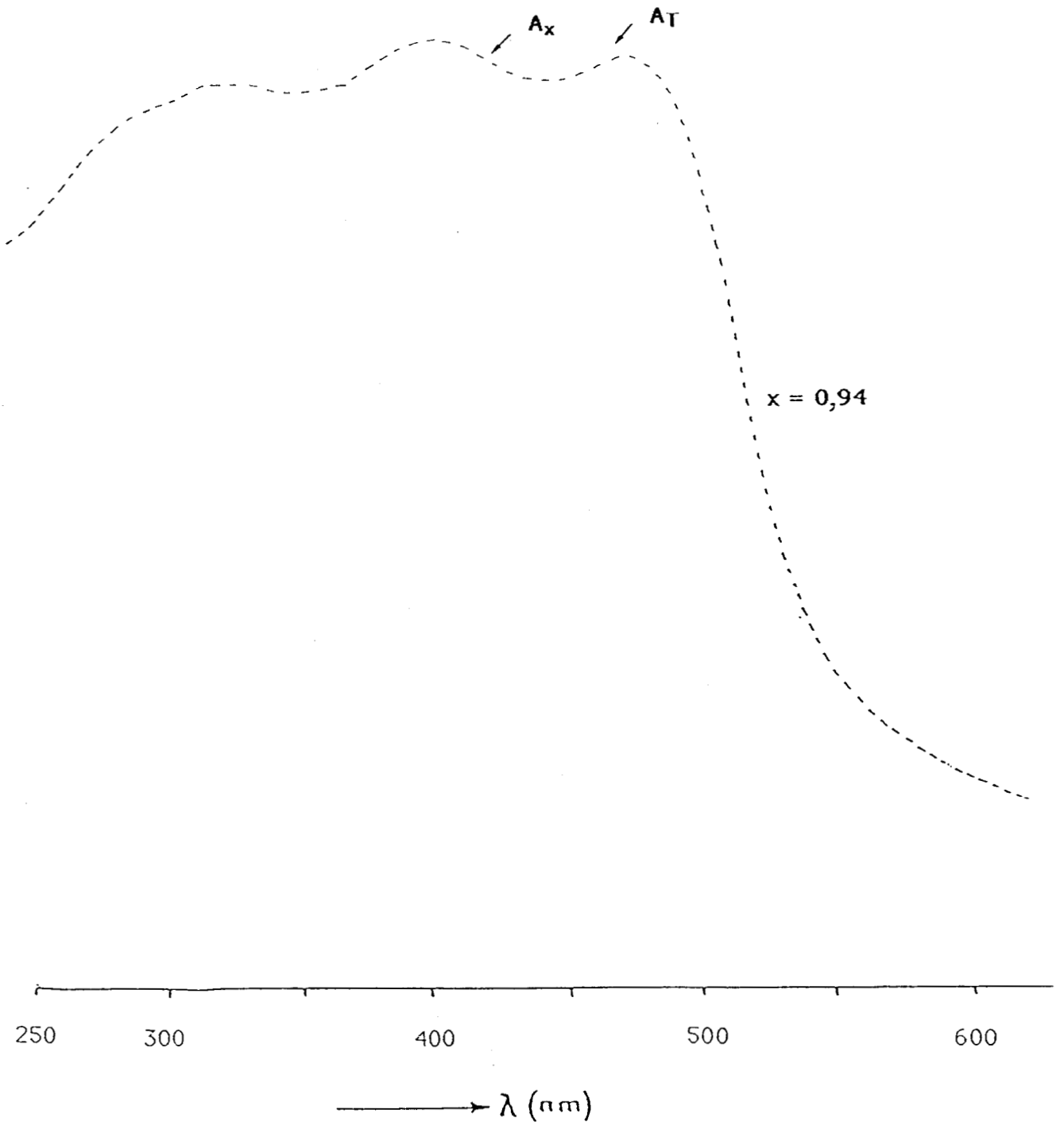


Figure 20 : Spectre du composé $\text{Bi}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{VO}_4$
(expansion d'échelle spectrale)

III - 3 LIAISON AVEC LES DONNEES DE L'ANALYSE STRUCTURALE.

Les oxydes mixtes étudiés dans ce travail ont une structure qui évolue du type zircon vers une structure de type fergusonite considérée comme une faible distorsion de la structure de type scheelite. La discussion peut être continuée en reliant les résultats obtenus lors de l'analyse spectroscopique de nos composés et ceux associés aux évolutions structurales des composés YVO_4 et $BiVO_4$ qui montrent une transformation à haute pression, zircon - scheelite pour YVO_4 et fergusonite - scheelite pour $BiVO_4$.

La pression appliquée sur le cristal YVO_4 , perturbe fortement la bande d'absorption du groupement VO_4 qui, se situant autour de 320 nm dans la phase zircon, se trouve aux environs de 432 nm dans la phase scheelite (100). Les figures 15 et 17 à 20 montrent que l'allure du spectre d'absorption de $Bi_nLn_{1-n}VO_4$ de structure tétragonale tend vers celle du spectre d'absorption de $BiVO_4$ de structure monoclinique et ceci au fur et à mesure que la teneur en bismuth croit. Par conséquent, il semble que le centre bismuth-vanadate conduise à un effet similaire à l'effet de la pression sur le groupement VO_4 . Ces phénomènes peuvent être discutés de la façon suivante :

Il faut d'abord noter que les cations A sont situés sur le même axe que le vanadium. Selon que le cation A soit l'ion Bi^{3+} ou l'ion Ln^{3+} , les groupements VO_4 vont être influencés de façon différente. Les interactions d'échange entre les ions de T.R. (58) se font à courtes distances, par contre, les interactions multipolaires électriques entre les ions Bi^{3+} ont lieu à longues distances (58) et par conséquent vont dépendre de la concentration de ces ions dans le réseau hôte. L'ion Bi^{3+} localisé sur le même axe de symétrie que celui des groupements VO_4 , peut promouvoir les processus de T.C. dans le centre Bi- VO_4 et perturber ainsi les groupements VO_4 à cause du doublet solitaire d'électrons $6s^2$, le comportement de ce doublet dépendant de la pression interne dans le réseau.

L'ion Bi^{3+} semble donc réorienter le réseau $LnVO_4$ ($Ln = Eu$ ou Gd) jusqu'à atteindre la structure stable de $BiVO_4$ fergusonite par le biais des processus de T.C. ;

l'instabilité de VO_4 qui en résulte conduit graduellement à des orientations non équivalentes entraînant ainsi des changements des distances cation-oxygène. Ce rôle est déjà suggéré dans l'étude cristallographique des oxydes mixtes $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ (Chapitre I). Cette convergence du modèle proposé montre l'importance des structures électroniques des matériaux étudiés et le lien étroit avec les aspects structuraux de ces mêmes matériaux. Par conséquent, le bismuth introduit dans la matrice du vanadate de T.R., perturbe le groupement VO_4 au niveau structural et optique ; l'effet de perturbation devient de plus en plus important au fur et à mesure que la concentration en Bi croît. La présence de la raie ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$ dans les spectres des composés de structure zircon, dès que x devient supérieur à 0,10, confirme l'effet de perturbation au voisinage de l'ion Eu^{3+} . Les travaux de Blasse et Brill (101) montrent que la transition ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$ interdite peut cependant être observée en tant que transition D.E. dans le cas de symétrie de site, C_s , C_n , C_{nv} , C_i ... La baisse possible de la symétrie de site de Eu^{3+} peut être corrélée aux centres Bi - VO_4 , puisque le nombre et la disposition des raies fines dans l'échelle des énergies sont en relation avec la somme des effets du champ cristallin sur la configuration $4f^n$. De plus, la symétrie du champ cristallin est celle des charges qui le créent : les comportements optiques et structuraux de l'ion Bi^{3+} étant différents de celui d'une T.R., la symétrie du champ cristallin agissant sur Eu^{3+} est différente de celle du réseau parfait où l'on incorpore l'ion Bi^{3+} . La présence des ions Bi^{3+} créant autour de l'ion Eu^{3+} une géométrie de ligandes de symétrie plus faible que D_{2d} . Cette symétrie de site est plus basse en raison des perturbations qu'apporte au réseau l'ion Bi^{3+} , ainsi que plus faiblement les ions Eu^{3+} et ses voisins en relation particulièrement avec les groupements VO_4 . La structure de type zircon présentant des "trous structuraux" permet de faibles changements de distances au voisinage des ions Bi^{3+} et comme conséquence, au voisinage des ions Eu^{3+} , ces perturbations restant locales. Il est alors supposé que les raies appartiennent à une transition de même niveau ${}^5\text{D}_0$ mais correspondant aux ions Eu^{3+} qui se trouvent faiblement déplacés de la position du site idéal. De ce faible déplacement

résulte une légère baisse de symétrie de site de la T.R.. De ce fait, dans le réseau existent des ions situés dans des sites de symétrie D_{2d} et de symétrie plus basse que D_{2d} appelés respectivement "*Eu³⁺ haute symétrie*" et "*Eu³⁺ basse symétrie*".

Les résultats combinés des études cristallographique et optique permettent de considérer Bi^{3+} comme un agent modulateur à la fois des propriétés structurales et optiques du cristal, Bi^{3+} entrant en compte comme paramètre interne du réseau : il influence son environnement à l'échelle microscopique (locale) et perturbe les structures de bandes du solide, particulièrement grâce à son doublet solitaire d'électrons $6s^2$.

IV - CONCLUSION

La spectroscopie par réflectance diffuse permet une étude optique des séries d'oxydes mixtes $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) et une caractérisation du changement électronique de ces oxydes mixtes en fonction de la substitution des ions de T.R. par Bi^{3+} . Lorsque Bi^{3+} est incorporé dans les réseaux EuVO_4 et GdVO_4 une bande supplémentaire apparaît du côté des basses énergies de la bande d'absorption fondamentale du réseau hôte. Cette bande supplémentaire est attribuée aux processus de transfert de charge dans les centres $\text{Bi} - \text{VO}_4$, combinant l'effet Jahn-Teller des états excités de Bi^{3+} . La pression interne due aux fortes interactions entre Bi^{3+} et O^{2-} d'une part, et entre les ions Bi^{3+} d'autre part, est associée à la variation du rayon R_A et elle est supposée être responsable du dédoublement de l'état excité 3P_1 dans la bande A qui est ainsi corrélée à l'élargissement et au glissement de la bande d'absorption fondamentale du réseau hôte.

Outre les bandes larges d'absorption relatives aux processus de transfert de charge dans les composés $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$, les spectres de la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ en phase tétragonale montrent des raies fines correspondant aux transitions dans la configuration $4f-4f$. L'apparition de la raie $^7F_0 - ^5D_0$ dans les spectres des composés à forte teneur en Bismuth montre la présence d'ions Eu^{3+} dans des sites de symétrie légèrement plus basse que D_{2d} .

Chapitre III: ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES
 $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ PAR SPECTROSCOPIES
D'EMISSION ET D'EXCITATION

I – INTRODUCTION

Cette partie du travail est essentiellement centrée sur la liaison entre le phénomène de luminescence et les caractéristiques structurales des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$. L'utilisation de la terre rare Eu^{3+} comme sonde ponctuelle structurale complète ainsi les apports des chapitres précédents. Dans cette introduction les éléments généraux relatifs à la luminescence sont d'abord énoncés de manière à définir précisément les termes de l'étude, puis les données relatives aux centres participant aux processus de luminescence tels que Eu^{3+} , VO_4^{3-} et Bi^{3+} sont introduites.

L'excitation d'une substance par une radiation étant la première étape dans le processus de luminescence, les spectres d'excitation sont également exposés pour mieux appréhender les interactions dans le réseau entre les ions concernés. Les mécanismes relatifs aux transferts d'énergie sont également discutés particulièrement ceux entre centres absorbants et centres émetteurs présents dans les composés étudiés.

I – 1 PHENOMENE DE LUMINESCENCE

La luminescence est définie comme un phénomène dans lequel est engendré un rayonnement non thermique (89,102). Elle met en jeu l'excitation d'une substance, et l'émission d'énergie radiative. Autour de ce phénomène gravite toute une terminologie caractérisant l'émission. On distingue selon le mode d'excitation :

- la *thermoluminescence* provoquée par l'élévation de la température du matériau,
- la *photoluminescence*, provoquée par l'absorption de radiations lumineuses.

La *fluorescence* et la *phosphorescence* sont des cas spéciaux de la photoluminescence. La fluorescence implique un retour direct de l'état excité à l'état initial et la phosphorescence le passage par un état métastable intermédiaire. Expérimentalement ces deux phénomènes se distinguent par la durée de vie de l'émission qui est plus grande pour la phosphorescence puisque dans ce cas, le système quitte l'état métastable (ou piège) s'il reçoit une énergie d'activation E_a ; en l'absence d'un nouveau piège l'émission est retardée par rapport à l'excitation d'un temps correspondant au séjour sur l'état métastable.

La luminescence peut-être due à la présence de défauts physiques ou à une impureté appelée *activateur* (A), dans le réseau du matériau ou matrice (M). Dans les cas où la luminescence a lieu par sensibilisation, d'autres centres appelés *sensibilisateurs* (S) interviennent dans le processus. La sensibilisation de la fluorescence caractéristique d'un ion est un phénomène traité dans de nombreux travaux expérimentaux. L'approche théorique est donnée par Förster (103) elle est relative à des composés organiques. Botden (104) puis Dexter (105) étendent cette théorie aux composés inorganiques. En général, les activateurs sont les T.R. ou les éléments de transition et le rayonnement émis a son origine dans les centres A où les transitions électroniques entre états d'énergie (correspondant à l'émission) sont caractéristiques de l'activateur. Deux voies principales sont possibles pour porter l'activateur A à l'état excité :

- le centre A absorbe directement l'énergie d'excitation. L'émission est due alors au retour à l'état fondamental de A.
- L'activateur A est excité indirectement par l'intermédiaire d'un sensibilisateur (et/ou la matrice M). Dans le cas où S est la matrice, l'excitation de A est faite par *sensibilisation de l'hôte* ; dans cette voie, S (et/ou M) absorbe l'énergie d'excitation et la transfère à A par différents mécanismes, faisant intervenir

différents processus d'interactions dans le réseau. Une luminescence et/ou une désexcitation non radiative de S (et/ou M) sont alors probables.

Les propriétés de luminescence d'un matériau dépendent de la composition du matériau et du taux d'activateur(s) et de sensibilisateur(s) présents dans la matrice. Il existe une concentration maximale en centres actifs en luminescence, au delà de laquelle l'intensité de l'émission décroît : cette baisse d'intensité peut-être due à l'effet *d'étouffement par concentration* ("concentration quenching") en activateurs liée à une *concentration critique* ou à des centres "tueurs" de l'émission correspondante. Un même centre peut jouer le rôle d'activateur, de sensibilisateur et de centre tueur selon sa concentration et la matrice hôte dans laquelle il est introduit : l'ion bismuth Bi^{3+} en est l'exemple remarquable (30,40).

Si la luminescence existe, la substance est appelée *luminophore* ou *phosphore* ; plusieurs types de phosphores peuvent être distingués :

- 1) les phosphores où l'excitation est absorbé par le centre luminescent (l'activateur A) et son environnement et où cette absorption est suivie par l'émission à partir de ce même centre A ; c'est *l'excitation directe* du centre émetteur.
- 2) les solides où il y a une sensibilisation de l'émission soit par la matrice hôte (sensibilisation de l'hôte : S_1), soit par une impureté introduite dans cette matrice (sensibilisateur : S_2) ou les deux à la fois.

L'absorption par le sensibilisateur S ($S = S_1$ et/ou S_2) peut être suivie par des *transferts d'énergie* de S à S et finalement de S à A où l'émission s'effectue. L'émission peut aussi provenir de S lui-même.

La luminescence dans les phosphores solides est basée sur l'efficacité de ces *processus de transfert d'énergie* (ou *de charges*) et beaucoup d'études sont développées. Plusieurs mécanismes sont possibles (106-108) , ils diffèrent par la distance entre S

et A et le taux de transfert d'énergie, mais ont en commun la nécessité pour le spectre d'émission de S de recouvrir de façon plus ou moins appréciable le spectre d'absorption de A. Ce recouvrement est essentiel pour que le transfert ait lieu avec une certaine probabilité. On distingue alors deux principaux types de processus de transfert : le processus de *transfert radiatif* et le processus de *transfert non radiatif*. Le transfert radiatif se fait entre les espèces S et A dont le recouvrement entre les bandes d'émission de S et d'absorption de A est grand, l'absorption étant forte. Dans le transfert non radiatif interviennent les relaxations internes et les interactions multipolaires électriques entre ions et des interactions d'échange donnant lieu à des transferts par résonance et/ou des transferts non résonants.

Puisqu'il y a des transferts d'énergie d'ion à ion, l'énergie migre d'ion à ion et le processus dépend de la distance entre ces ions. Il existe alors une *distance critique* notée R_c qui correspond à la distance maximale approximative au delà de laquelle l'énergie de migration prend place dans le système (109). Cette distance R_c peut être associée à la concentration critique x_c : si N est le nombre des proches voisins d'un centre A mis en jeu dans le processus d'énergie de migration, ce nombre est en relation avec la valeur théorique de x_c qui correspond au nombre de sites dans une sphère de rayon R_c autour de l'ion central A (109). L'efficacité des processus de sensibilisation menant aux processus de transfert d'énergie et de charges dépend de cette distance .

L'efficacité de luminescence peut être décrite par le *rendement quantique* de fluorescence. Ce rendement est défini par le rapport du nombre de photons émis par la substance luminescente pendant l'excitation au nombre de photons absorbés, il dépend de plusieurs facteurs :

- la symétrie du site de l'activateur ,
- le spectre de vibration qui joue un rôle non négligeable dans l'absorption et l'émission du réseau hôte,
- la fréquence de vibration,
- le couplage entre les électrons 4f de la T.R. et les vibrations du réseau.

I - 2 MECANISME DE TRANSFERT D'ENERGIE.

I - 2 - 1 CAS DES IONS Eu^{3+} , Bi^{3+} ET $\text{XO}_{6,4}$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}, \text{V}, \dots$).*Ion Eu^{3+} :*

Les ions de terres rares sont largement étudiés en tant qu'ions fluorescents. En particulier l'ion europium confère à certains composés une émission rouge lorsqu'ils sont irradiés par les rayons U.V. ou cathodiques. Dans les composés fortement concentrés en T.R. comme Eu^{3+} , l'émission de Eu^{3+} peut provenir de l'excitation de Eu^{3+} . Cette excitation est décrite comme résultant d'un processus par interaction d'échange entre les ions $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$. Les transferts d'énergie entre les ions correspondants sont des transferts résonants (110). Cependant il peut exister un étouffement par concentration de la fluorescence de Eu^{3+} . Van Uitert et Johnson proposent que le mécanisme d'étouffement soit associé aux interactions d'échange entre les ions Eu^{3+} (110). Le mélange des fonctions d'onde des électrons f et des électrons de valence joue un rôle important dans la baisse de fluorescence des oxydes de T.R., les interactions entre les ions de T.R. créant un mélange partiel des fonctions d'onde des orbitales des électrons f avec celles des électrons de valence. Ces effets peuvent alors être rapidement communiqués à travers le réseau des oxygènes par recouvrement des fonctions d'onde de la T.R. et les orbitales 2p des oxygènes du réseau (111). Le recouvrement des fonctions d'onde est l'un des facteurs qui détermine le taux de transfert. Le recouvrement direct des fonctions d'onde est un phénomène bien connu dans la théorie magnétique d'échange comme l'est la dépendance angulaire du recouvrement des fonctions d'onde des cations séparés par les anions (84, 112, 113).

Les effets d'étouffement pouvant se produire à travers le mélange des fonctions d'onde indiquent que le réseau des oxygènes intervient fortement dans les processus de structure de bandes d'une matrice à dominance oxygènes (type AXO_4), à travers lesquels l'énergie peut être couplée partout dans la structure. Sous ces conditions, les effets d'un ion sur un autre dans la structure dépendent de :

- la force d'interaction des fonctions d'onde avec celle de leurs électrons de valence,
- la force d'interaction de ces ions avec les ions oxygène du réseau,
- la distance entre les ions de T.R..

Ion Bi^{3+} :

L'ion Bi^{3+} peut jouer le rôle de *centre émetteur* (ou activateur) ou de *centre absorbant* (ou sensibilisateur) (58). Dans la plupart des phosphores activés par Bi^{3+} (tels que Gd_2O_3 , Y_2O_3 , YVO_4) Bi^{3+} joue le rôle de centre émetteur et ces phosphores émettent dans la région bleue (30,113) du spectre quoique d'autres émissions telles que les émissions verte et jaune soient observées (80). De plus il est remarquable que les bandes de Bi^{3+} peuvent être localisées dans un domaine spectral s'étendant de l'U.V. à l'I.R. (60,80), et ceci selon la matrice hôte concernée. La forte variation dans la position de l'absorption et/ou de l'émission peut être attribuée aux différentes sortes de minima de l'état 3P_1 (A.P.E.S.) ou aussi à d'autres états car jusqu'à présent seule la bande A ($^1S_0 - ^3P_1$) a été étudiée (114). Ce phénomène peut trouver une explication dans l'effet J.T. relié à la pression interne sur Bi^{3+} (115). Cette explication est d'autant plus fiable que Van der Steen (99) montre que même si l'ion Bi^{3+} occupe un site de même symétrie dans des matrices hôtes différentes les bandes d'émission de Bi^{3+} sont situées dans des zones spectrales différentes.

Groupement XO₄

La sensibilisation de l'hôte par les groupements absorbants de la forme XO₄ est étudiée dans les tungstates, molybdates, vanadates etc. Le transfert d'énergie entre les groupements est régulé par des processus d'interaction d'échange décrits comme des transferts résonnants entre XO₄ - XO₄ (105,116).

Dans le cas des transferts VO₄ - VO₄, il est montré que l'émission du groupement VO₄ souffre d'un étouffement thermique et/ou d'un étouffement par concentration (117,118). Ces phénomènes sont mis en évidence dans les spectres d'émission du vanadate dopé par l'europlum YVO₄:Eu et dans ceux des composés YV_{1-x}P_xO₄: pour YVO₄:Eu la baisse de température a pour effet d'augmenter l'intensité de la bande d'émission de VO₄ et de diminuer celle des raies de l'europlum; le transfert VO₄ - Eu se fait donc via les transferts par interactions d'échange VO₄ - VO₄ mais régulés par les phonons (117). L'étude des composés YV_{1-x}P_xO₄ montre que lors de la substitution graduelle du vanadium par le phosphore (118) il existe une concentration d'étouffement de l'émission de VO₄.

1 - 2 - 2 TRANSFERTS D'ENERGIE ENTRE LES IONS.

Transfert Bi³⁺ - Eu³⁺

Lorsque Bi³⁺ coactive Eu³⁺ dans les matrices d' YVO₄ ou de GdVO₄, il joue le rôle de sensibilisateur de l'émission Eu³⁺ sous excitation de la matrice hôte ($\lambda_{exc.} = 365\text{nm}$) via les transferts Bi³⁺ - Eu³⁺ (40). Le transfert Bi³⁺ - Eu³⁺ est aussi décrit par Blasse et Brill (119). Cependant suivant la longueur d'onde d'excitation utilisée et sa concentration (40,58) Bi³⁺ peut aussi jouer le rôle de centre tueur.

Transfert Bi³⁺ - VO₄³⁻

Le transfert entre Bi³⁺ et VO₄³⁻ est reporté par Boulon (73), il a lieu par le transfert des électrons 6s² vers l'orbitale vide 3d de V⁵⁺, correspondant à une transition de T.C. de métal à métal.

Transfert VO₄³⁻ - Eu³⁺

Les vanadates constituent un groupe intéressant de composés montrant des propriétés de luminescence (117). Ils présentent une luminescence même sans introduction d'activateur ; le phénomène étant alors dû aux transitions électroniques par transfert de charge dans le tétraèdre VO₄³⁻. Dopé avec une T.R. telle que Eu³⁺, le vanadate montre une luminescence remarquable, caractéristique de la T.R.. Datta propose que l'énergie absorbée par la composante VO₄, soit transmise par des processus de résonance vers l'activateur Eu³⁺ (transfert VO₄³⁻ - Eu³⁺) causant ainsi l'excitation des ions Eu³⁺ parmi les niveaux de la configuration 4f (40). D'autre part Gubanov et Ellis montrent que le transfert d'énergie VO₄³⁻ - Eu³⁺ est possible en tenant compte des mélanges des orbitales 2p des oxygènes dans les orbitales de type d de VO₄³⁻ et dans les orbitales de type 4f dans EuO₈¹³⁻ (120). Ces orbitales ayant des énergies identiques (120) cela permet à un électron excité dans VO₄³⁻ de passer facilement dans l'orbitale du cluster EuO₈¹³⁻ donnant naissance aux raies fines du phosphore.

L'excitation directe de la T.R. Eu³⁺ participe aussi à l'émission de Eu³⁺ dans le composé YVO₄:Eu (86), les transferts Eu - Eu se faisant par des processus de résonance. Les deux mécanismes simultanés par transferts d'énergie : VO₄ - Eu et Eu - Eu, assurent le rendement efficace du phosphore YVO₄:Eu (86), quoique ces deux mécanismes se fassent via les transferts VO₄ - VO₄.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

II - 1 SPECTRES D'EMISSION.

Les spectres sont obtenus à partir d'un dispositif qui comprend :

- un spectrographe HR 1000 JOBIN YVON à réseaux,
- une caméra VIDICON comprenant une barrette sensible de 500 canaux,
- un oscillographe , un enregistreur.

Le choix de l'excitation de la luminescence est conditionné par le domaine énergétique offert par la bande d'absorption du groupement VO_4 (300 - 350 nm). La longueur d'onde excitatrice choisie pour l'étude des spectres est fournie par un laser pulsé (fréquence 25 Hz) à azote : $\lambda_{\text{exc}} = 337,1$ nm.

Dans le cas du montage utilisé, l'ensemble des 500 canaux couvre une plage de 25 nm, soit 0,05 nm par canal ; ce qui donne une résolution satisfaisante pour notre étude. Cette précision est atteinte avec une fente d'entrée du spectrographe pas trop large, la résolution étant fonction de l'étroitesse de fente.

Le niveau de luminosité de chaque canal est visualisé en temps réel sur l'oscillographe couplé à la caméra, ce qui permet de détecter éventuellement le phénomène de saturation de la caméra mis en évidence par l'écrêtage des raies les plus intenses. La saturation est alors corrigée par une fermeture plus grande de la fente du spectrographe. L'allure des spectres est donc contrôlée. Une table traçante permet d'enregistrer les spectres ainsi obtenus.

En ce qui concerne le dépouillement des spectres, leurs enregistrements correspondent à la différence entre l'analyse par la caméra une fois éclairée (ouverture de la fente) et l'analyse par la caméra lorsque les fentes sont fermées : le

bruit de fond est ainsi soustrait des spectres. Cette aide de l'électronique permet d'épurer directement les spectres enregistrés.

Une fois l'ensemble spectrographe-caméra Vidicon correctement disposé, le canal médian enregistre la longueur d'onde qui est affichée par le spectrographe. Le spectre d'émission est alors enregistré sur un domaine spectral de 12,5 nm de part et d'autre de cette longueur d'onde centrale notée λ_c ; l'axe des longueurs d'onde est donc étalonné par la valeur de λ_c .

Les raies d'émission de Eu^{3+} recherchées correspondent au rayonnement de couleur rouge, elles sont dominées par les transitions $^5D_0 - ^7F_1$ et $^5D_0 - ^7F_2$ respectivement situées aux environs des longueurs d'ondes $\lambda = 590$ nm et $\lambda = 614$ nm. Les longueurs d'ondes λ_c choisies pour tracer les spectres sont alors centrées autour de ces valeurs balayant la gamme spectrale de 25 nm.

II - 2 SPECTRES D'EXCITATION.

Le spectromètre CARY 17 utilisé pour obtenir les spectres de réflectance diffuse permet également de tracer les spectres d'excitation. L'échantillon à étudier est ici monté en réflexion avec comme référence l'air.

L'intensité de la luminescence de $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ est étudiée en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Les spectres d'émission étant dominés par les transitions $^5D_0 - ^7F_1$ et $^5D_0 - ^7F_2$, un filtre de type SCHOTT de bande passante 590 nm est utilisé. La longueur d'onde d'analyse est donc de l'ordre de 615 nm et la gamme spectrale étudiée s'étend de 260 à 550 nm .

III – RESULTATS : DESCRIPTION DES SPECTRES D'EMISSION.

III – 1 COMPOSES MONOCLINIQUES

Dans le domaine monoclinique des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, la luminescence de Eu^{3+} est entièrement éteinte dans le réseau BiVO_4 dans la zone spectrale étudiée. Le spectre présente une ligne pratiquement horizontale (non représentée).

III – 2 COMPOSES TETRAGONAUX.

Le spectre de EuVO_4 (figure 21) permet d'observer la luminescence rouge caractéristique de l'ion trivalent Eu^{3+} qui résulte des transitions des niveaux $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_0$ vers le multiplet $^7\text{F}_J$ (121). Les figures 22 et 23 montrent les spectres obtenus dans le domaine quadratique des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$. Il est à noter une diminution de l'intensité des raies de luminescence des transitions $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{1,2}$ à partir de la concentration $x = 0,10$. L'évolution de l'intensité de ces raies permet de définir une concentration critique (ou d'étouffement) notée x_c par rapport à l'espèce Bi^{3+} et non par rapport à l'espèce Eu^{3+} , comme l'utilise le langage de la spectroscopie de la T.R.. D'après les spectres la concentration x_c semble être très proche de $x = 0,10$. De plus, il est à remarquer l'unicité de la raie de la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$, la résolution en au moins deux composantes n'étant apparente qu'avec une teneur croissante en bismuth. Par ailleurs à forte concentration en bismuth il apparaît des raies supplémentaires par rapport au spectre de la matrice hôte EuVO_4 ainsi qu'une raie attribuable à la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ ($x > x_c$).

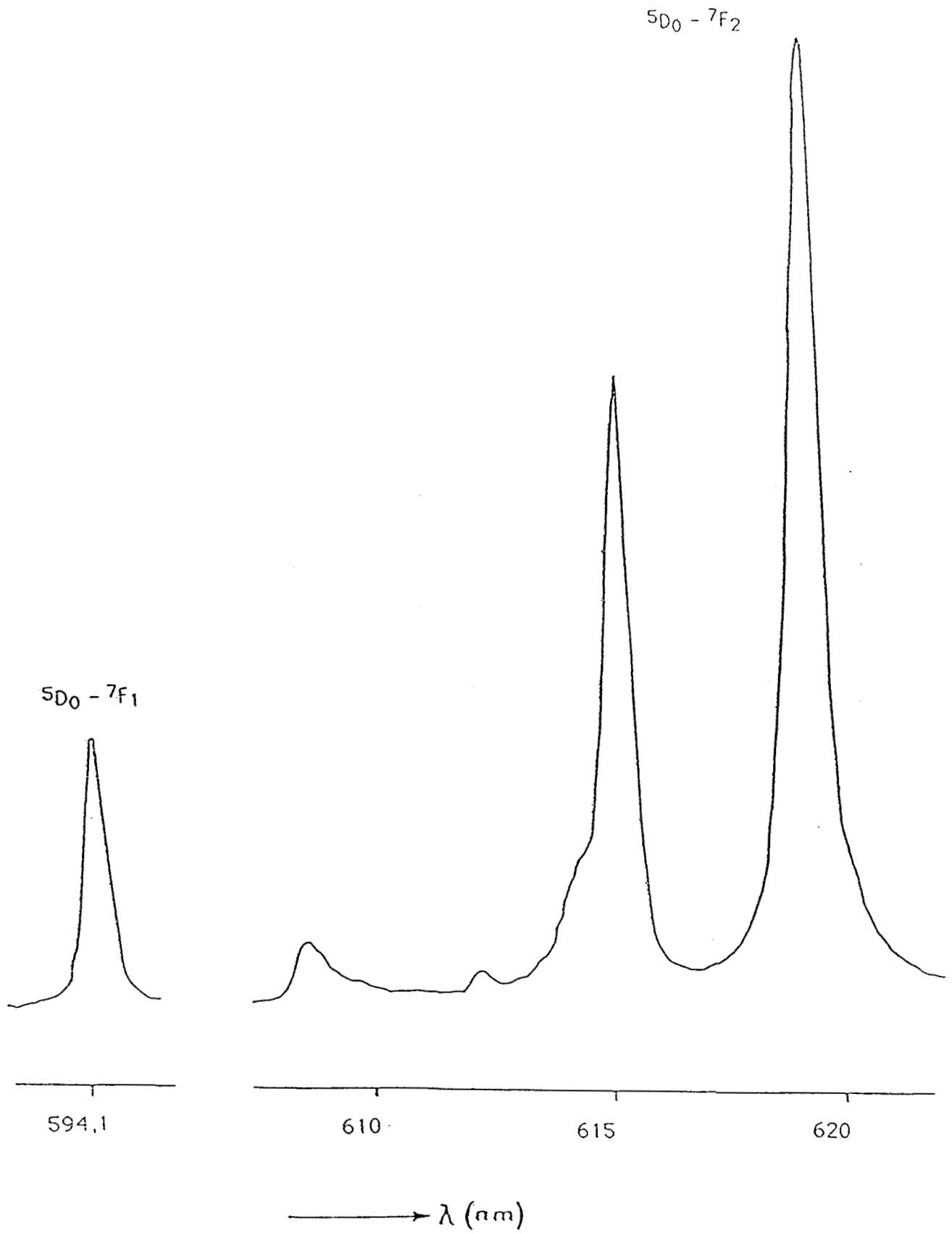


Figure 21 : Spectre d'émission de EuVO_4 ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$)

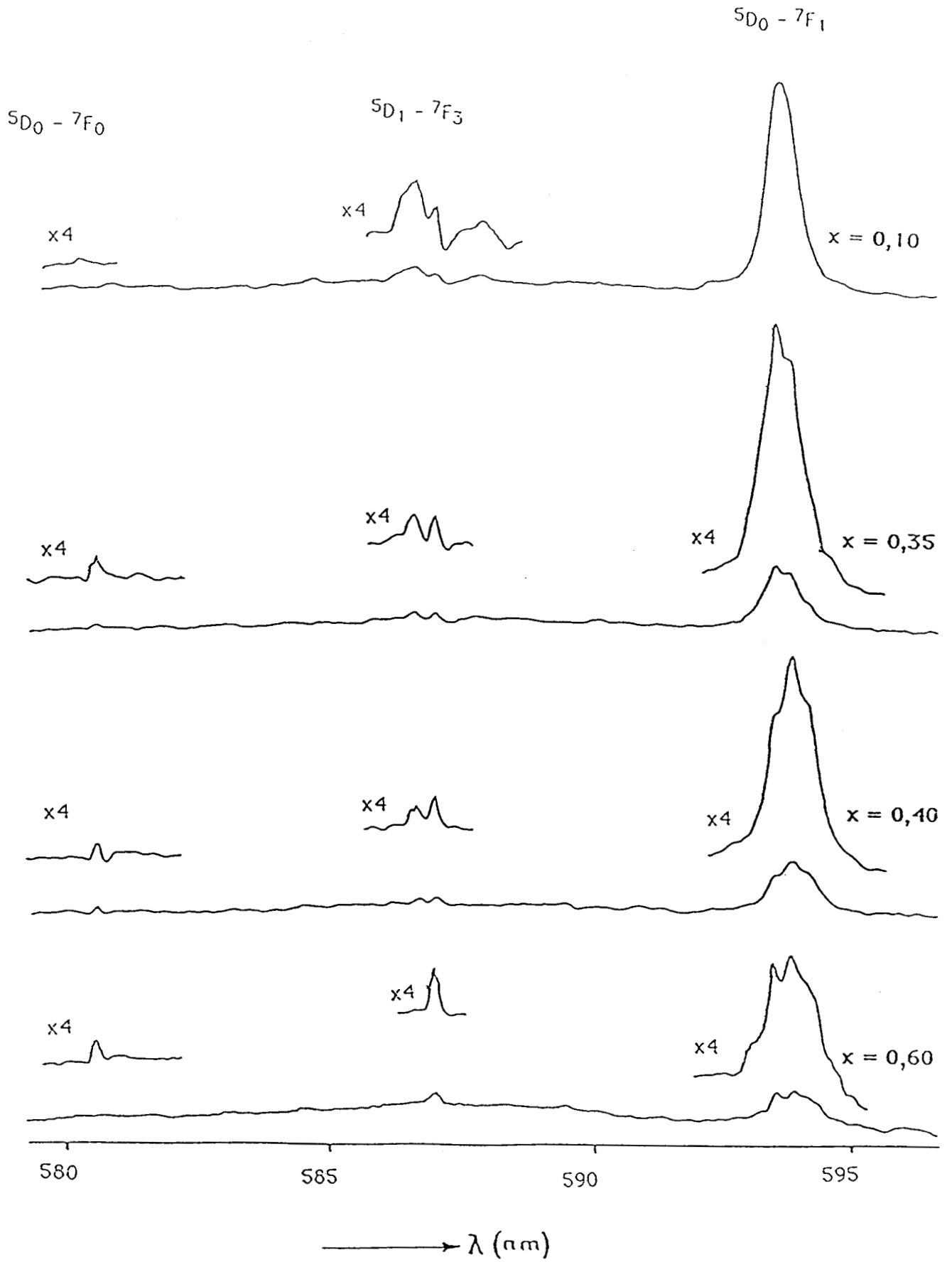


Figure 22 : Spectres d'émission des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ de structure tétragonale ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$) : (domaine spectral : 580 à 600 nm)

87

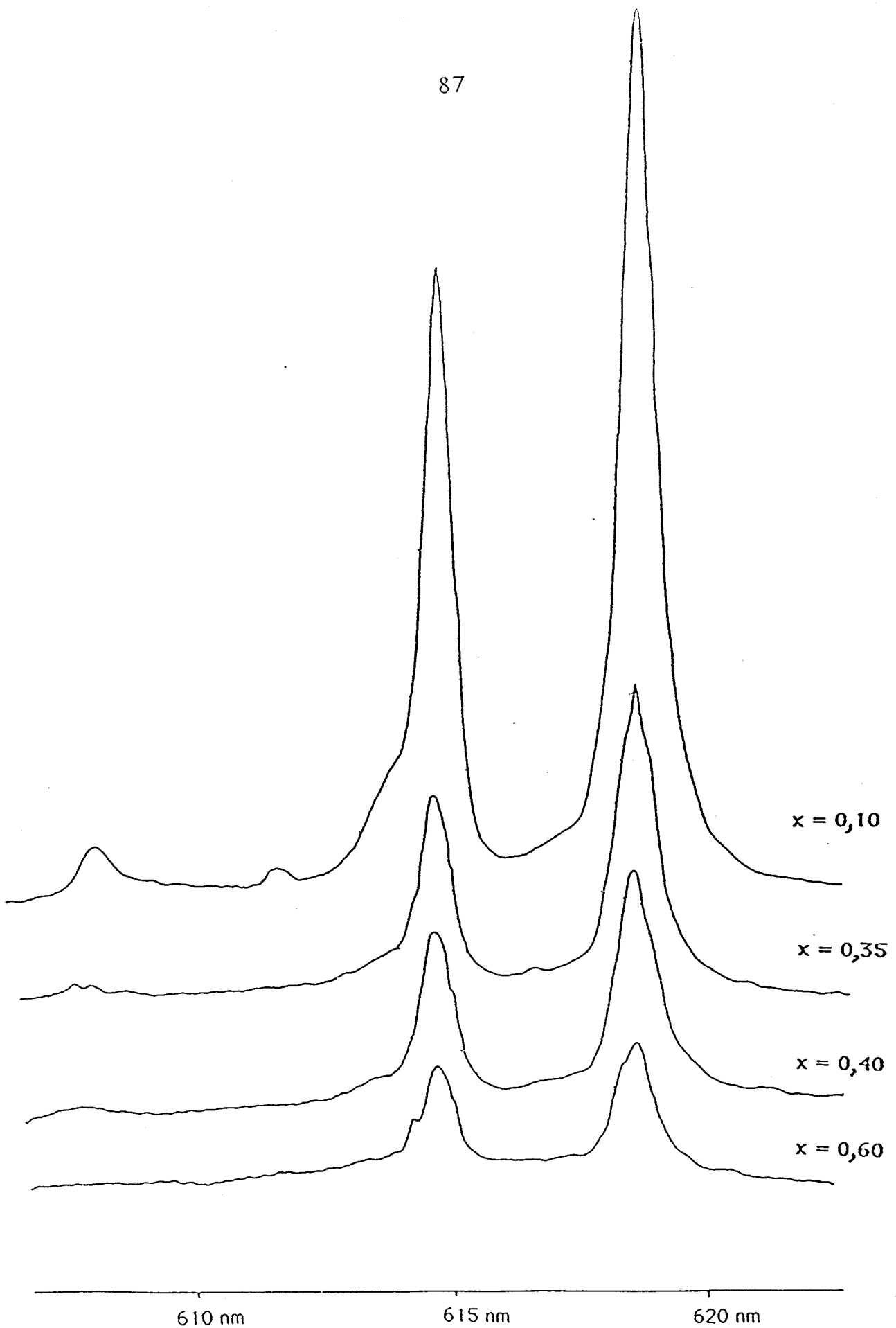


Figure 23 : Spectre d'émission des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$
de structure tétragonale ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$)
(domaine spectral : 600 à 620 nm)

Les raies observées dans les spectres d'émission de quelques composés et leurs attributions sont reportées dans le tableau 11.

IV – DISCUSSION DES SPECTRES D'EMISSION.

IV – 1 COMPOSES MONOCLINIQUES.

L'extinction de la luminescence des raies des transitions $^5D_0 - ^7F_{1,2}$ montre que ce matériau est une mauvaise matrice hôte pour la sensibilisation de l'émission de la terre rare

IV – 2 COMPOSES TETRAGONAUX.

Le nombre de raies est fonction de la symétrie du site de l'ion Eu^{3+} . Dans la structure zircon celle-ci est D_{2d} . Dans ce cas le nombre attendu est de deux pour chacune des transitions $^5D_0 - ^7F_1$ et $^5D_0 - ^7F_2$; par contre la transition $^5D_0 - ^7F_0$ est interdite et ne peut donc conduire à l'observation d'une raie. De manière générale l'attribution des transitions est effectuée à partir des valeurs de Dieke et Crosswhite (61) et du tableau 8, l'accord avec les données bibliographiques étant recherché.

L'analyse globale des spectres des composés de phase tétragonale montre que les raies rouges correspondant à la transition $^5D_0 - ^7F_2$ sont de forte intensité. La raie orangée provenant de la transition $^5D_0 - ^7F_1$ est d'intensité plus faible. Ceci vérifie les caractères D.E et D.M. respectivement des transitions $^5D_0 - ^7F_2$ et $^5D_0 - ^7F_1$ et l'occupation d'un site non centrosymétrique par l'ion Eu^{3+} .

TABLEAU 11 : Attribution des raies d'émission (nm) des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$
 ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$)

EuVO_4	$x = 0,10$	$x = 0,35$	$x = 0,40$	$x = 0,60$	$x = 0,85$	Transition
		580,4	580,5	580,5	très faible	$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$
586,1	586,5 586,8 586,7	586,1 586,6	586,6 587,1	587,0	faible	$^5\text{D}_1 - ^7\text{F}_3$
594,1	393,5	593,6 593,8	593,4 593,8 594,0	593,3 593,8 594,1	593,4 593,5 593,6 593,9 594,1 594,3	$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$
615,1 619,2	614,9 618,9	614,8 618,9	614,9 618,8	614,4 614,8 618,8	614,3 614,9 615,1 618,1 618,5 618,8 618,9 619,3	$^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$

IV -2 -1 DOMAINE $0 < x < x_c$.

Pour les composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ ($0 < x < x_c$) il n'apparaît pas la raie de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ mais la présence de la raie unique de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ pose problème avec la compatibilité de symétrie de site D_{2d} . Pour compléter l'identification des raies une mesure par spectroscopie résolue dans le temps est entreprise pour le composé EuVO_4 . Un spectre est effectué en un temps zéro et un autre en un temps de $100 \mu\text{s}$ après l'excitation (figure 24). Les deux spectres sont identiques. Les raies proviennent donc d'un même niveau ${}^5\text{D}_0$ et de ce fait d'un même site. La présence de l'euprium dans des sites de symétries ponctuelles identiques est confirmée par la non apparition de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ dans le spectre de EuVO_4 . Cependant la raie de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ reste unique. L'examen du comportement du composé $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_4$ de structure voisine, est réalisé (figure 25) pour améliorer l'interprétation. Ce spectre montre que les deux raies de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ sont nettement résolues à température ambiante. Cet échantillon étant dopé avec une faible concentration en ions Eu^{3+} , la forte concentration en T.R. de nos composés peut être avancée comme première interprétation de la raie unique. Pour diminuer les interactions, d'une part entre les ions de T.R. et d'autre part entre ces ions et le réseau, le spectre de luminescence à basse température (figure 26a et 26b) est tracé pour $\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{VO}_4$. Il montre que cette raie se dédouble sous l'influence d'un abaissement de température, la résolution devenant d'autant meilleure que la température baisse. (La température est abaissée seulement jusque 51K de manière à éviter des transformations structurales et magnétiques susceptibles de se produire à plus basse température dans les vanadates de T.R. (122)). L'écart pris crête à crête entre ces deux raies est de 0,5 nm pour le composé $x = 0,10$ à une température T de 51K. Cet écart est de 1,3 nm à température ambiante pour le composé $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_4$. Ceci semble corroborer l'hypothèse de l'effet de forte concentration en T.R.. Cependant la baisse de température n'a pas d'effet ni sur le nombre de raies de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ ni sur l'écart entre les deux raies

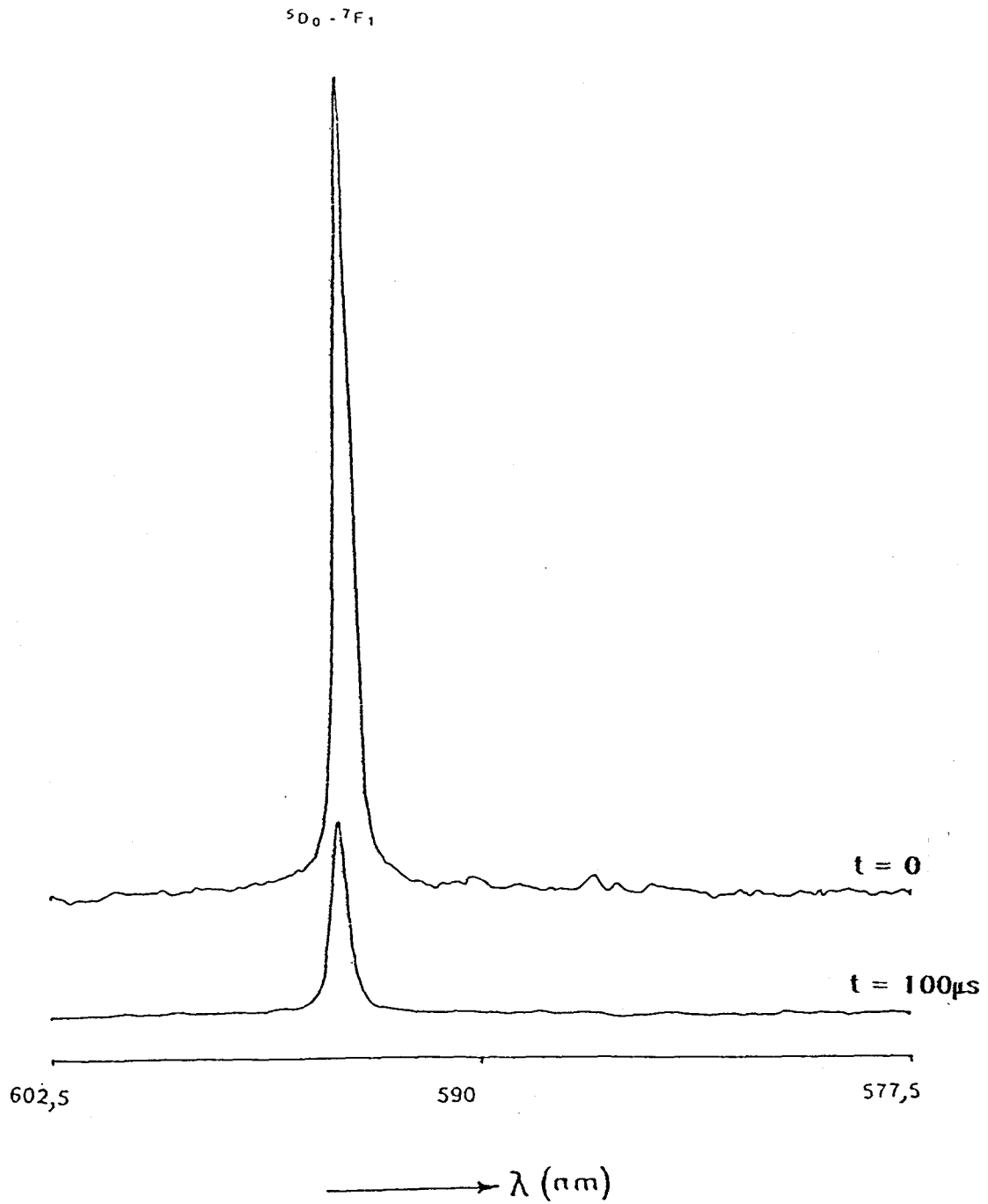


Figure 24 : Spectre d'émission de EuVO_4 résolu dans le temps
($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$)

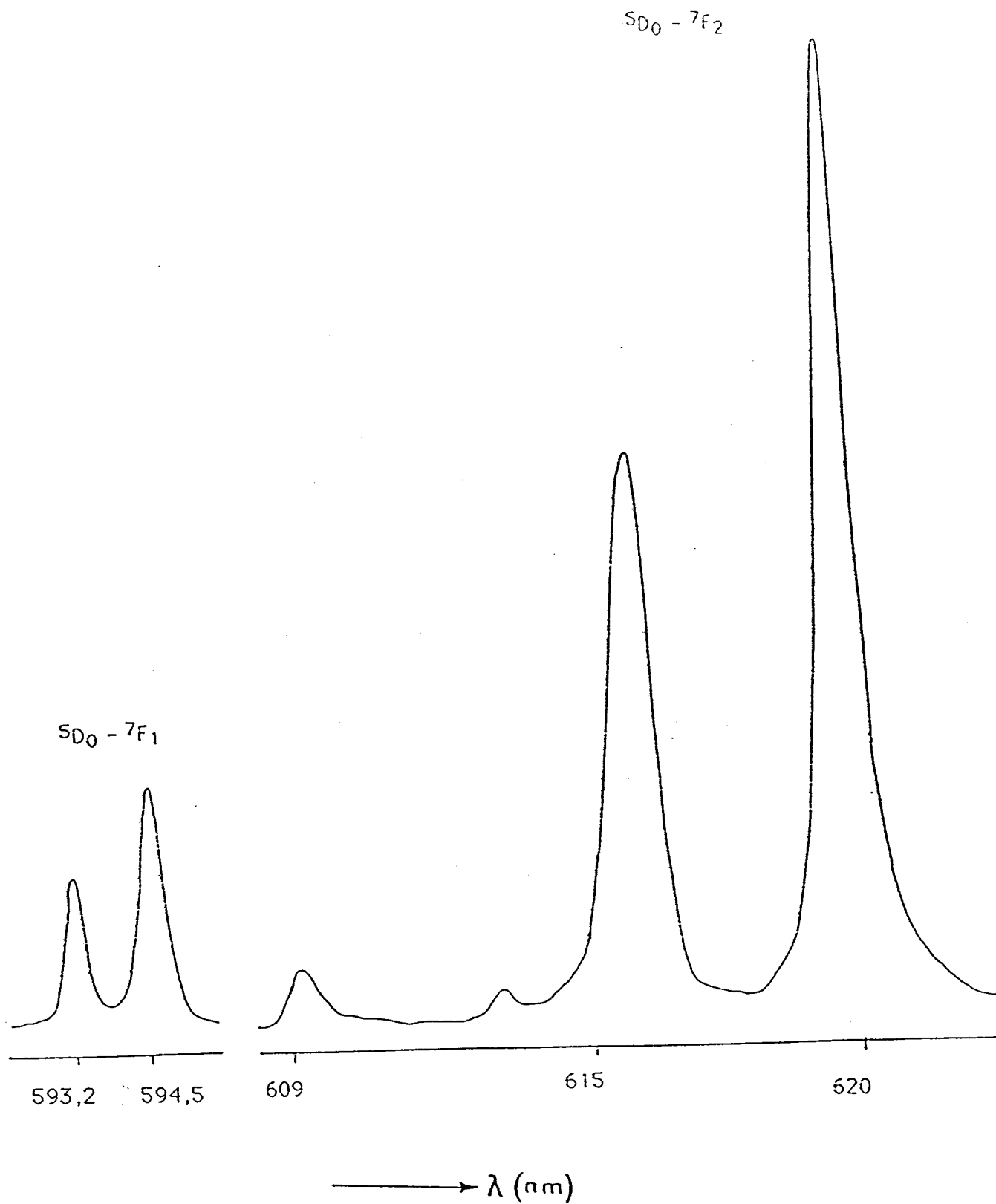


Figure 25 : Spectre d'émission du composé $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_4$
($\lambda_{\text{exc.}} = 337.1 \text{ nm}$)

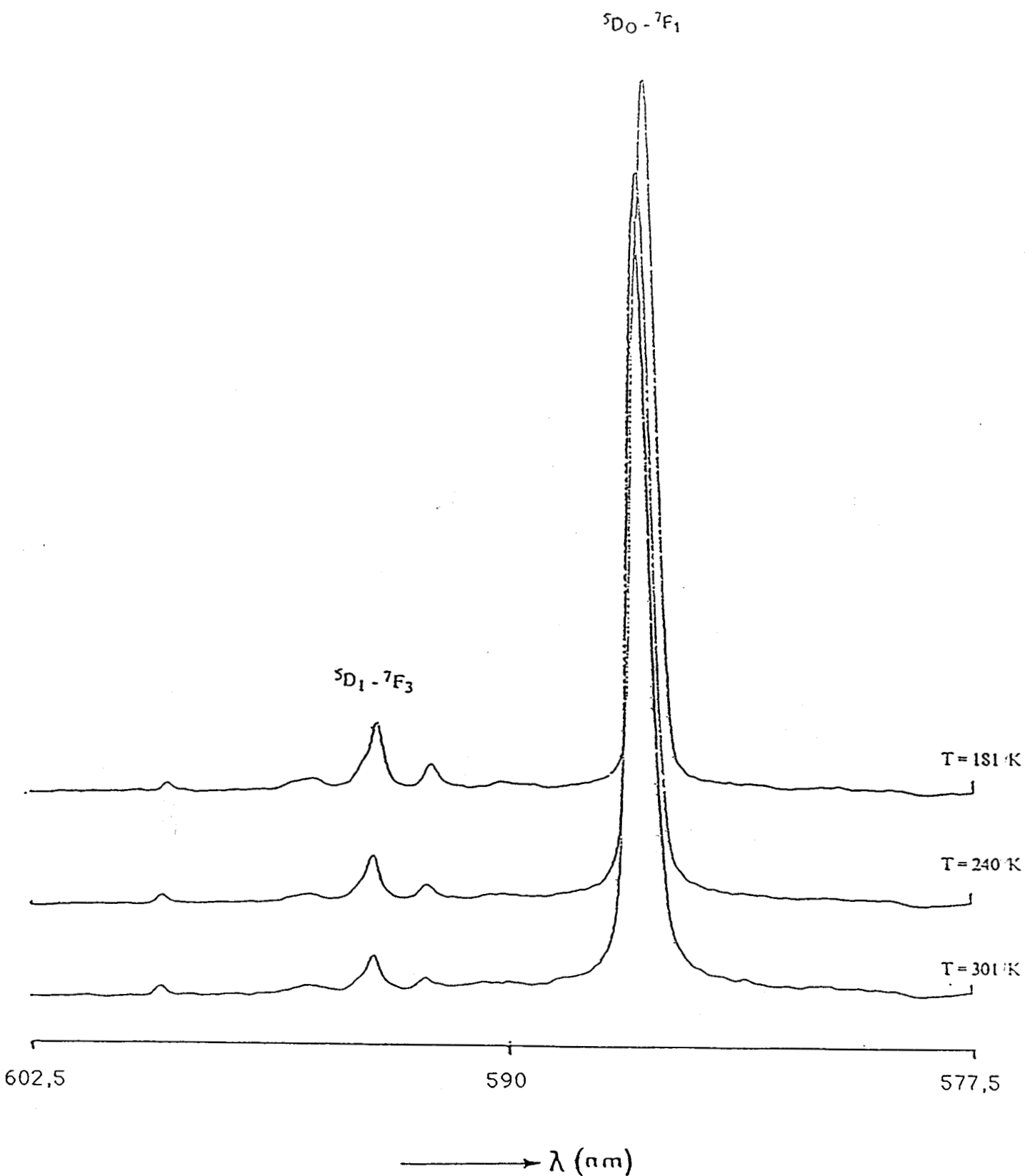


Figure 26a : Evolution du spectre d'émission du composé $\text{Bi}_{0.10}\text{Eu}_{0.90}\text{VO}_4$ en fonction de la température pour $T = 301, 240$ et 181 K ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$)

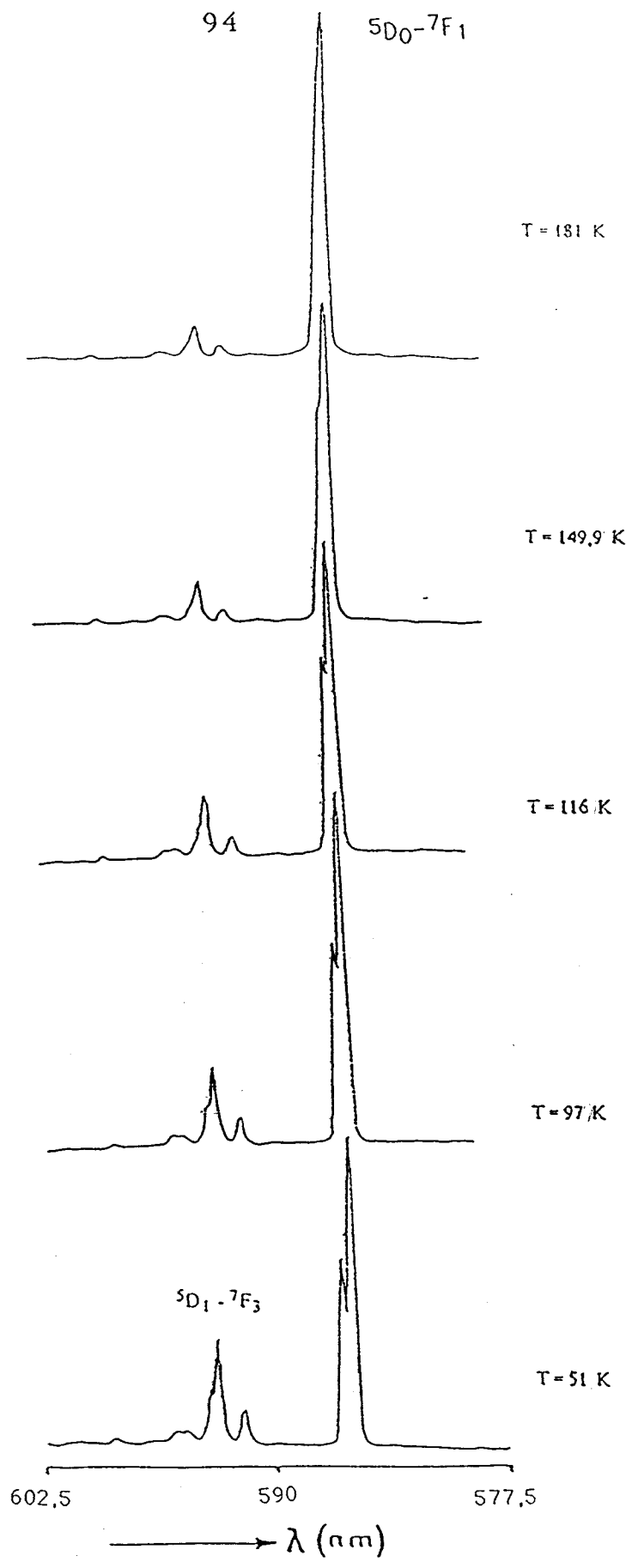


Figure 26b : Evolution du spectre d'émission du composé $\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{VO}_4$ en fonction de la température pour $T = 181, 149,9, 116, 97$ et 51 K ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$)

de cette transition qui est le même (de l'ordre de 3,8 nm) pour les deux composés $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ et $Bi_{0,10}Eu_{0,90}VO_4$. Le comportement des transitions ${}^5D_0 - {}^7F_1$ et ${}^5D_0 - {}^7F_2$ dans ces deux composés isotypiques, peut être expliqué par le type différent des transitions (respectivement D.M. et D.E.). En effet, à l'approximation du champ cristallin, il n'est pas tenu compte des interactions magnétiques entre les ions de T.R., ces ions ayant généralement une faible concentration dans les composés utilisés comme phosphores. Il semble donc que l'observation de la raie unique soit reliée à la forte concentration en T.R. de nos composés. Le très faible écart énergétique entre les raies de la transition ${}^5D_0 - {}^7F_1$ explique l'observation d'une seule raie large à température ambiante qui est alors positionnée au barycentre des deux raies initiales correspondant à cette transition. Par conséquent les résultats expérimentaux obtenus par spectrométrie d'émission à basse température et la confrontation avec des systèmes voisins permettent de conclure que l'unicité de la raie ${}^5D_0 - {}^7F_1$ est essentiellement causée par un effet de température allié à la forte concentration en ions de T.R..

Dans le spectre à basse température du composé $x = 0,10$ il est à noter l'apparition d'un très faible massif situé dans le domaine spectral de la transition ${}^5D_0 - {}^7F_0$. Il est alors conclu que la concentration critique x_c est légèrement plus faible que $x = 0,10$. Dans la suite du mémoire (chapitre IV) cette conclusion est rendue très probable par le biais de l'utilisation des soustractions de spectres Raman normalisés où le résultat semble correspondre à $x_c = 0,07$).

D'autre part, alors qu'à la température ambiante l'émission provient presque uniquement du niveau 5D_0 , à basse température il est possible d'observer des transitions bien résolues à partir de 5D_1 . L'évolution des raies en fonction de la diminution de température montre une légère baisse de la hauteur de la raie ${}^5D_0 - {}^7F_1$ alors que la hauteur des raies qui correspondent à la transition ${}^5D_1 - {}^7F_3$ augmente.

Le niveau 5D_0 est donc peuplé par "cascade" à travers les différents états des électrons f et en grande partie, par un processus non radiatif. Ce résultat confirme les travaux relatifs à l'émission de l'ion Eu^{3+} (121).

IV - 2 - 2 DOMAINE $x_c < x < 0,60$.

Pour les composés avec $x_c < x < 0,60$, l'apparition de la raie interdite ${}^5D_0 - {}^7F_0$ ainsi que des raies supplémentaires dans les transitions ${}^5D_0 - {}^7F_{1,2}$ montrent que la symétrie de site de l'ion de T.R. baisse. L'épaulement situé de part et d'autre des raies correspondant à la transition ${}^5D_0 - {}^7F_1$, implique la décomposition de la transition en au moins trois composantes (phénomène net pour $x > 0,40$). Trois étant le nombre théorique du degré de levée de dégénérescence totale du niveau 7F_1 . Parmi les huit groupes ponctuels qui causent une totale dégénérescence de 7F_1 , on trouve D_2, C_5, C_{2v}, C_2 qui sont des sous groupes du groupe D_{2d} . Les autres groupes tels que D_{2h}, C_{2h} et S_2 sont centrosymétriques et par conséquent ne peuvent être compatibles avec la fluorescence plus intense de l'émission dipolaire électrique ${}^5D_0 - {}^7F_2$ (67,123) par rapport à l'émission dipolaire magnétique ${}^5D_0 - {}^7F_1$. D'autre part la raie ${}^5D_0 - {}^7F_0$ de faible intensité peut être (88) de nature dipolaire électrique avec une symétrie de site du type C_5, C_n ou C_{nv} . Le tableau 12 reporte le nombre théorique des transitions de l'ion Eu^{3+} dans les cas des symétries D_{2d}, D_2 et C_2 .

Pour tenter d'améliorer cette interprétation, le spectre d'émission du composé $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{VO}_4$ est réalisé (figure 27). Selon les données de l'analyse X, ce composé est constitué des deux phases zircon et fergusonite. Le spectre permet de remarquer que

TABLEAU 12 : Nombre théorique des transitions de l'ion Eu^{3+} pour les sites de symétries ponctuelles D_{2d} , D_2 et C_2 .

Symétries	Transitions		
	$5D_0 - 7F_0$	$5D_0 - 7F_1$	$5D_0 - 7F_2$
D_{2d}	0	2	2
D_2	0	3	3
C_2	1	3	5

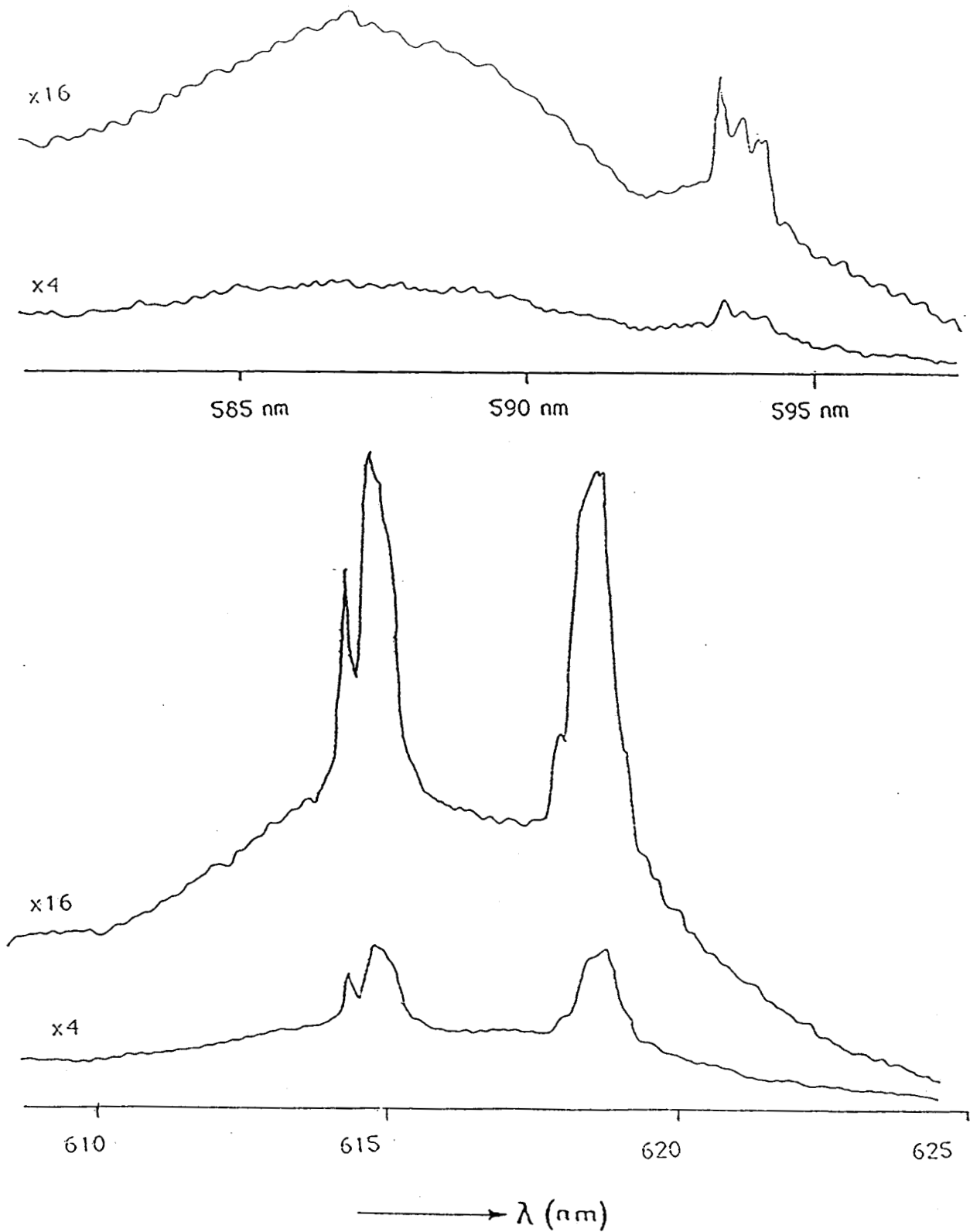


Figure 27 : Spectre d'émission de $\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{VO}_4$
($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$)

la transition ${}^5D_0 - {}^7F_1$ est constituée de plus de trois raies (nombre qui dépasse celui de la dégénérescence totale du niveau 7F_1). La même observation peut être retenue dans le cas de la transition ${}^5D_0 - {}^7F_2$. Au moins 5 et 7 raies sont comptabilisées pour les transitions respectivement ${}^5D_0 - {}^7F_1$ et ${}^5D_0 - {}^7F_2$. Ceci confirme la superposition de raies d'émission des ions Eu^{3+} situés dans au moins deux sites différents : ces raies peuvent provenir de transitions de l'ion de T.R. dans des sites de symétries de types D_{2d} (environnement type zircon), et C_2 (environnement type fergusonite).

La combinaison des données obtenues à partir du spectre du composé $x = 0,85$ et des spectres de diffraction X des composés du domaine $x_c < x < 0,60$ indiquant une structure tétragonale, ainsi que les suggestions faites au chapitre II à propos de l'apparition de la transition ${}^5D_0 - {}^7F_0$, ne permettent pas de conclure sur la symétrie de site de l'ion de T.R. dans ce domaine de concentration.

En phase tétragonale les résultats obtenus dans les deux domaines de concentration peuvent aussi être reliés à l'*hypersensibilité* de la transition ${}^5D_0 - {}^7F_2$ comme cela est signalé dans les travaux (124 - 126), le rapport des intensités des émissions rouge et orangée dépendant fortement des faibles variations de l'environnement de la T.R.. D'autre part Blasse et ses collaborateurs (67) étudient la sensibilité de la structure cristalline en considérant le rapport d'intensité de l'émission de type D.E. et D.M. dans les composés présentant des symétries de site avec ou sans centre d'inversion. La variation de ce rapport permet aux auteurs de conclure sur la déviation du site centrosymétrique en utilisant les règles de sélection concernant le type de ces transitions. Dans nos composés cette sensibilité de l'entourage de l'ion Eu^{3+} peut être mise en évidence en considérant les intensités des émissions de ces deux transitions. Par exemple l'intensité de l'émission ${}^5D_0 - {}^7F_2$ (transition D.E.) est environ 4,5 fois plus grande que celle de l'émission de la transition ${}^5D_0 - {}^7F_1$ (transition D.M.) pour le composé $x = 0,10$ et est le double dans le cas de $x = 0,60$.

Par conséquent l'intensité de l'émission D.E. baisse plus rapidement que celle de l'émission D.M. sans toutefois que le rapport des intensités relatives de ces émissions atteigne une valeur inférieure à un. Des considérations de Judd montrent l'importance de l'hypersensibilité de la transition $^5D_0 - ^7F_2$ sur les changements de symétrie (125b), les résultats précédents permettent de confirmer l'altération de la structure cristalline au voisinage de la sonde ponctuelle Eu^{3+} dans le domaine $x_c < x < 0,60$.

V - RESULTATS : DESCRIPTION DES SPECTRES D'EXCITATION.

V - 1 COMPOSES MONOCLINIQUES.

En phase monoclinique (figure 28), il est remarquable de constater la non excitation des bandes larges en particulier la bande d'absorption du groupement VO_4 , et la faible excitation des seules raies $^7F_1 - ^5D_1$ et $^7F_0 - ^5D_1$. Le spectre d'excitation de BiVO_4 (non représenté) ne montre qu'une ligne pratiquement horizontale dans le domaine spectral étudié.

V - 2 COMPOSES TETRAGONAUX.

En phase tétragonale (figure 29) l'intensité des bandes larges augmente jusqu'au composé $x = 0,10 - x_c$, puis baisse au fur et à mesure que la teneur en Bi augmente dans le réseau hôte. Par ailleurs les intensités des raies fines correspondant à l'excitation dans les transitions des électrons 4f de l'ion Eu^{3+} augmentent avec la concentration en bismuth et à fortiori avec la baisse de celle de l'ion de T.R., le phénomène étant d'autant plus net que les niveaux énergétiques sont bas.

Une attribution des raies d'excitation est donnée dans le tableau 13 pour quelques composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$.

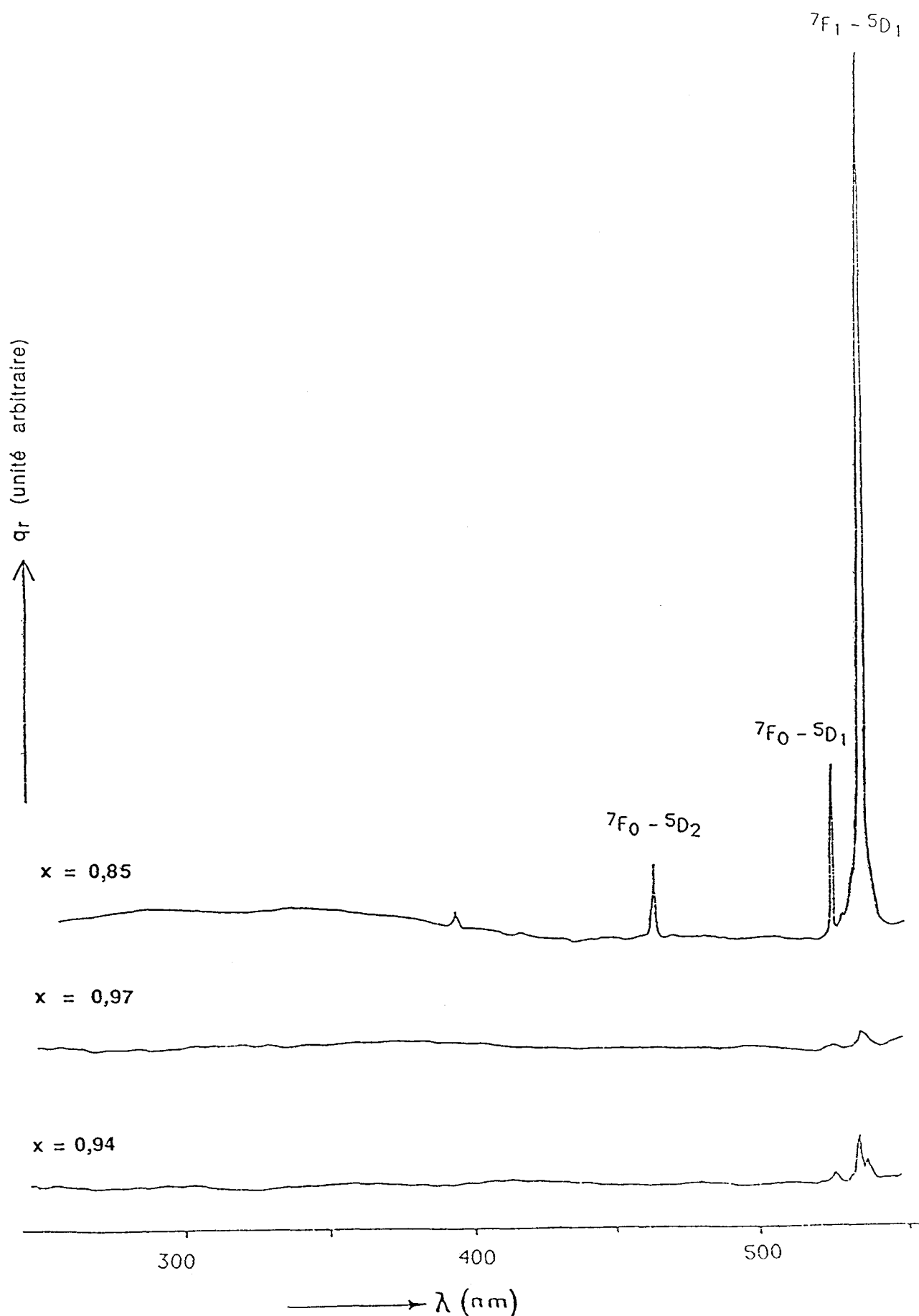


Figure 28 : Spectres d'excitation des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$
de phase monoclinique

(qr : rendement quantique en unité arbitraire, $\lambda_{\text{em.}} \sim 615$ nm)

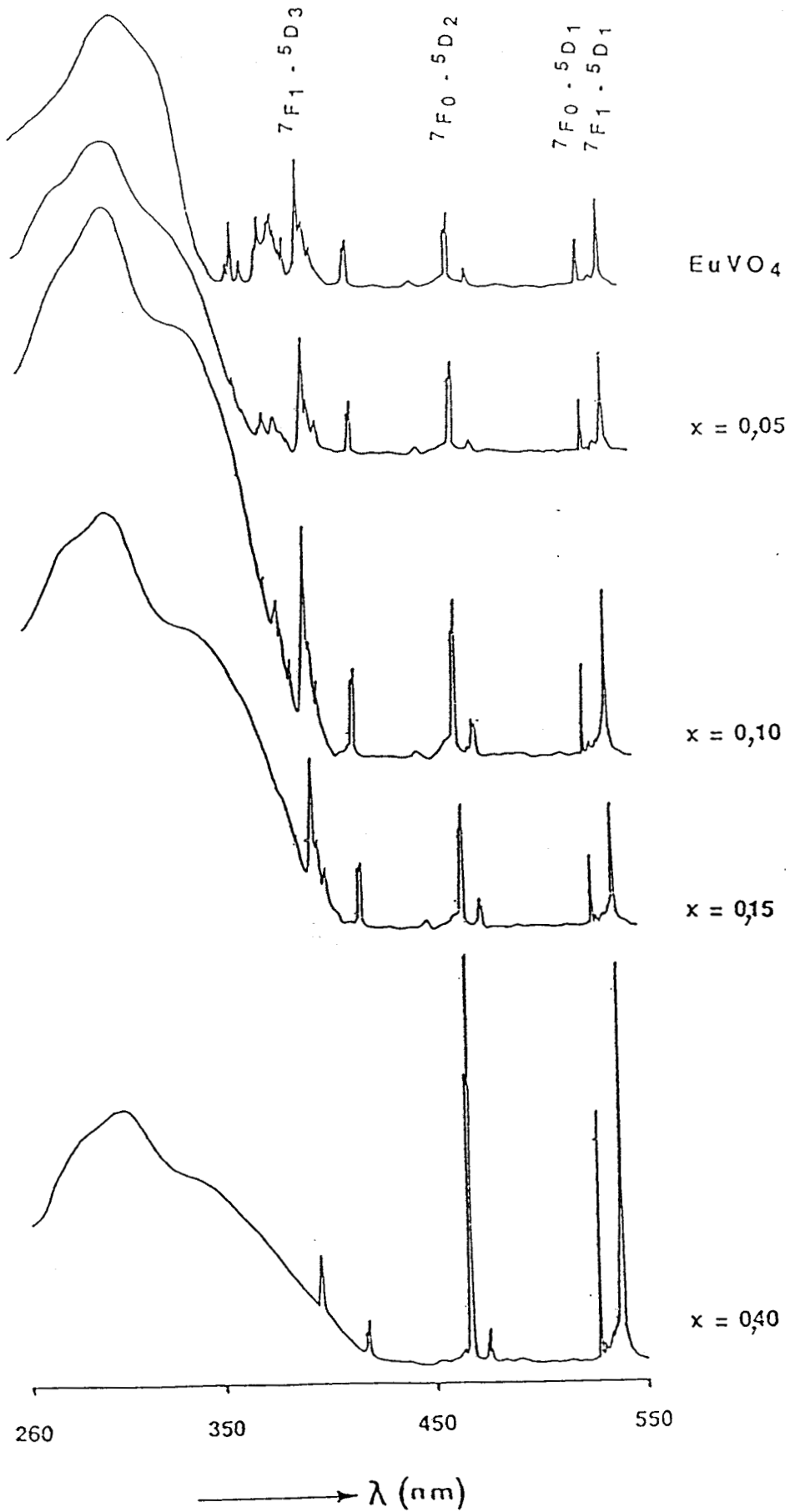


Figure 29 : Spectres d'excitation des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$
de phase tétragonale
(qr : rendement quantique en unité arbitraire, $\lambda_{\text{ém.}} \sim 615 \text{ nm}$)

TABLEAU 13 : Attribution des raies d'excitation (nm) des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$
 ($\lambda_{\text{exc.}} \approx 615 \text{ nm}$).

x = 0,40	x = 0,85	x = 0,94	x = 0,97	Transition
395,8	395			$7F_0 - 5D_4$
416,5				
417,6	très faible			$5F_1 - 5D_3$
465,3	465,5			
466,4				$7F_0 - 5D_2$
527	526,2	526	526	$7F_0 - 5D_1$
537	537,7	535,7	535,8	
538		538,5	537,8	$5F_1 - 5D_1$

La comparaison des spectres d'excitation et d'absorption des composés de la phase tétragonale $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, montre que les bandes larges ne s'étendent pas sur le même domaine spectral, les bandes d'absorption étant sensiblement plus larges dès que x est supérieur à 0,10. La figure 30 présente les spectres de $\text{Bi}_{0,40}\text{Eu}_{0,60}\text{VO}_4$. Cet exemple permet de remarquer que le pied de la bande d'absorption de ce composé s'étale jusqu'aux environs de 600 nm, alors que celui de la bande d'excitation n'atteint que les alentours de 420 nm. Une région spectrale d'absorption existe et correspond donc probablement à une bande d'*absorption inactive* en excitation. A cause du recouvrement important entre les bandes d'excitation, il est difficile de résoudre le profil de ces bandes larges.

VI – DISCUSSION DES SPECTRES D'EXCITATION.

VI – 1 COMPOSES MONOCLINIQUES.

La disparition de la bande fondamentale du réseau hôte semble traduire une dégradation de l'énergie : la phase monoclinique ne permet pas l'excitation des groupements VO_4 de la matrice hôte et par conséquent la sensibilisation hôte de l'ion Eu^{3+} est inefficace.

VI – 2 COMPOSES TETRAGONAUX.

La bande large d'excitation montre une dissymétrie. La bande principale est attribuée à l'excitation des transitions dans le groupement du vanadate VO_4^{3-} , faisant intervenir le T.C. entre V – O et l'épaulement vers les faibles énergies semble correspondre à l'excitation dans la bande A de l'ion Bi^{3+} .

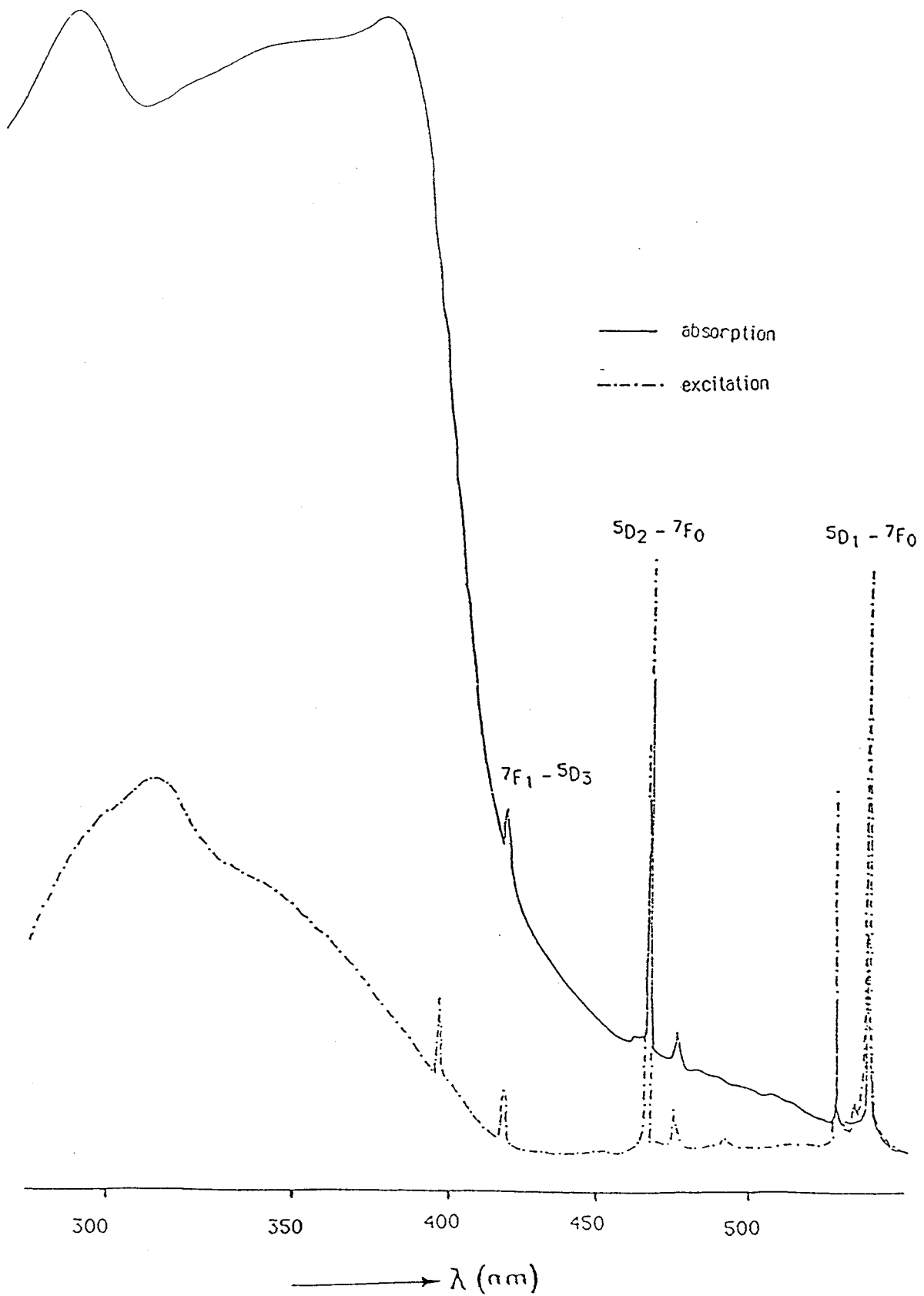


Figure 30 : Spectres d'absorption et d'excitation de $\text{Bi}_{0.40}\text{Eu}_{0.60}\text{VO}_4$ ($\lambda_{\text{ém.}} \approx 615 \text{ nm}$)

L'évolution de l'intensité des bandes larges implique une augmentation puis une baisse du rendement quantique de part et d'autre de $x = 0,10$. L'évolution de ce rendement est en parfait accord avec les résultats obtenus pour la fluorescence de Eu^{3+} , celle-ci étant supposée maximale pour le composé de concentration $x = 0,10$ proche de x_c .

En remarquant que la concentration en VO_4 est la même dans les composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ (quelle que soit la phase), la baisse de l'intensité de la bande d'excitation de VO_4 pour les composés correspondant à $x > 0,10$ peut être expliquée de la façon suivante. La sonde ponctuelle Eu^{3+} montre une baisse de symétrie du champ cristallin résultant des charges de VO_4 et de Bi^{3+} (paragraphe IV). Dans le réseau existe donc des groupements " VO_4 perturbés " et " VO_4 non perturbés " qui contribuent à la symétrie du champ cristallin respectivement des ions " Eu^{3+} basse symétrie " et des ions " Eu^{3+} haute symétrie " énoncés au chapitre II. La baisse de l'intensité de la bande d'excitation de VO_4 avec la teneur en bismuth semble traduire l'augmentation du nombre des VO_4 perturbés et/ou une plus grande fluorescence de l'ion Bi^{3+} . De ce fait, la très faible bande d'excitation entre 250 et 400 nm dans le spectre du composé diphasé $x = 0,85$ peut être attribuée à l'excitation des VO_4 non perturbés dans la phase zircon, la phase fergusonite ne montrant pas de bande d'excitation (figure 28). Le modèle proposé au chapitre II permet d'associer les VO_4 perturbés aux centres $\text{Bi} - \text{VO}_4$.

VI - 3 LIAISON AVEC LES DONNEES DE L'ANALYSE STRUCTURALE.

Il est intéressant d'expliquer les petites altérations de la structure détectées par les spectres d'émission, et non détectées par les diffractions de R.X. en tenant compte des fluctuations structurales et optiques rencontrées dans la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et des propriétés physiques des matrices hôtes EuVO_4 et BiVO_4 .

Comme il est supposé dans le chapitre II , la baisse de symétrie de site de l'ion de T.R. est étroitement liée aux centres bismuth-vanadate. La combinaison des résultats spectroscopiques précédents suggère que les ligandes de Bi dans les composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ ($x_c < x < 0,60$) créent autour des ions Eu^{3+} un champ cristallin de symétrie plus faible que celle du champ cristallin existant dans la matrice zircon EuVO_4 . Le site de Eu^{3+} peut être de plusieurs types, chacun donnant un groupe de raies qui lui est propre et ces groupes de raies s'interpénètrent. Dans le cas des ions Eu^{3+} basse symétrie, la "distorsion" ou "altération" des sites des ions Eu^{3+} peut provenir d'un faible déplacement des ions environnants ; il en résulte une variation de la géométrie des ligandes que constitue le dodécaèdre AO_8 (figure 7c). Cette image est suggérée dans le chapitre II pour interpréter la présence de la raie d'absorption de la transition ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$. Elle est complétée en considérant que deux groupes de quatre oxygènes dans les tétraèdres de la maille sont dans des orientations différentes causées par la présence de l'ion bismuth, par rapport aux autres tétraèdres dans le réseau. Etant moins lourds que les atomes Bi et V, les oxygènes permettent des faibles variations des distances dans la maille et dans les groupements VO_4 , ceux ci restant néanmoins tétraédriques.

La baisse ou l'altération de la symétrie du site dans la structure $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ ($x > x_c$) n'étant pas décelée par la technique de diffraction des rayons X (des raies de diffraction supplémentaires dans les composés supposés de phase unique ne sont pas détectées), la non résolution des altérations par cette technique peut être due à plusieurs considérations.

La technique de diffraction de rayons X ne donne qu'une moyenne des altérations : la structure type zircon présentant des "trous structuraux" permet alors de faibles changements de distances au voisinage des ions A (A = Bi, Eu). Les spectres d'émission reflètent la variation de site en site et la sonde ponctuelle structurale haute résolution Eu^{3+} fait ressortir les changements dans son environnement qui est en partie constitué par les centres Bi - VO_4 . La constance du rapport des paramètres c/a implique qu'aucun axe cristallographique n'est privilégié pour les déplacements d'atomes (d'ailleurs dans la phase monoclinique de BiVO_4 , les orientations des domaines ou frontières ferroélastiques sont définies par l'orientation des déformations et non par un axe cristallographique du réseau (53)). Ceci semble traduire une distribution aléatoire des variations concernant les deux groupes des oxygènes des tétraèdres. Les forces qui guident le changement d'allure des spectres ainsi que la structure sont alors localisées au voisinage du tétraèdre influencé par la présence du bismuth. A l'image des domaines existant dans le réseau de BiVO_4 en phase ferroélastique fergusonite, nous pouvons suggérer que les centres Bi - VO_4 créent localement des "micro-domaines" ferroélastiques, résultant de contraintes résiduelles microscopiques au voisinage de ces centres.

Ainsi l'instabilité structurale locale des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ semble être menée par la phase ferroélastique et le spectre d'émission en donne une image microscopique. La ferroélasticité de BiVO_4 alliée la ferroélectricité de EuVO_4 (31) semblent expliquer ces instabilités locales dans les oxydes mixtes $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$.

Il est remarquable de noter dans le spectre d'excitation des raies fines (correspondant aux transitions provenant des niveaux $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_2$ vers les niveaux $^7\text{F}_1$ et $^7\text{F}_0$ dont l'intensité augmente, malgré la décroissance progressive de la teneur en T.R., tandis que la bande large d'excitation de l'hôte baisse. A ce stade d'avancement des travaux, il ne nous est pas permis de donner une interprétation de ces phénomènes. Cependant, il peut être conclut que dans les composés ($x > x_c$) l'excitation dans la bande

large de l'hôte n'est pas conseillée mais plutôt, une excitation sélective dans les niveaux de Eu^{3+} (sans pour autant qu'elle soit efficace pour la luminescence Eu^{3+}). De ce fait le mécanisme de transport de l'énergie pendant le transfert de cette énergie aux centres responsables de la luminescence dans la matrice hôte semble être, plus fortement corrélé aux propriétés physiques du matériau qu'à la teneur en T.R. dans cette matrice. Cette suggestion rejoint celle de Devrie et ses collaborateurs qui montrent que l'inefficacité de la luminescence de Eu^{3+} peut ne pas être due essentiellement à la concentration de cet ion (127).

VII – MECANISME DE TRANSFERT D'ENERGIE DANS $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$.

VII - 1 COMPOSES MONOCLINIQUES.

Dans la matrice hôte BiVO_4 l'énergie est complètement perdue. Elle semble être capturée dans des pièges qui peuvent correspondre aux contraintes internes dans le matériau lui-même, appartenant entre autres aux domaines ferroélastiques de la phase monoclinique de BiVO_4 . Outre les propriétés para-ferroélastiques, ce composé présente une biréfringence (128,129). De ce fait le transfert de l'onde par le réseau peut avoir un axe particulier de propagation. La matrice BiVO_4 présente aussi des propriétés photoélastiques (128) et la propagation d'une onde acoustique est complètement amortie (130). Ceci suggère que l'énergie se propage par les liaisons entre les atomes et il est possible qu'il existe un effet acoustique dans ce matériau. Le mécanisme semble donc être lié aux propriétés physiques et optiques du matériau et l'énergie d'excitation dans cette matrice est alors dégradée thermiquement.

VII - 2 COMPOSES TETRAGONAUX.

VII - 2 - 1 MECANISME PROPOSE DANS LE COMPOSE EuVO_4 .

La luminescence de Eu^{3+} peut être sensibilisée par les groupements VO_4 et l'excitation directe de l'ion Eu^{3+} . EuVO_4 étant un solide à grande concentration en T.R., on s'attend à ce que la luminescence de Eu^{3+} soit complètement éteinte par l'effet d'étouffement par concentration selon Van Uitert (90), d'autant plus qu'à température ambiante, les transferts $\text{VO}_4 - \text{VO}_4$ sont plus ou moins gênés par l'étouffement thermique. L'émission de Eu^{3+} dans EuVO_4 peut être alors expliquée par l'absorption coopérative (131) entre les ions Eu^{3+} après excitation ce qui, par l'intermédiaire des interactions $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$, donne naissance à une luminescence coopérative de ces ions (132). Le transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} a lieu par un processus de résonance via les transferts $\text{VO}_4 - \text{VO}_4$, ceux-ci n'étant pas exclus du processus puisque la sensibilisation est dans la matrice hôte.

VII - 2 - 2 MECANISME PROPOSE DANS LES COMPOSES $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ ($x > 0$).

L'excitation de la fluorescence de nos composés réalisée par sensibilisation de l'hôte a lieu principalement dans la bande d'absorption de VO_4 . La bande A de l'ion Bi^{3+} se trouvant dans la gamme spectrale de la bande VO_4 , la transition $^1\text{S}_0 - ^3\text{P}_1$ des électrons $6s^2$ est alors excitée. De ce fait dans les composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, la luminescence de Eu^{3+} peut être sensibilisée par les deux sensibilisateurs : VO_4 et Bi.

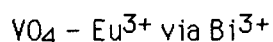
- COMPOSES : $0 < x < x_c$.

Le composé de concentration x_c présente le maximum de fluorescence et généralement la concentration critique peut être utilisée comme mesure de la

probabilité de transfert d'énergie dans le réseau considéré. La luminescence étant maximale pour x_c la probabilité de transfert d'énergie vers les centres Eu^{3+} est grande. Cependant il est remarquable que la concentration x_c soit importante par rapport aux concentrations habituelles de Bi^{3+} en tant que sensibilisateur dans les phosphores ; en effet à fortes concentrations, l'ion Bi^{3+} peut jouer le rôle de tueur. L'effet observé peut s'expliquer en remarquant que dans le composé de concentration x_c , le rapport entre les concentrations de Bi^{3+} et Eu^{3+} est pratiquement le même que les rapports entre Bi^{3+} et Eu^{3+} utilisés dans les phosphores comme par exemple le composé coactivé $\text{Y}_{0,945}\text{Eu}_{0,05}\text{Bi}_{0,005}\text{VO}_4$ (40). La forte concentration en T.R. et la distribution statistique (signalée dans le chapitre I) de Bi^{3+} dans le réseau, semble impliquer que, dans la structure zircon, les ions Bi^{3+} soient essentiellement isolés électroniquement jusque la concentration x_c . Par conséquent la probabilité de transfert d'énergie Bi - Bi est très faible, la distance entre ces ions étant beaucoup plus grande que leur distance critique R_c de probabilité de transfert. De ce fait Bi est considéré comme une impureté sensibilisatrice ou coactivateur de l'émission de Eu^{3+} et VO_4 est le sensibilisateur hôte. Le mécanisme de transfert d'énergie proposé pour les composés du domaine $0 < x < x_c$ peut alors être celui relaté par Datta (31) ou Boulon (30,73) pour les phosphores contenant l'ion Eu^{3+} coactivé par Bi^{3+} .

D'une part VO_4 absorbe l'énergie d'excitation et la transfère à d'autres groupements VO_4 par interaction d'échange, jusqu'à rencontrer les centres Eu^{3+} . (T.C. $\text{VO}_4 - \text{Eu}^{3+}$). D'autre part, pour ce groupe de composés le domaine spectral de la bande d'excitation est sensiblement celui de la bande d'absorption. La bande principale correspond alors à celle de VO_4 tandis que l'épaule vers les faibles énergies semble faire intervenir principalement la bande A_T de la bande A de l'ion Bi^{3+} . Cette dernière bande augmente l'intensité relative de la bande fondamentale de la matrice hôte EuVO_4 , avec une teneur croissante en Bismuth. Lors de l'excitation dans l'hôte un transfert d'énergie entre les composantes Bi - Eu est alors probable. De plus une partie de la bande d'excitation attribuée à l'ion Bi^{3+} recouvre une partie de celle attribuée à VO_4 mettant ainsi en

évidence un transfert d'énergie probable entre Bi^{3+} et VO_4^{3-} pour ces composés. Par conséquent le chemin de l'énergie transférée semble être le suivant :



– COMPOSES : $x_c < x < 0,60$.

Lorsque $x > x_c$, la présence de Bi^{3+} à forte concentration implique une sensibilisation de l'hôte par Bi^{3+} . Au niveau des processus de transfert, la présence des deux sensibilisateurs hôtes Bi et VO_4 n'est pas efficace puisque l'émission de Eu^{3+} est étouffée graduellement avec l'accroissement de la teneur en Bi. La luminescence du groupe vanadate étant fortement influencée par la nature de son environnement dans le réseau, la problématique est celle de la compréhension de cette influence.

A forte concentration ($x > x_c$) des ions Bi^{3+} dans EuVO_4 la distance entre les centres susceptibles d'être sensibilisateurs est alors inférieure à la distance critique correspondant au rayon R_c de la sphère de centre Eu^{3+} et de fortes interactions peuvent se produire entre ces centres. Selon Boulon la durée de vie de la fluorescence jaune des orthovanadates activés par l'ion Bi^{3+} est nettement plus courte que celle liée à l'émission bleue des matrices pures (132). L'inefficacité de la sensibilisation de l'émission de Eu^{3+} peut alors être expliquée par la durée de vie de l'émission de Bi^{3+} qui est plus courte que celle de l'émission de VO_4 (119), (durée de vie qui devient plus courte par le biais des interactions entre les ions Bi^{3+}). De ce fait les processus de transfert entre les composantes $\text{VO}_4 - \text{VO}_4$ ne sont pas assez rapides et peuvent rentrer en compétition avec les processus de transfert des composantes Bi - Bi et/ou Bi - O, lors d'une migration d'énergie vers les ions Eu^{3+} . De plus l'excitation du groupement VO_4 se trouve amoindrie et dégradée en fonction de la teneur croissante du Bismuth. Dans les composés étudiés, la dégradation de l'énergie et l'inefficacité du transfert aux

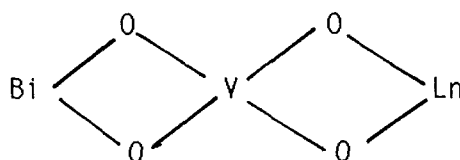
centres Eu^{3+} , semblent être corrélées à l'existence d'une partie de la nouvelle bande d'absorption dans le réseau hôte EuVO_4 en relation avec la bande A de l'ion Bi^{3+} et dont une partie est inactive en excitation. La bande A_X , située à plus faible énergie que la bande A_T , peut correspondre à la bande inactive. Il est noté au chapitre II que la bande A_X est thermiquement remplie par la bande A_T . De ce fait l'énergie d'excitation dans A_X semble être perdue dans des transitions non radiatives. Le bismuth joue alors un rôle de tueur (quencher) de l'émission du groupement VO_4 . Ce rôle semble être traduit par la baisse de l'intensité de la bande d'excitation. Cette baisse d'intensité est en relation avec une grande probabilité des processus non radiatifs qui semble exister principalement dans les centres $\text{Bi} - \text{VO}_4$: l'absorption de l'énergie est beaucoup plus effective dans les processus faisant intervenir les composantes $\text{Bi} - \text{VO}_4$ ou $\text{Bi} - \text{Bi}$ que celles de $\text{VO}_4 - \text{VO}_4 - \text{Eu}$ et même $\text{Bi} - \text{Eu}$. La forte probabilité des transitions non radiatives entraînant de faibles rendements, contribue à diminuer la durée de vie du niveau responsable de l'émission des centres qui transfèrent leur énergie.

Une baisse de symétrie de site de la T.R. est montrée et donc l'environnement constitué par Bi et VO_4 perturbe celui de la T.R.. Il est alors supposé que l'énergie absorbée par un groupement " VO_4 non perturbé " n'est pas identique à un " VO_4 perturbé ". Lors des transferts des groupements $\text{VO}_4 - \text{VO}_4$, certains d'entre eux sont de ce fait non résonants : les centres $\text{Bi} - \text{VO}_4$ semblent ainsi constituer des pièges de l'énergie excitatrice. Ce modèle est vérifié par le spectre d'excitation, puisque plus la teneur en Bi croît plus le nombre de centres tueurs $\text{Bi} - \text{VO}_4$ augmente, le nombre maximal de centres pièges $\text{Bi} - \text{VO}_4$ étant trouvé dans la matrice BiVO_4 , l'excitation de la bande de groupement VO_4 étant inexistante. Par conséquent la bande d'excitation de $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ pour $x > x_c$ est interprétée comme étant constituée par les VO_4 non perturbés restants dans le réseau. Tout se passe donc comme si l'émission de VO_4 est bloquée par la présence de l'ion Bi , l'énergie absorbée ayant une route alternative entre ces deux sensibilisateurs hôtes.

Pour ce groupe de composés le chemin de transfert d'énergie suivant peut donc être suggéré : VO_4 absorbe l'énergie puis la transfère à un autre VO_4 . Lorsque ce VO_4 est dans un environnement ne contenant pas Bi, l'énergie est utilisée vers un autre VO_4 ou vers Eu^{3+} . Par contre quand l'ion Bi est présent, il se forme un centre Bi - VO_4 , l'énergie est absorbée par ce centre piège, Bi jouant alors le rôle de tueur (il absorbe sans que sa bande d'absorption soit totalement excitée).

VII - 3 MODELISATION SELON GUBANOV ET VAN UITERT (120).

Malgré le rôle joué par la présence dans son environnement d'élément de transition, le faible recouvrement relatif aux électrons 4f localisés près de la couche $5s^25p^6$ avec les ions voisins permet d'appliquer la théorie du champ cristallin dans l'interprétation des raies fines de la T.R.. Les études et les conclusions de Gubanov et Ellis permettent cependant de montrer que le cluster EuO_8^{13-} est moins localisé que le laisse supposer la théorie du champ cristallin, mais plutôt que les états d'énergie se mélangent appréciablement avec les ligandes des orbitales 2p et jouent alors un rôle non négligeable dans la formation des liaisons chimiques du cluster. Le rôle joué par les oxygènes n'est pas clair mais apparemment très important, ceux-ci participant aux différents T.C. entre A - O et V - O et aux liaisons dans le réseau. La structure de type zircon place VO_4 et les cations A (A = Bi, Eu) sur un axe de même symétrie et d'un point de vue schématique dans nos composés, les positions des atomes peuvent être représentées par des ponts de liaison entre les cations A et VO_4 de la façon suivante :



Comme il est montré lors de l'étude du composé $YVO_4:Eu$ (111), les orbitales de liaison π du groupement VO_4^{3-} recouvrent deux cations A^{3+} différents le long de l'axe S_4 ; dans cette direction , il y a donc un recouvrement continu des orbitales de liaisons π du groupe VO_4^{3-} et des orbitales de A^{3+} . Dans le cas de nos composés les deux cations différents peuvent être Eu^{3+} et Eu^{3+} ou Bi^{3+} et Eu^{3+} ou encore Bi^{3+} et Bi^{3+} , la distribution étant supposée aléatoire lors de la substitution. Par ailleurs Cruickshank étudie le rôle des orbitales 3d dans les liaisons π dans les groupes XO_4^{3-} (133). Les résultats obtenus peuvent être étendus au groupement VO_4 : il existe un double système de liaison π dans le tétraèdre, impliquant deux orbitales d du vanadium. Ces orbitales sont utilisées simultanément quand le cation central est tétraédriquement coordonné aux oxygènes, formant ainsi de fortes orbitales moléculaires, ce sont ces orbitales de l'atome central qui sont perturbées. La formation de ponts entre Bi et VO_4 , entraîne un recouvrement des fonctions d'onde des cations séparés par les anions O^{2-} considérablement accru par les mélanges des fonctions d'onde 2p des ions oxygènes O^{2-} dans les fonctions d'onde des cations A ainsi que par le mélange des orbitales $6s^2$ et 3d. De plus, le recouvrement continu des orbitales π et l'expansion de la couronne électronique qui en résulte créent une situation favorable pour l'étouffement par concentration selon Van Uitert (110). Il est donc suggéré que ce soit par ce mécanisme que Bi^{3+} étouffe l'émission de VO_4 dans les fortes concentrations en bismuth les centres Bi - VO_4 servant de trappe à énergie.

VIII – CONCLUSION.

Les composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ se révèlent intéressants pour l'étude de la luminescence de l'ion trivalent Eu^{3+} . Le choix de l'excitation dans le groupement VO_4 est conditionné par le fait que ce groupement est un sensibilisateur efficace pour l'émission de l'ion Eu^{3+} , dans le phosphate. Dans les composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, l'excitation de ce groupement n'est pas toujours efficace.

A faible concentration en Bi ($x < x_c$), la luminescence de Eu^{3+} est attribuée aux transferts d'énergie régulés par interaction d'échange entre les VO_4 , selon le mécanisme suivant : $\text{VO}_4 - \text{Eu}$ via Bi. Dans ce groupe de composés, le bismuth joue un rôle de sensibilisateur de l'émission de la terre rare Eu^{3+} .

A forte concentration, le bismuth influence les bandes d'absorption et d'excitation de ces composés ($x > x_c$) par interactions multipolaires entre ces ions. Les interactions multipolaires entre les ions Bi^{3+} et la formation des centres Bi - VO_4 susceptibles de créer des ponts Bi - O - V - O, induisent des pièges à énergie. Ces centres sont considérés comme centres tueurs de la luminescence de Eu^{3+} , les deux sensibilisations par Bi et VO_4 s'annihilent entre elles : le Bismuth joue un rôle de tueur (quencher) de la luminescence du groupement VO_4 arrêtant le transport de l'énergie lors des processus de T.C. $\text{VO}_4 - \text{VO}_4 - \text{Eu}$, la structure de bandes du réseau étant fortement perturbée par la présence de Bi. De légères distorsions sont aussi créées dans le réseau $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ par la présence des centres Bi - VO_4 . Celles-ci sont mises en évidence par la sonde ponctuelle haute résolution Eu^{3+} qui montre des raies supplémentaires dans le spectre de luminescence traduisant une baisse de la symétrie D_{2d} du site de l'ion Eu^{3+} dans le réseau hôte de type zircon.

Cette étude montre aussi, que la concentration en activateurs n'est pas le paramètre essentiel de l'efficacité de la luminescence des centres activateurs, mais que les propriétés physiques et optiques du réseau hôte sont à considérer puisque celui-ci

sert au transport de l'énergie qui entre dans les mécanismes du transfert de cette énergie aux centres émetteurs. Cette dernière suggestion est appuyée par l'exemple de la matrice BiVO_4 , dans laquelle l'excitation des groupements VO_4 est complètement dégradée ; malgré la faible concentration de Eu^{3+} , la luminescence provenant des raies des transitions $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_{1,2}$ est complètement éteinte. Ce phénomène est attribué aux propriétés physiques de BiVO_4 . En particulier de part l'existence de la ferroélasticité dans le réseau en phase monoclinique, les contraintes internes dans le réseau alliées aux centres $\text{Bi} - \text{VO}_4$ semblent servir de piège à énergie lors de l'excitation dans la bande fondamentale de la matrice.

Chapitre IV :

ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES
 $Bi_n Ln_{1-n} VO_4$ ($Ln = Eu^{3+}, Gd^{3+}$)
PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

I – INTRODUCTION

La spectroscopie de diffusion Raman peut jouer un rôle important dans l'étude des transitions de phase des matrices à dominante oxygène sous l'influence de la température et de la pression. En particulier lors de la transition de phase de BiVO_4 (évoquée au chapitre I) un couplage entre les modes optique, acoustique et le mode mou (dépendant de la température) est observé grâce à cette technique (134-136).

En ce qui concerne les vanadates de terres rares, Elliot et ses collaborateurs décrivent les spectres de diffusion Raman de quelques composés et étudient également le comportement de leurs spectres électronique et de phonon sous l'influence de la température (137). Cette étude montre qu'il existe des transitions structurales à basse température pour TbVO_4 et DyVO_4 . Ces transitions sont causées par un couplage entre les déplacements des ions dans le réseau et les états électroniques de l'ion de T.R. (122,138,139). Ces mêmes composés présentent une transition zircon - scheelite à haute pression qui a été étudiée par spectroscopie Raman par d'autres auteurs (140). En considérant que les changements structuraux sont qualitativement similaires qu'ils résultent de l'application d'une pression ou d'une substitution de la T.R., il nous a semblé intéressant d'analyser les changements de structure dans les séries $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ à partir de l'évolution de leurs spectres Raman. Cette spectroscopie, conjointement avec la spectrométrie Infra-rouge permet en effet dans certains cas de définir la symétrie de site et de déceler d'éventuelles distorsions. Un des objectifs poursuivis dans ce travail est de compléter le modèle de pression interne proposé précédemment en suivant l'évolution des valeurs des fréquences caractéristiques des modes vibrationnels fondamentaux du groupement VO_4 .

L'ion libre VO_4^{3-} de symétrie T_d , est caractérisé par neuf modes de vibrations fondamentaux appartenant aux classes de symétrie : $A_1 + E + 2F_2$. Quatre de ces modes sont relatifs aux mouvements d'élongation symétrique et antisymétrique $\nu_1(A_1)$ et $\nu_3(F_2)$ l'un étant triplement dégénéré et les cinq autres sont des modes de types

déformation $\nu_2(E)$ et $\nu_4(F_2)$ respectivement doublement et triplement dégénérés. Le mode d'élongation totalement symétrique ν_1 est généralement identifié par la forte intensité de raies Raman qui lui correspond dans les espèces tétraédriques (XO_4). L'élongation antisymétrique ν_3 est normalement très intense en I.R. (seuls les modes F_2 sont actifs en I.R.) mais est habituellement faible et peut parfois ne pas être observée en diffusion Raman pour certains composés (141). La distinction entre les mouvements ν_2 et ν_4 est plus difficile. Il est souvent supposé que la raie attribuée à la vibration ν_4 est plus intense que celle de la vibration ν_2 , surtout dans les spectres I.R. (la dégénérescence de ν_4 est plus grande que celle de ν_2) (141). Dans certains cas néanmoins, les attributions ν_2 et ν_4 peuvent être inversées (141). Une attribution de $\nu_2(E)$ et $\nu_4(F_2)$ a été faite en utilisant le calcul des intensités relatives des raies Raman de ces modes (142) complétant ainsi d'autres études (143).

Lorsque le tétraèdre XO_4 n'est plus considéré comme isolé, dans un réseau cristallin par exemple, il faut considérer en plus des modes internes les modes externes correspondant aux degrés de liberté de translation et de rotation de l'ion dans son ensemble. Cette décomposition en modes internes et externes a été abordée dans la littérature dans le cas des composés isostructuraux de type scheelite (144). Partant de la similarité entre les spectres Raman de $CaWO_4$ et $SrWO_4$ d'une part et de $CaMoO_4$ et $SrMoO_4$ d'autre part, les auteurs (144) émettent l'idée qu'un faible couplage existe entre les tétraèdres et le reste du réseau mais que la séparation en modes internes et externes reste une bonne approximation. Les vibrations internes sont référées aux mouvements pour lesquels l'atome central X ne bouge pas et les vibrations externes sont référées aux mouvements pour lesquels le tétraèdre est pris comme entité rigide (13,15). La multiplicité des modes qui peut être attendue lorsque la symétrie de site abaisse celle du tétraèdre a été précisée par Griffith (145) et repris par Gonzalez (141).

Dans la structure de type zircon, le cation se situe dans un site de symétrie D_{2d} pour les tétraèdres, la symétrie du site occupé par l'atome central du tétraèdre XO_4 est D_{2d} dans le réseau cristallin, ce qui abaisse la symétrie T_d du tétraèdre de l'ion libre. La présence de deux groupes tétraédriques dans la maille primitive augmente la multiplicité des raies. La théorie des groupes permet alors de prévoir à partir de la symétrie du groupe d'espace D_{4h} , la multiplicité et la classe de symétrie des différents modes. Les cas de la maille de type zircon (symétrie de site ponctuel D_{2d}) et celle de type fergusonite (C_2) sont résumés par les tableaux 14 et 15.

II – PARTIE EXPERIMENTALE.

Les spectres Raman des poudres ont été obtenus à température ambiante pour les séries $Bi_xEu_{1-x}VO_4$ et $Bi_yGd_{1-y}VO_4$.

Les longueurs d'onde excitatrices utilisées correspondent aux sources laser Krypton ou Argon ionisés : 647,1 ; 568,2 ; 530,9 ; 514,5 et 457,9 nm.

La radiation 647,1 nm permet d'observer dans la même région le spectre Raman et des raies de luminescence de l'ion Eu^{3+} . L'utilisation d'autres radiations permet de discerner les raies Raman et de fluorescence et éventuellement de mettre en évidence d'autres transitions électroniques.

L'enregistrement a été limité à la gamme spectrale 0 – 1 500 cm^{-1} dans le cas de l'irradiation 647,1 nm.

Tableau 14 : Corrélations entre les groupes moléculaire, de site et facteur pour la phase de type zircon.

Groupe moléculaire	Groupe de site	Groupe facteur
T_d	D_{2d}	D_{4h}
ν_1 — A_1	A_1	A_{1g} $x^2 + y^2, z^2$
	A_2	A_{2g} $x^2 - y^2$
ν_2 — E	B_1	B_{1g} xy
	B_2	B_{2g} (xz, yz)
F_1	A_{1u}	A_{1u} z
	A_{2u}	A_{2u}
ν_3, ν_4 — F_2	B_{1u}	B_{1u}
	B_{2u}	B_{2u}
	E_u	E_u (x, y)

Tableau 15 : Corrélations entre les groupes moléculaire, de site et facteur pour la phase de type fergusonite.

Groupe moléculaire	Groupe de site	Groupe facteur
T_d	C_2	C_{2h}
ν_1 — A_1	A	A_g x^2, y^2, z^2, xy
A_2		B_g xy, yz
ν_2 — E		A_u z
F_1		B_u x, y
ν_3, ν_4 — F_2	B	

III – RESULTATS .

III – 1 MATRICES HOTES.

Les spectres Raman des matrices hôtes LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) et BiVO_4 sont représentés par les figures 31 et 32. Lorsque la longueur d'onde excitatrice se rapproche de la bande fondamentale de forte absorption électronique des ions VO_4^{3-} du réseau, une exaltation de certains modes de vibration généralement les plus symétriques est attendue (effet Raman de résonance). Ceci est observé pour BiVO_4 (figure 32) lorsque la longueur d'onde excitatrice utilisée passe de 647,1 nm à 457,9 nm. Cinq bandes à : 824, 366, 210 et 91 cm^{-1} semblent ainsi notablement exaltées en intensité quand elles sont comparées à leurs correspondantes obtenues avec la radiation 647,1 nm.

Dans le cas de EuVO_4 cette exaltation d'intensité est plus faible et n'est observée nettement que pour les deux raies fixées à 877 et à 819 cm^{-1} (figures 31, 32). Cette comparaison permet en outre de mettre en évidence, lorsque l'irradiation est faite à 647,1 nm, à la fois le spectre de diffusion Raman et deux raies situées à 1 120 cm^{-1} (697,8 nm) et 1 236 cm^{-1} (703,4 nm) provenant des transitions électroniques de l'ion Eu^{3+} . Le spectre de ce composé obtenu à l'aide de l'excitatrice 514,5 nm (figure 33) montre en plus de ces deux raies d'émission (domaine spectral 14 436 – 14 136 cm^{-1}) un ensemble de raies situées dans la zone spectrale 15 536 – 15 236 cm^{-1} et une raie vers 830 cm^{-1} (zone 800–900 cm^{-1}) par rapport à l'excitatrice).

Les attributions des bandes caractéristiques des modes de vibrations de l'anion VO_4^{3-} que nous avons reportées dans le tableau 16 sont en général en accord avec les résultats de Miller (146), Baran (147,148) et Duclos (140). Cependant les spectres de EuVO_4 obtenus par l'utilisation de deux excitatrices ($\lambda_{\text{exc.}} = 647,1$ et 514,5 nm (figures 31 et 33)) montrent que la raie située vers 830 cm^{-1} (537,6 nm) correspond à une transition électronique de l'ion Eu^{3+} qui peut

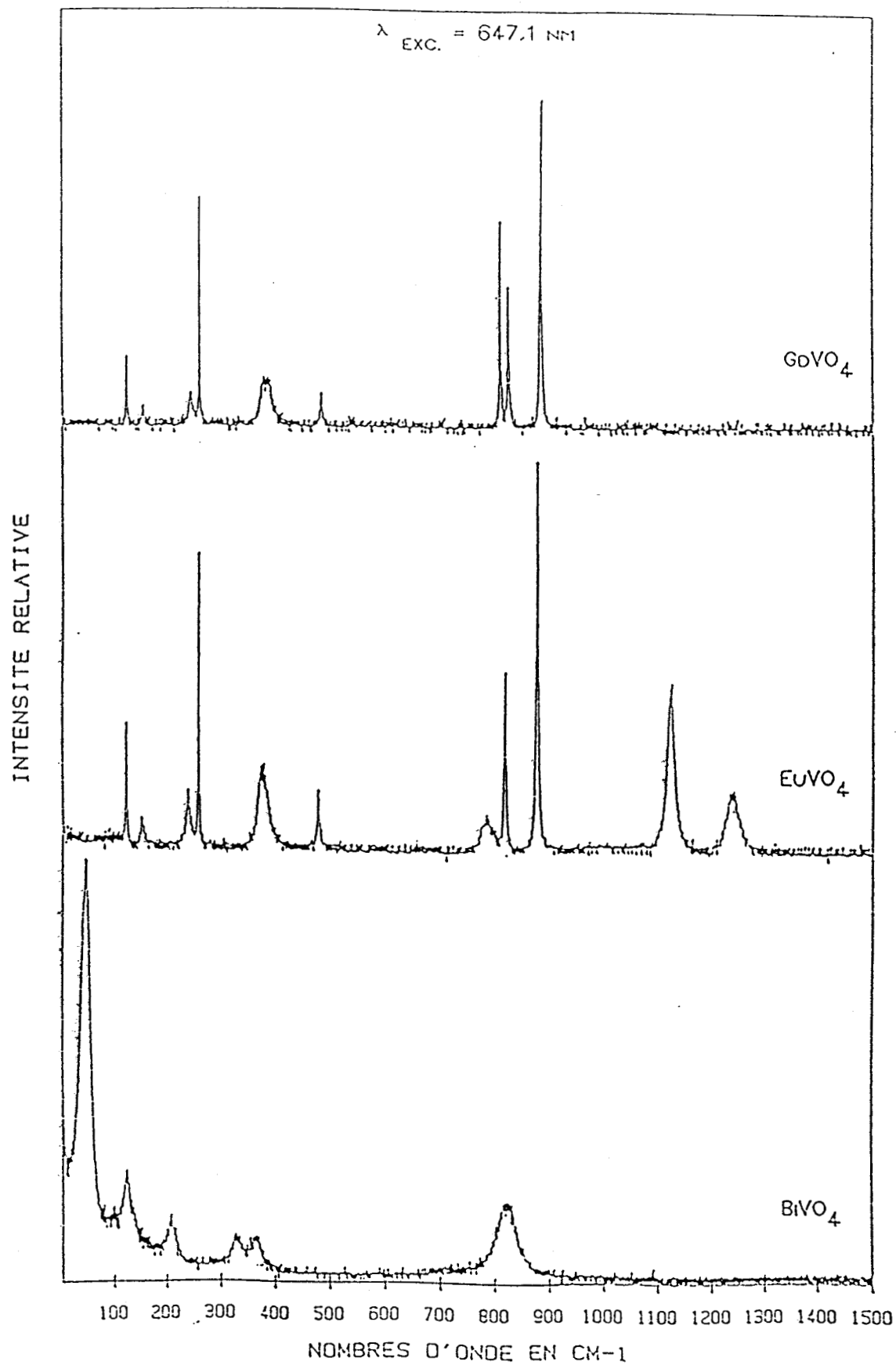


Figure 31 : Spectres Raman des matrices hôtes

GdVO₄, EuVO₄ et BiVO₄

($\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$)

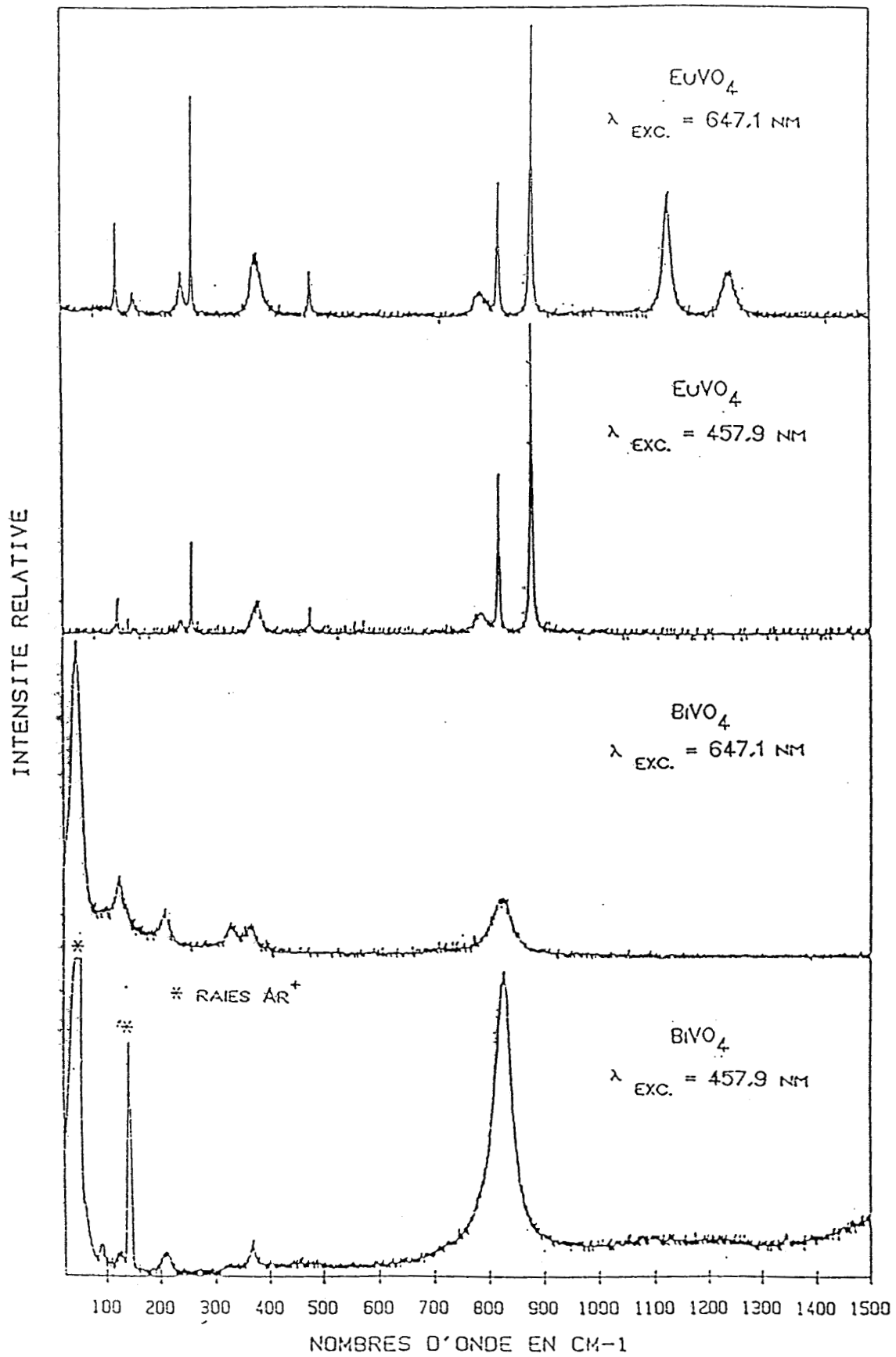


Figure 32 : Spectres Raman des matrices EuVO₄ et BiVO₄

(λ_{exc.} = 457,9 nm)

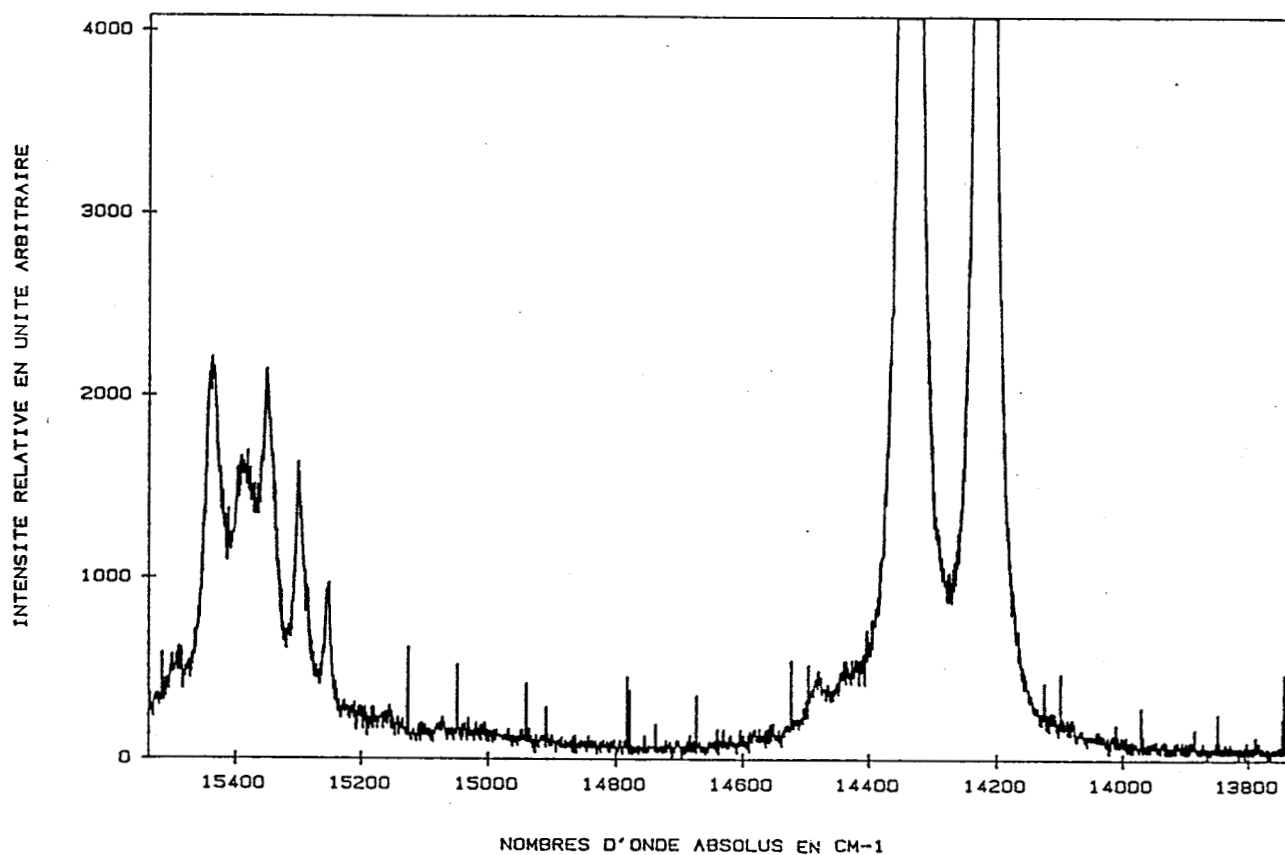


Figure 33a: Spectre de luminescence de EuVO₄
($\lambda_{exc.} = 514,5 \text{ nm}$)

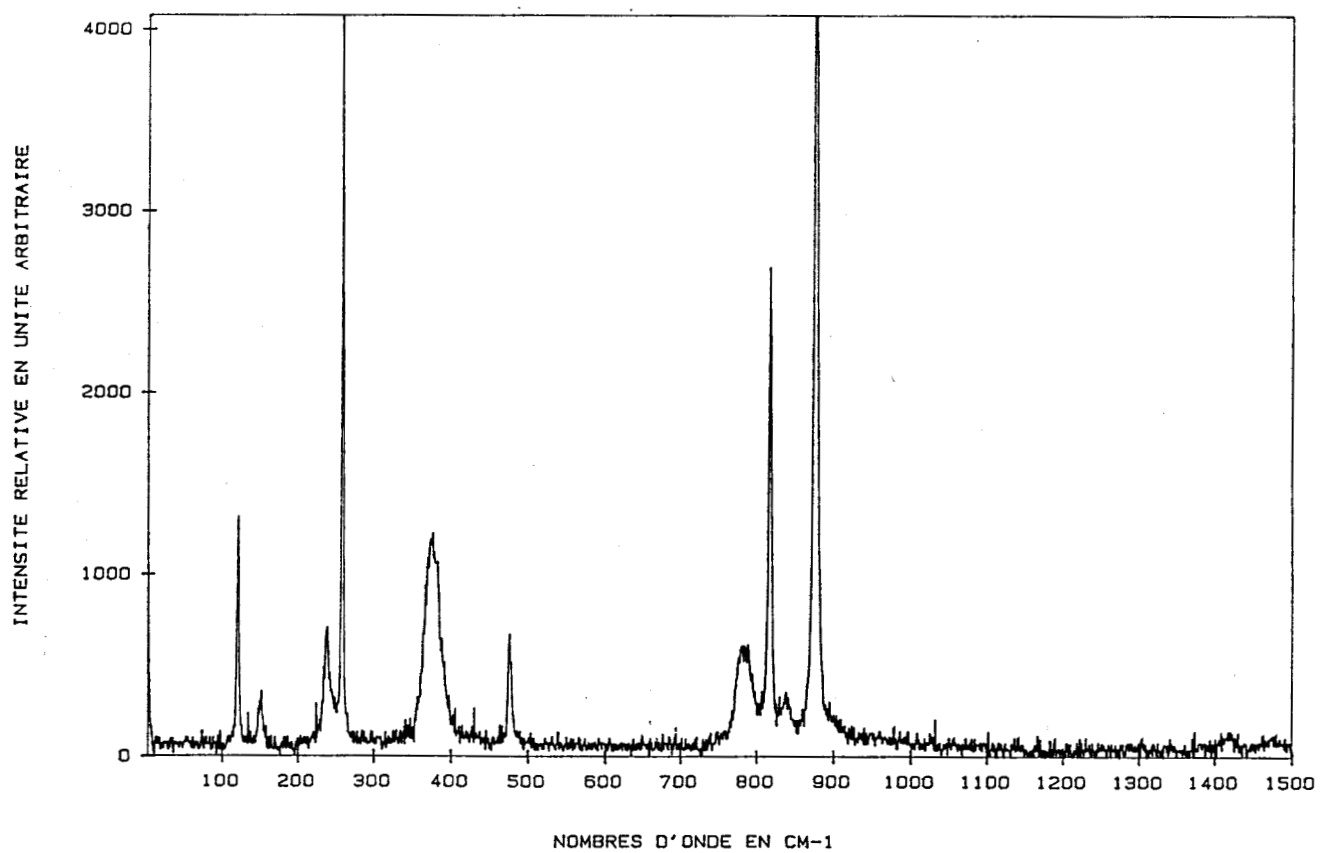


Figure 33b : Spectre Raman de EuVO₄
($\lambda_{exc.} = 514,5 \text{ nm}$)

être due (tableau 8) à la transition ${}^5D_1 - {}^7F_1$ ou ${}^5D_2 - {}^7F_4$ avec une plus grande probabilité pour la première. Baran antérieurement (147) avait considéré cette raie comme étant une composante de la $\nu_3(E_g)$ (utilisation d'une excitatrice à 514,5 nm par l'auteur). Par contre la raie vers 785 cm^{-1} visible dans nos composés n'est pas détectée par cet auteur (147). Cette raie est attribuée à une composante ν_3 . L'exaltation d'intensité des bandes fines 877 et 819 cm^{-1} quand on passe de l'excitation à $647,1\text{ nm}$ à celle à $457,9\text{ nm}$ (figures 31 et 32) confirme leur attribution aux modes les plus symétriques A_{1g} et B_{2g} . Il est par suite logique d'attribuer la composante plus large à 785 cm^{-1} au mode de symétrie E_g qui avait été proposée à 819 cm^{-1} par Baran, cette raie à 819 cm^{-1} correspondant mieux au mode B_{2g} de plus haute symétrie. De plus la composante de la vibration $\nu_3(F_2)$ à 785 cm^{-1} à température ambiante est anormalement large par rapport à celle observée lors de l'étude de GdVO_4 . Le spectre à température de l'azote liquide (figure 34) montre que cette raie s'affine notablement. Cette diminution de largeur de raie est corrélée avec la disparition des raies de luminescence et sera discutée ultérieurement. La fréquence du mode $\nu_1(A_g)$ des liaisons $V - O$ est localisée à 824 cm^{-1} dans BiVO_4 en accord avec l'exaltation d'intensité observée pour ce mode (figure 32). Les fréquences des modes de déformation angulaire du tétraèdre VO_4 : $\nu_4(F_2)$ et $\nu_2(E)$ $O - V - O$ sont observées à 478 , 376 et 240 cm^{-1} pour EuVO_4 et à 366 , 329 et 210 cm^{-1} pour BiVO_4 . L'exaltation d'intensité des modes de BiVO_4 à 366 cm^{-1} et à 210 cm^{-1} quand on passe de $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1$ à $457,9\text{ nm}$ confirme leurs attributions aux modes les plus symétriques issus des modes $\nu_2(E)$ et $\nu_4(F_2)$. L'exaltation plus forte de la bande à 366 cm^{-1} nous incite à l'attribuer au mode $\nu_2(A_g)$. Le mode à 329 cm^{-1} non intensifié doit correspondre à une composante de ν_4 . Ces différentes attributions ainsi que celles de GdVO_4 , sont résumées par le tableau 16. Le spectre de BiVO_4 présente une forte bande à 49 cm^{-1} attribuée au mode mou du phonon optique. Ce mode se situe vers

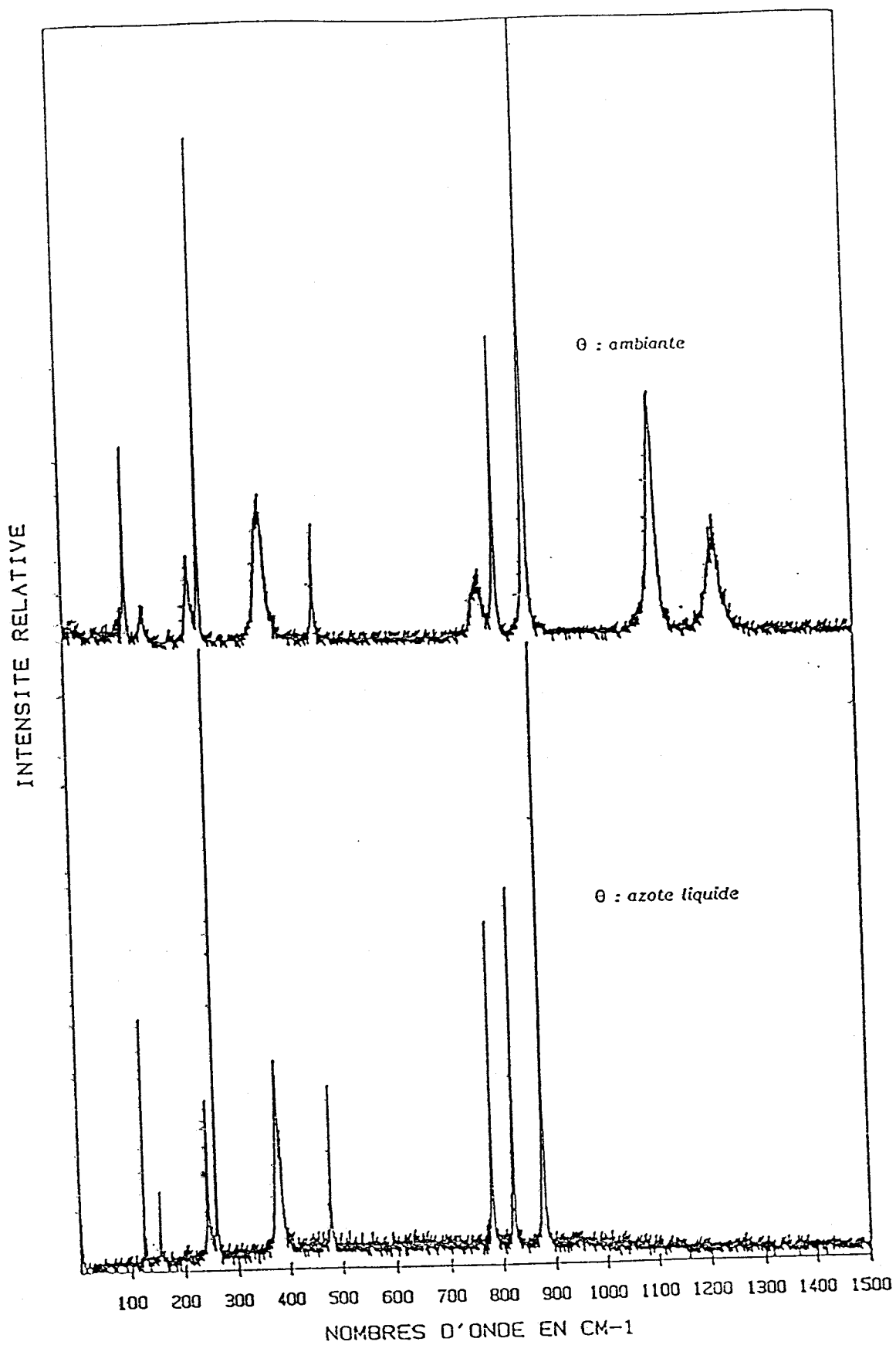


Figure 34 : Spectres Raman de EuVO_4 : influence de la température
($\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$)

Tableau 16 : Attributions des raies Raman de EuVO_4 , GdVO_4 ,
 $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$ et BiVO_4 ($\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$).

Valeurs des fréquences en cm^{-1}				
	GdVO_4	EuVO_4	$\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$	BiVO_4
$\nu_1(\text{A}_1)$	882(A_{1g})	877(A_{1g})	861(A_g)	824(A_g)
$\nu_2(\text{E})$	380(A_{1g})	376(A_{1g})	368(A_g)	366(A_g)
	244(B_{1g})	240(B_{1g})		210(B_g)
$\nu_3(\text{F}_2)$	823(B_{2g})	819(B_{2g})	736(B_{2g})	784(A_g)
	808(E_g)	785(E_g)	770(E_g)	708(B_g)
				645(B_g)
$\nu_4(\text{F}_2)$	482(B_{2g})	478(B_{2g})	456(B_{2g})	459(B_g)
				397(B_g)
				329(A_g)

56 cm^{-1} dans le spectre Raman de BiVO_4 décrit par Jang (149). Etant sensible à la puissance de l'excitation utilisée ce mode glisse vers les hautes fréquences ; en effet avec une radiation à 647,1 nm de faible puissance nous l'observons à 49 cm^{-1} .

III - 2 SERIES $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$. ET $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$

Les figures 35a, 35b, 36a et 36b représentent les spectres de diffusion Raman des séries $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) en irradiant les échantillons à l'aide de l'excitatrice située à 647,1 nm. Ces deux séries présentent les mêmes caractéristiques spectrales à l'exception de la différence de largeur des bandes $\nu_3(E_g)$ et de l'existence de deux bandes de luminescence propres à certains composés de l'Europium. Cette similitude peut être attendue étant donné que EuVO_4 et GdVO_4 cristallisent tous deux dans la structure de type zircon et que la différence de rayon ionique des cations est très faible (de l'ordre de 10^{-3} nm). L'étude est pour ces raisons centrée sur la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$.

L'évolution spectrale des modes intenses de l'ion VO_4^{3-} lors de la substitution de l'Europium par le Bismuth présentée sur les figures 35 à 37 conduit aux résultats suivants :

- un glissement significatif de la bande relative à la fréquence d'élongation symétrique $\nu_s(\text{V} - \text{O})$ de 877 cm^{-1} pour EuVO_4 à 824 cm^{-1} pour BiVO_4 ,
- un glissement moins important d'une des composantes de la fréquence d'élongation antisymétrique $\nu_{as} \text{VO}_4$ (819 cm^{-1} pour EuVO_4 , 811 cm^{-1} pour $\text{Bi}_{0,40}\text{Eu}_{0,60}\text{VO}_4$) accompagné d'une baisse progressive de l'intensité relative, suivi de l'apparition d'une autre bande attribuable au mode de vibration d'élongation symétrique VO_4 de la phase fergusonite BiVO_4 (819 cm^{-1} pour $\text{Bi}_{0,71}\text{Eu}_{0,29}\text{VO}_4$ et 824 cm^{-1} pour BiVO_4). Ces mêmes observations peuvent être faites pour une composante de faible

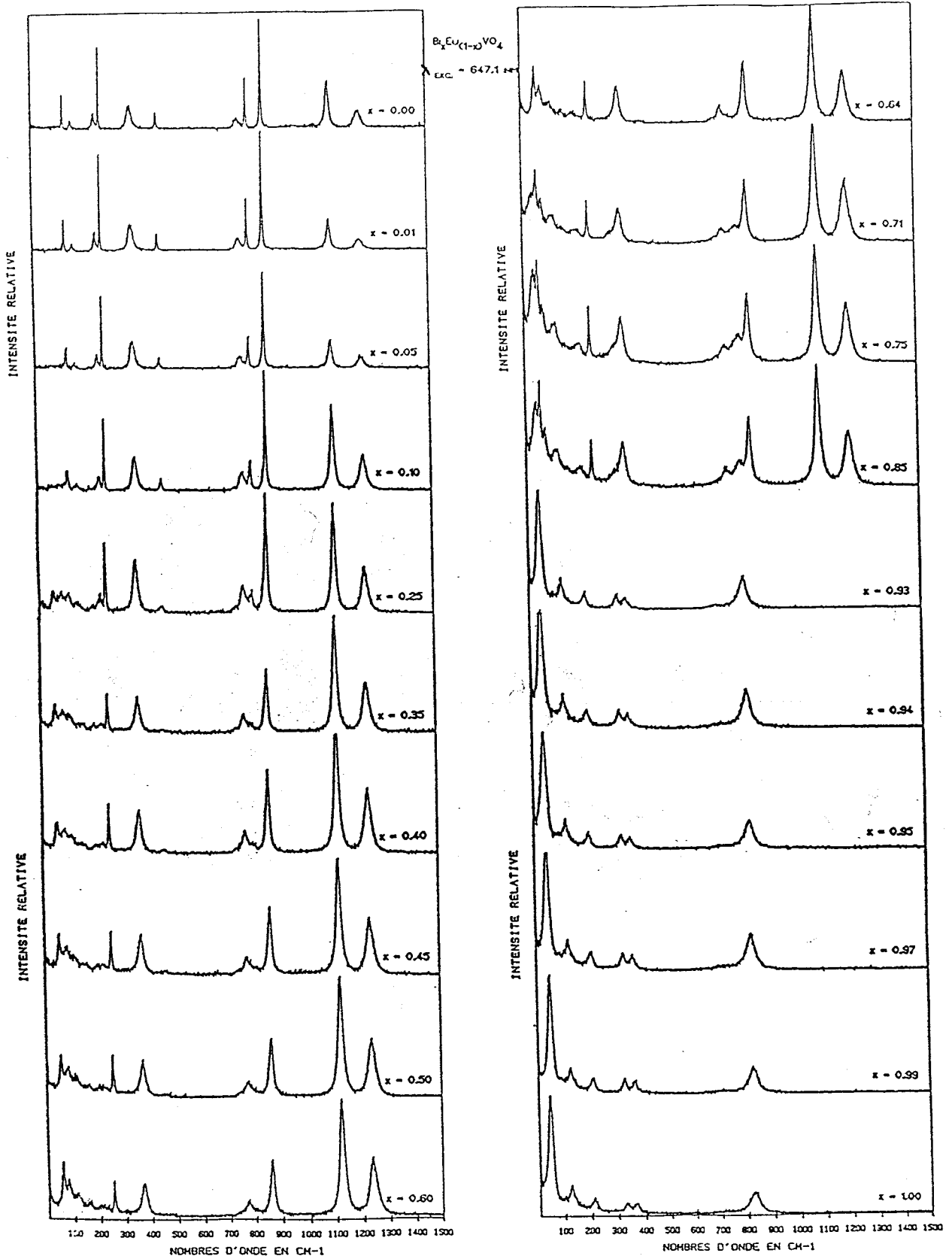


Figure 35a : Spectres Raman de la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$

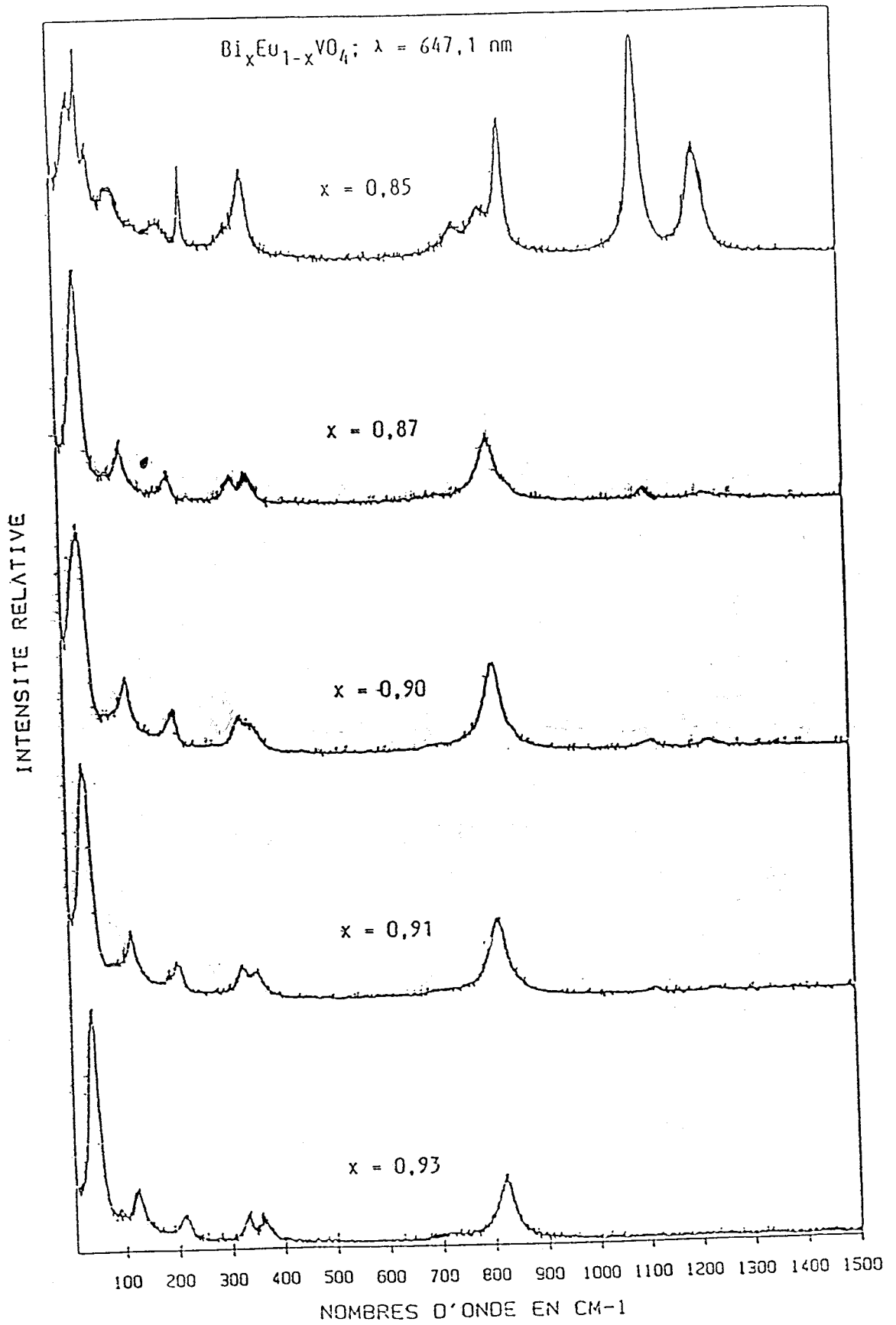


Figure 35b : Spectres Raman détaillés de quelques composés de la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$

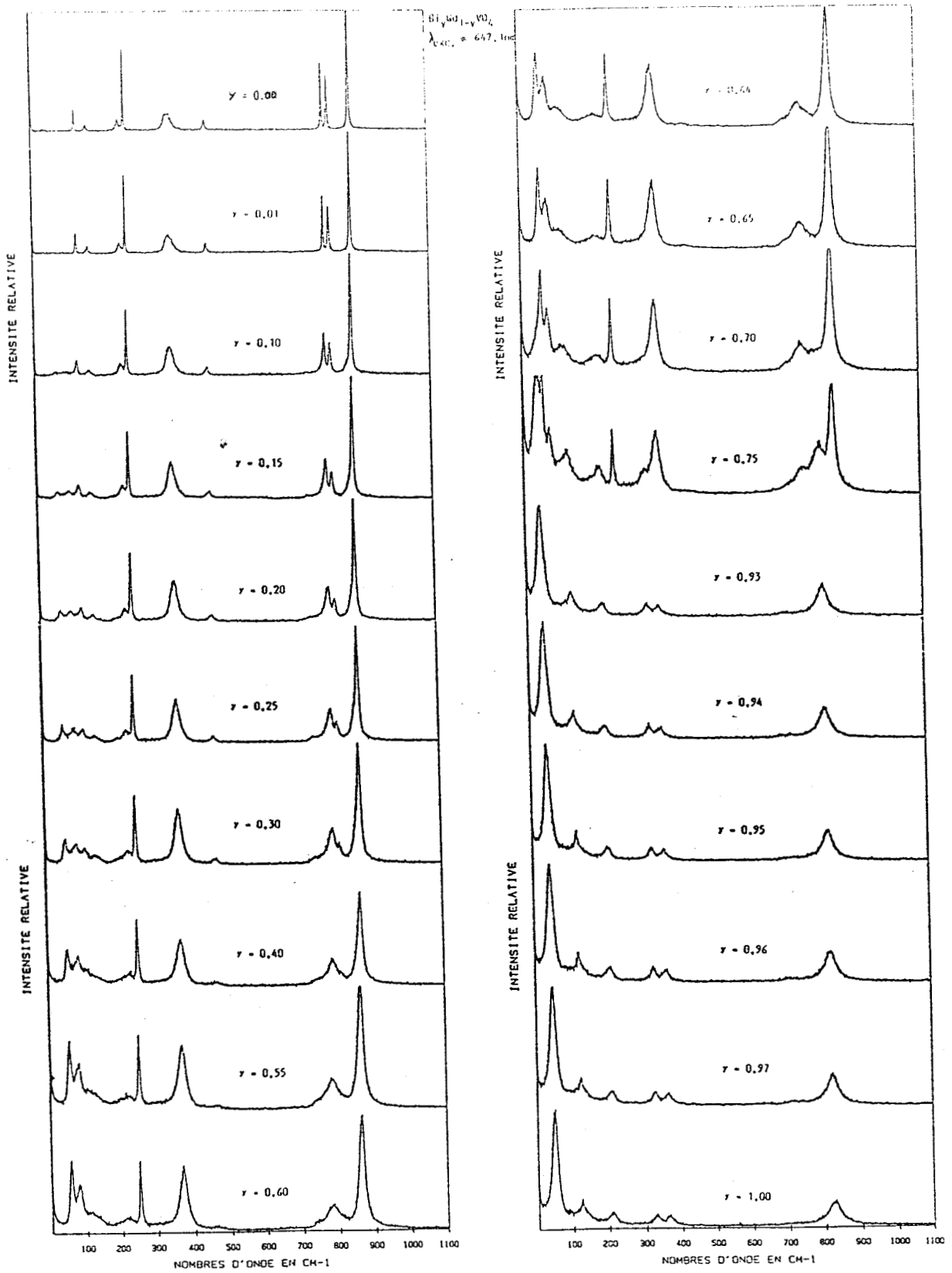


Figure 36a : Spectres Raman de la série $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$

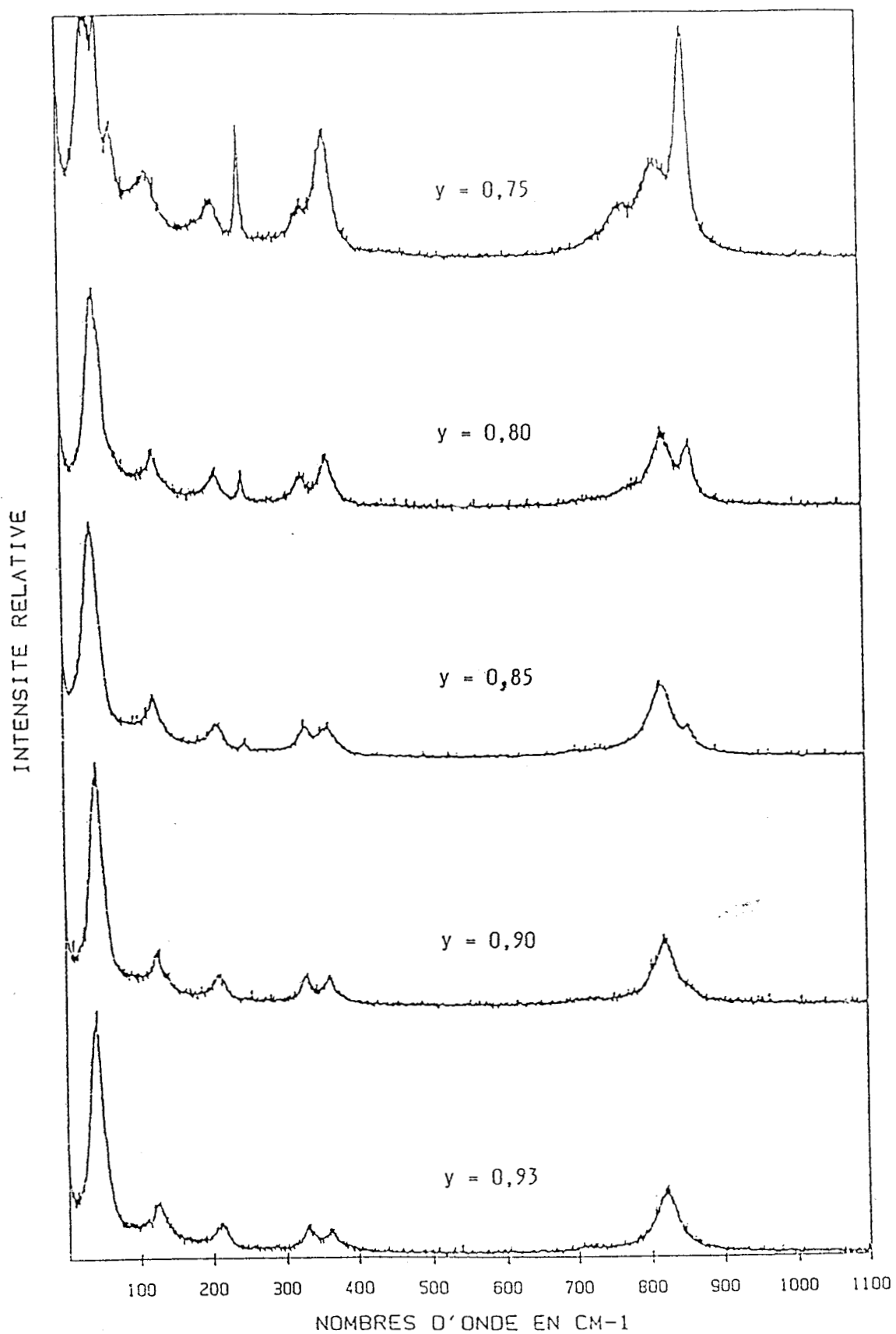


Figure 36b : Spectres Raman détaillés de quelques composés de la série $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$

intensité relevée à 478 cm^{-1} dans EuVO_4 et correspondant au mode de déformation angulaire antisymétrique.

La raie relative à un mode de réseau localisée à 260 cm^{-1} dans EuVO_4 glisse vers les basses fréquences en même temps qu'elle diminue d'intensité. Elle est caractéristique de la phase tétragonale puisqu'elle n'est plus observée pour $x > 0,93$ (phase fergusonite).

En accord avec les résultats précédemment obtenus en utilisant d'autres techniques et exposés dans les chapitres précédents, les spectres de diffusion Raman de la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ (figure 35) conduisent à la détermination suivante des domaines de phase :

- Dans le domaine $0 < x < 0,60$, à partir de $x = 0,10$ apparaît un nouveau mode de réseau vers 59 cm^{-1} ainsi qu'une dissymétrie du côté des basses fréquences de la bande relative à la vibration d'élongation symétrique du VO_4 (figure 37 (flèches)). Une décroissance de l'intensité de certaines bandes accompagnée d'un glissement en fréquence en fonction de x est également observée pour la phase de type zircon caractérisant la solution solide de BiVO_4 dans EuVO_4 . Il est donc clair que la spectrométrie Raman met en évidence la formation d'un composé nouveau à partir de $x = 0,10$ dont la composition est proche de $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$. Ce composé cristallise également dans une maille de type tétragonale de paramètres certainement très proches de la précédente, seul l'environnement des ions VO_4^{3-} est modifié. De plus la soustraction d'une fraction du spectre de $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$ à celui de $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ ($0 < x < 0,60$) montre que le spectre résultant (figures 38a et 38b) est celui de la solution solide de BiVO_4 dans EuVO_4 de type zircon. Pour réaliser ces soustractions tous les spectres de diffusion Raman sont normalisés sur la raie d'élongation totalement symétrique $\nu_5(\text{VO}_4)$ qui peut être directement reliée à la concentration. Les quantités soustraites indiquent que le nouveau composé prendrait naissance à partir de la composition $\text{Bi}_{0,07}\text{Eu}_{0,93}\text{VO}_4$.

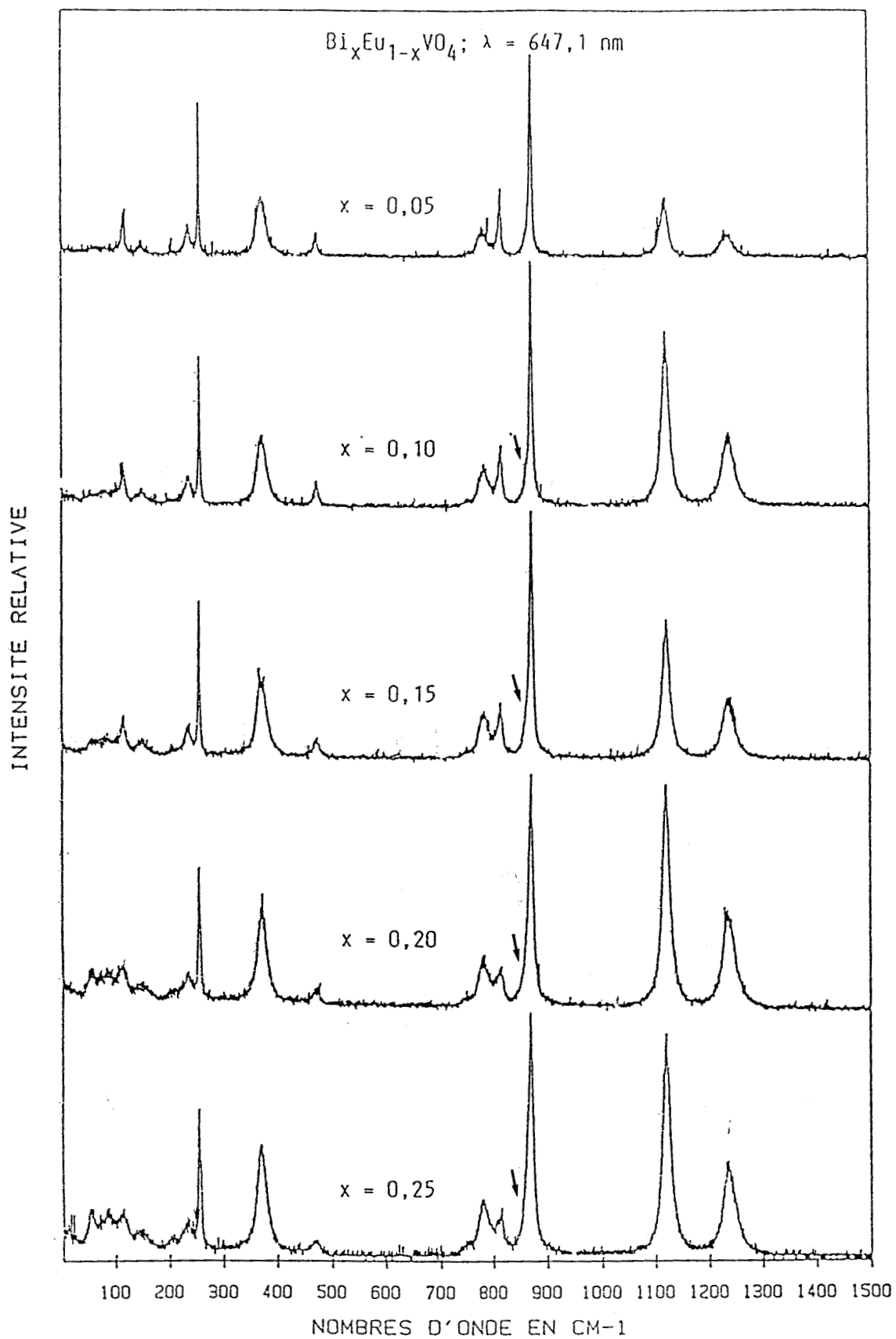


Figure 37 : Spectres Raman de quelques composés de la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ (les flèches caractérisent l'épaulement)

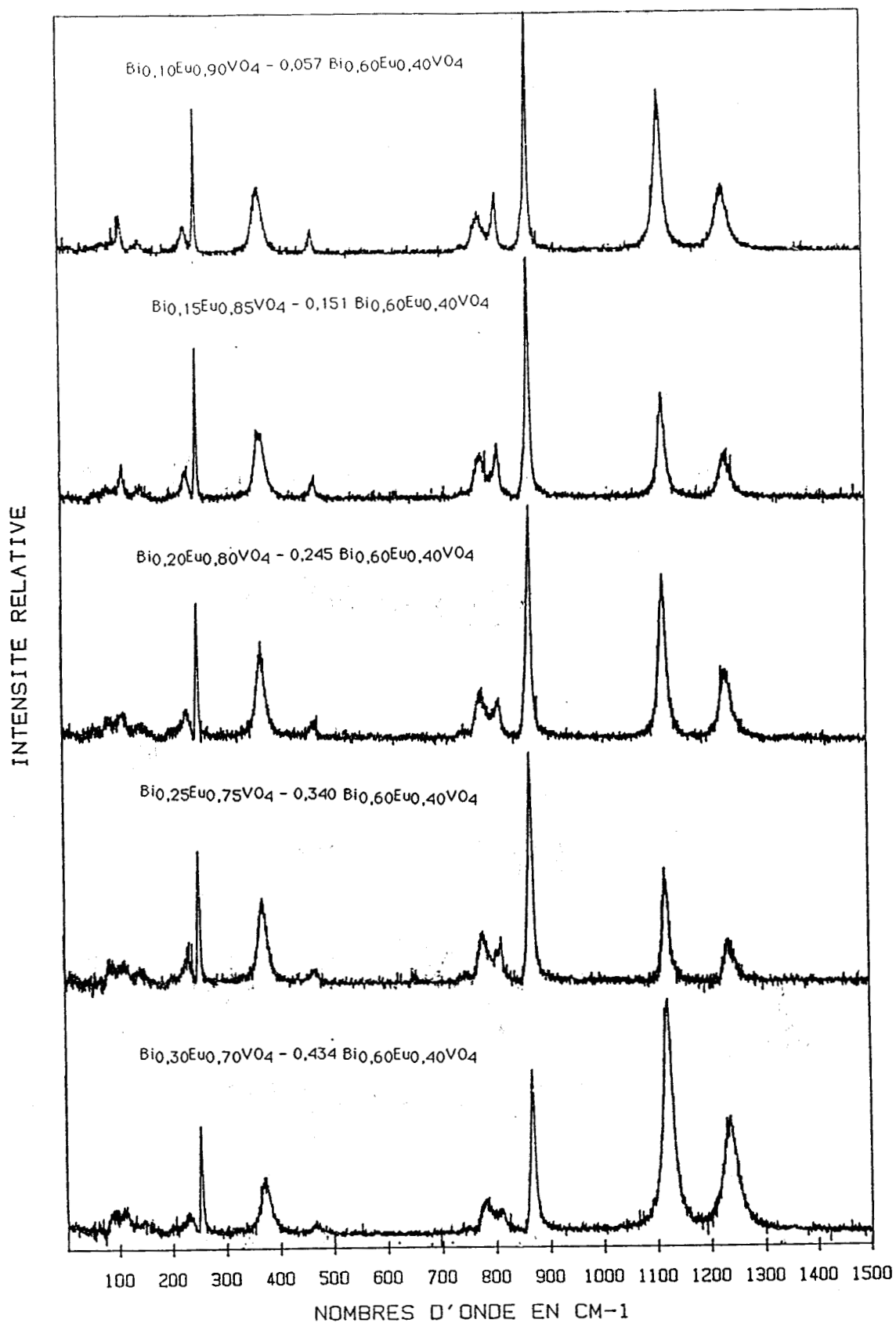


Figure 38a : Soustractions de spectres
dans le domaine $0,10 < x < 0,30$

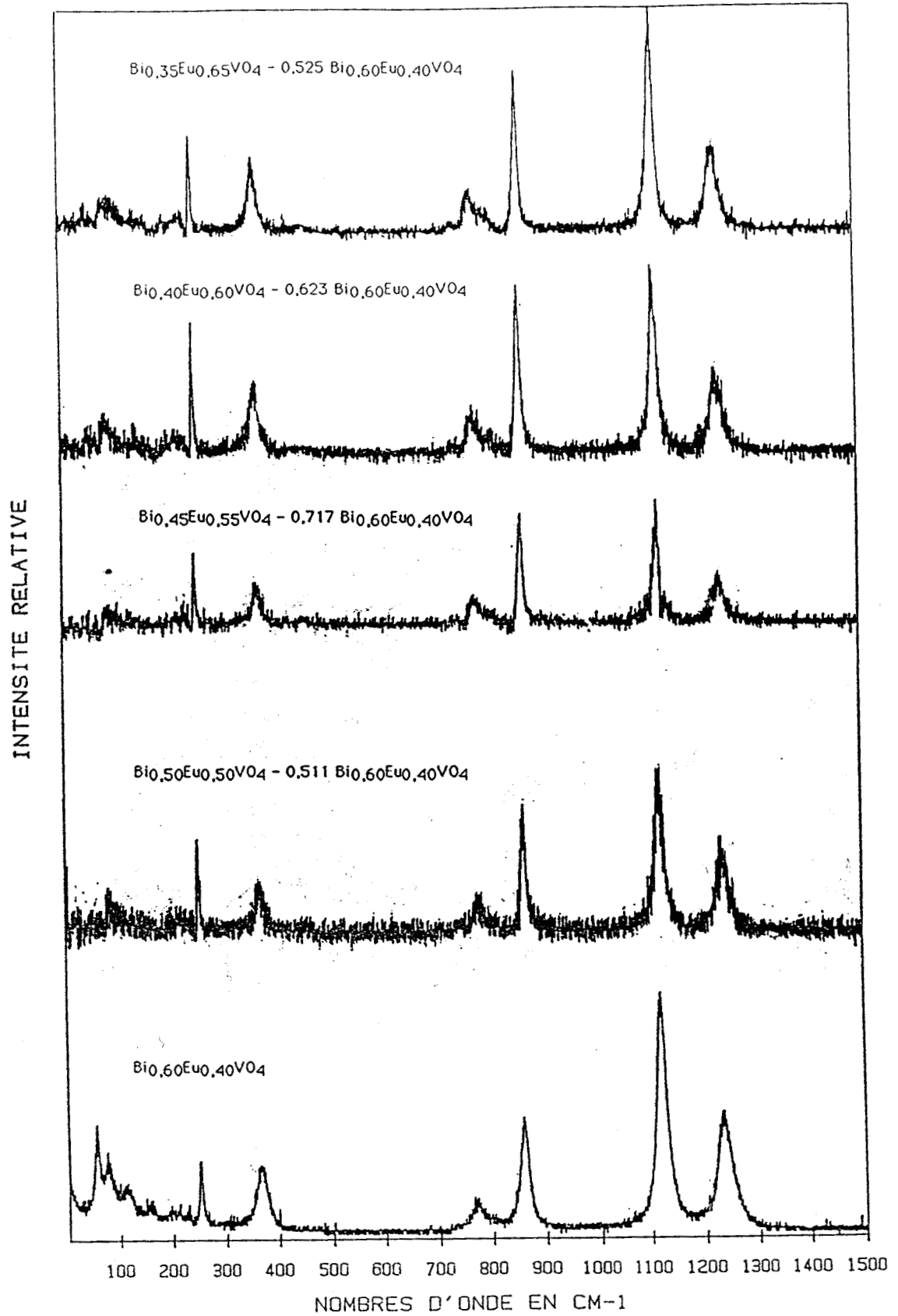


Figure 38b : Soustractions de spectres
dans le domaine $0,35 < x < 0,60$

Il faut noter de plus que la substitution progressive de Eu^{3+} par Bi^{3+} dans la solution solide de structure zircon conduit à des variations de sens opposés des intensités des composantes $\nu_3(\text{E}_g)$ et $\nu_3(\text{B}_{2g})$ au fur et à mesure qu'elles s'abaissent en fréquence.

Pour ce domaine ($0 < x < 0,60$) la spectrométrie Raman permet donc de mettre en évidence deux zones qui sont les suivantes :

- $0 < x < 0,07$, solution de BiVO_4 dans EuVO_4 de type zircon,
- $0,07 < x < 0,60$ coexistence d'une solution solide de BiVO_4 dans

EuVO_4 et d'un composé proche de la composition $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$. La spectrométrie Raman (trois modes principaux d'élongation pour la solution solide et deux pour le composé) ainsi que celle de fluorescence (apparition de la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$) indiquent que les symétries de sites tant de l'ion Eu^{3+} que des tétraèdres VO_4^{3-} sont différentes dans les deux phases.

- Dans le domaine $0,60 < x < 0,93$, les spectres de diffusion Raman montrent clairement la coexistence de deux phases l'une de type tétragonale et l'autre de type monoclinique. En effet, la soustraction du spectre de $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$ (moins précise dans ce domaine) montre principalement l'apparition de deux bandes (figures 38c et d), l'une située en basses fréquences vers 49 cm^{-1} et l'autre localisée vers 824 cm^{-1} . Elles sont caractéristiques d'une phase fergusonite de type BiVO_4 . La première étant attribuable au mode mou et la seconde à la vibration d'élongation symétrique $\nu_5(\text{VO}_4)$. La coexistence de ces deux phases est confirmée par une étude des grains du mélange de composition $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{VO}_4$ (figure 39) à la microsonde Raman ($\lambda_{\text{exc.}} = 514,5 \text{ nm}$) qui montre clairement que pour certaines particules la superposition (spectre b) des deux phases tétragonale et monoclinique est observée. Par contre pour des grains bien isolés seul le spectre de la phase tétragonale $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$ (spectre a) ou celui de la phase monoclinique (spectre c) est observé dans le spectre de ce mélange. La disparition de la phase tétragonale peut aussi être suivie par la décroissance de l'intensité des deux bandes de luminescence relevées à 1120 et 1236 cm^{-1} (figure 35a).

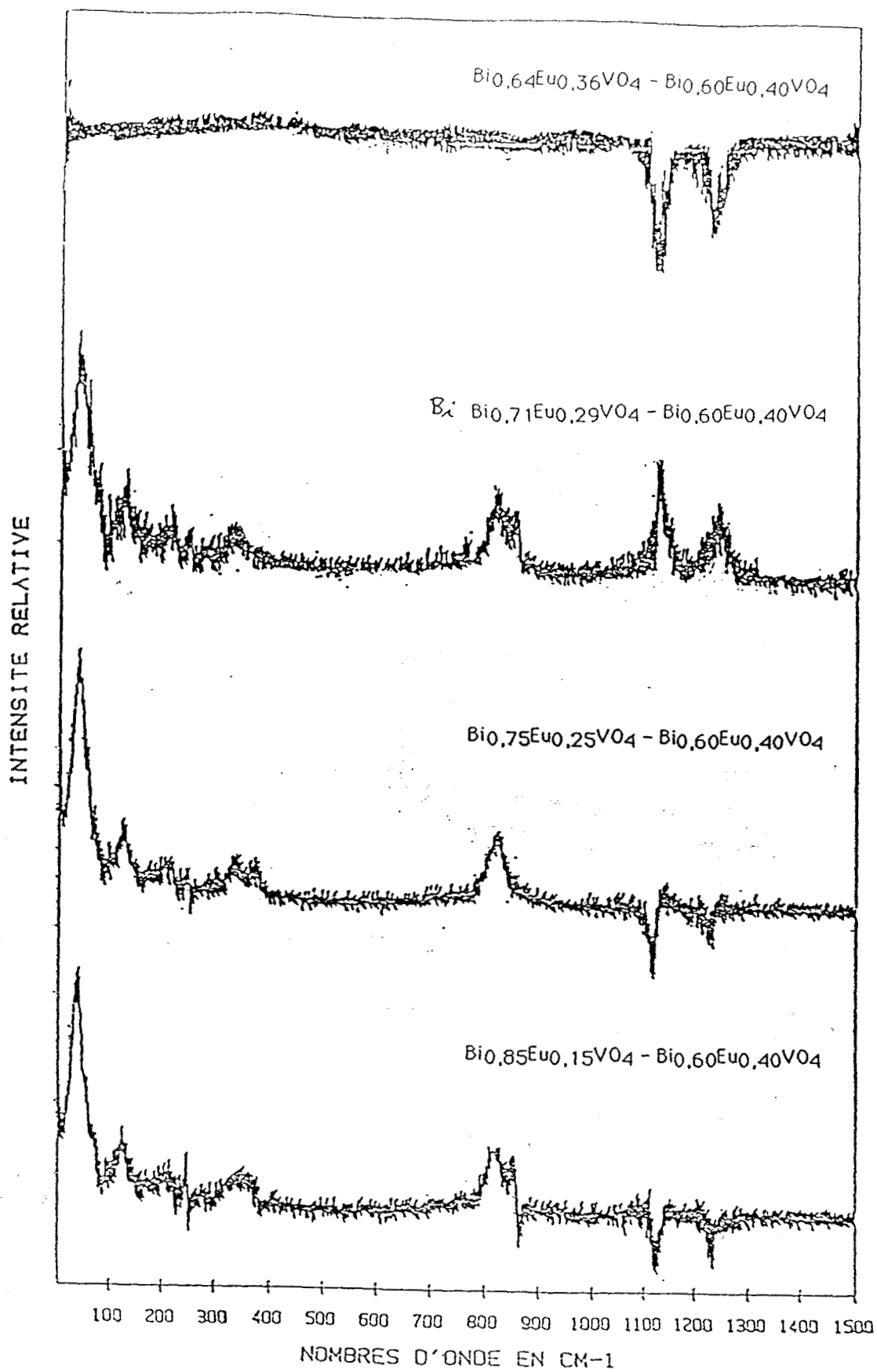


Figure 38c : Soustractions de spectres
dans le domaine $0,64 < x < 0,85$

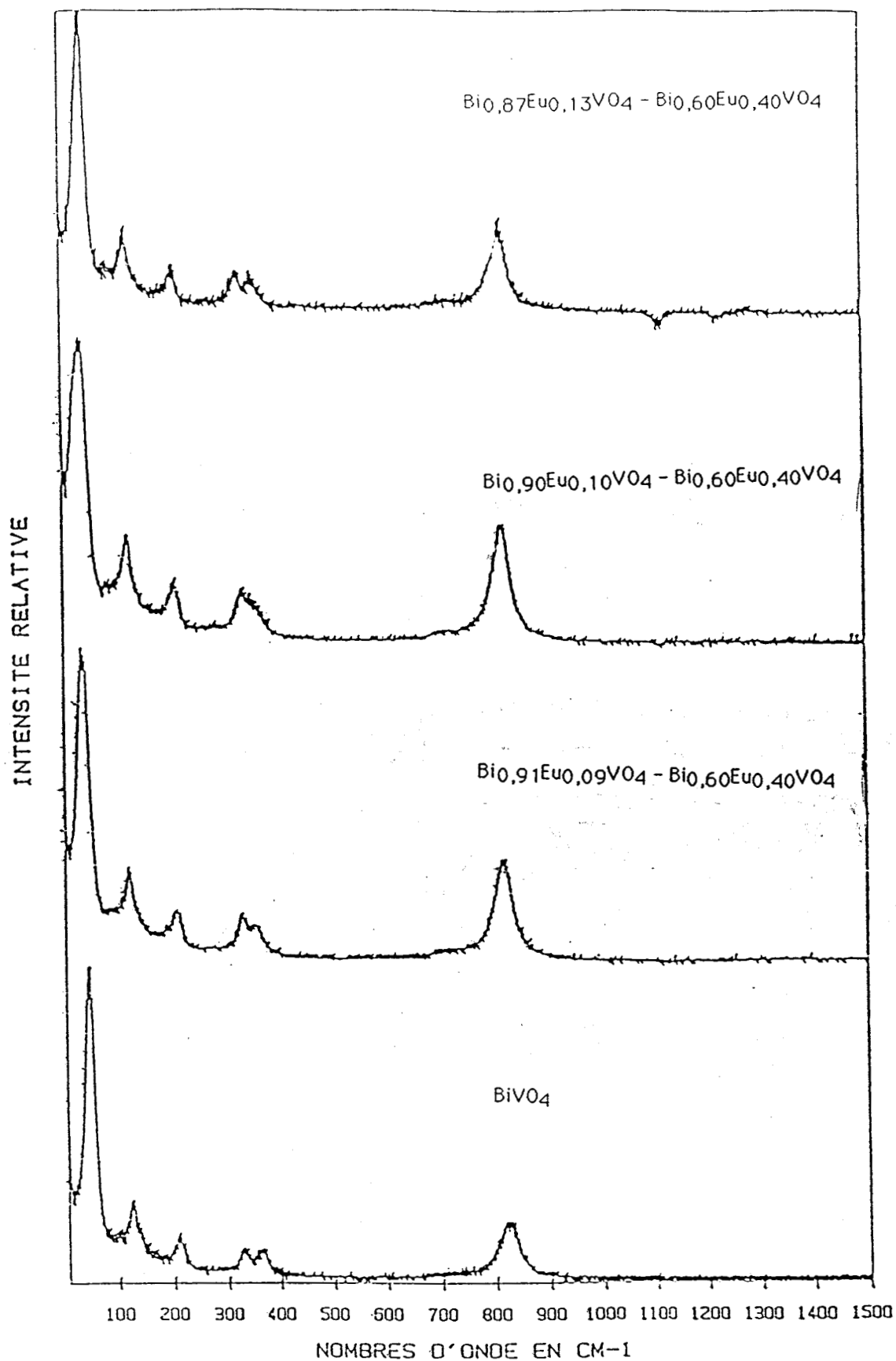


Figure 38d : Soustractions de spectres
dans le domaine $0,87 < x < 1$

OPERATOR JL EXCITATION(nm) 514.50 SPECT.SLIT WIDTH(cm-1) 5.36
 DATE 09-28-1990 LASER POW. (mW) 05 DETECTOR(nbr of diodes) 1024
 SAMPLE Bi_{0.85}Eu_{0.15}VO₄ FOREMONO. (cm-1) 0800.0 FILTER no
 GRATING 1800 SPECTRO. (cm-1) 800 INTEGRATION TIME(s) 10
 MODE MULTICHANNEL SLIT WIDTH(fm) 150 NUMBER OF ACCUMULATIONS 10
 REMARK: X80 ds -cop11

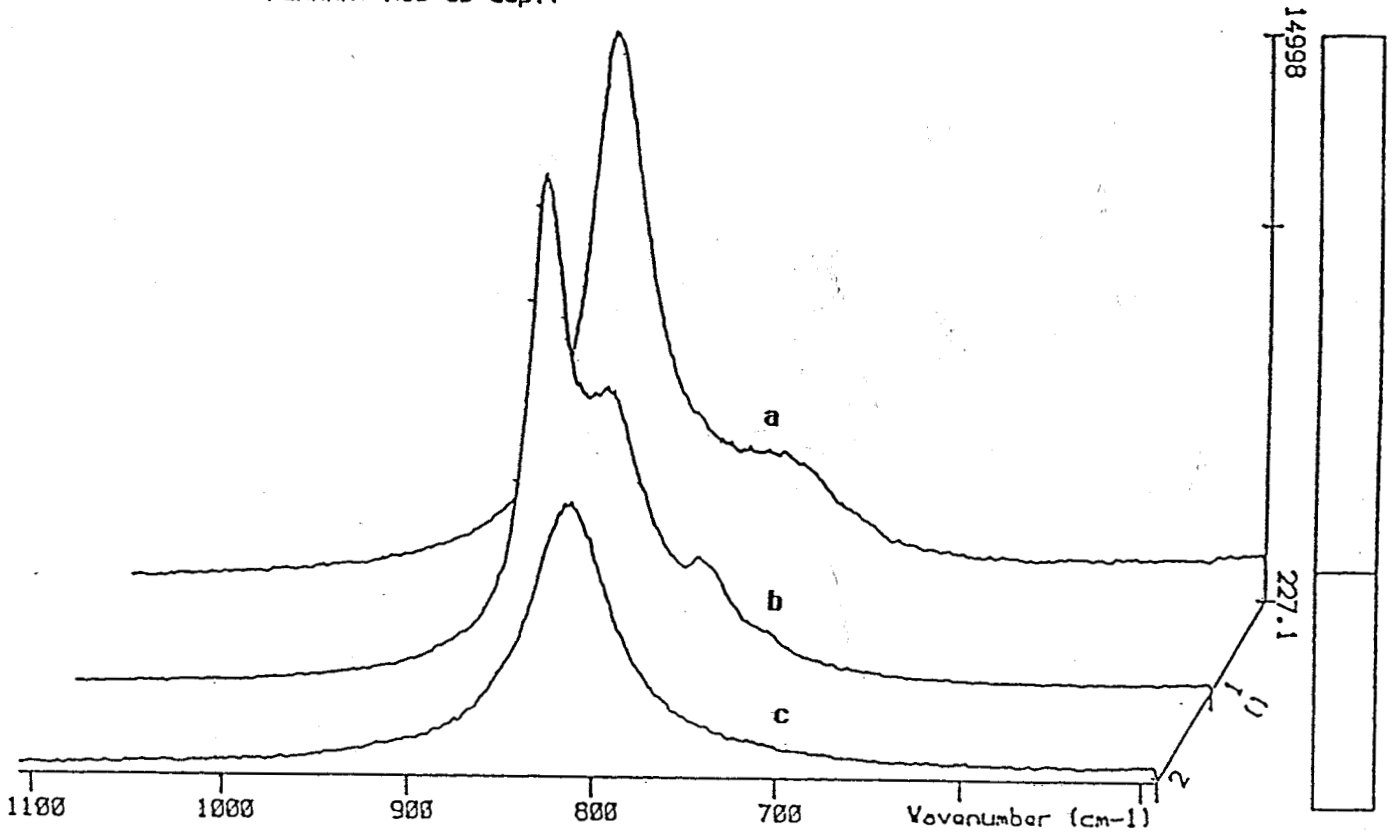


Figure 39 : Spectre du composé Bi_{0,85}Eu_{0,15}VO₄
 par microsonde Raman ($\lambda_{exc.} = 514,5 \text{ nm}$)

- Dans le domaine $0,93 < x < 1$, l'évolution de la solution solide de structure fergusonite de EuVO_4 dans BiVO_4 est suivie. Les deux transitions électroniques précédentes ne sont plus détectables dans ces conditions opératoires. Dans ce domaine de fréquence des bandes de luminescence de l'ion Eu^{3+} dans des sites de symétrie C_2 , d'intensités nettement plus faibles peuvent être obtenues en utilisant des largeurs de fente du spectromètre plus grandes que précédemment (figure 40).

La comparaison des nombres de raies des bandes de luminescence de l'Europium (figure 40) montre que les composés de plus basse symétrie (fergusonite) présentent trois bandes principales tandis que ceux de symétrie tétragonale n'en montrent que deux. En plus des raies de luminescence mises en évidence par l'irradiation 647,1 nm dans les spectres de la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, l'excitation par la longueur d'onde 568,2 nm montre d'autres raies d'émission de l'ion Eu^{3+} localisées dans des domaines autres que celui de la diffusion Raman. Les figures 41 et 42 présentent les spectres de luminescence enregistrés avec cette excitation pour quelques composés de phases différentes.

La figure 43 reporte les évolutions des fréquences des élongations symétriques $\nu_s(\text{VO}_4)$ et celles de ses épaulements mesurés après soustraction du spectre de $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$ dans le domaine $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ ($0,10 < x < 0,60$) ainsi que celles des élongations antisymétriques $\nu_{as}(\text{VO}_4)$ correspondant au domaine de la phase tétragonale.

L'évolution du rapport des intensités d'une raie de luminescence ($14\,333$ ou $14\,217\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 647,1\text{ nm}$) et de la bande $\nu_s(\text{VO}_4)$ est présentée sur la figure 44.

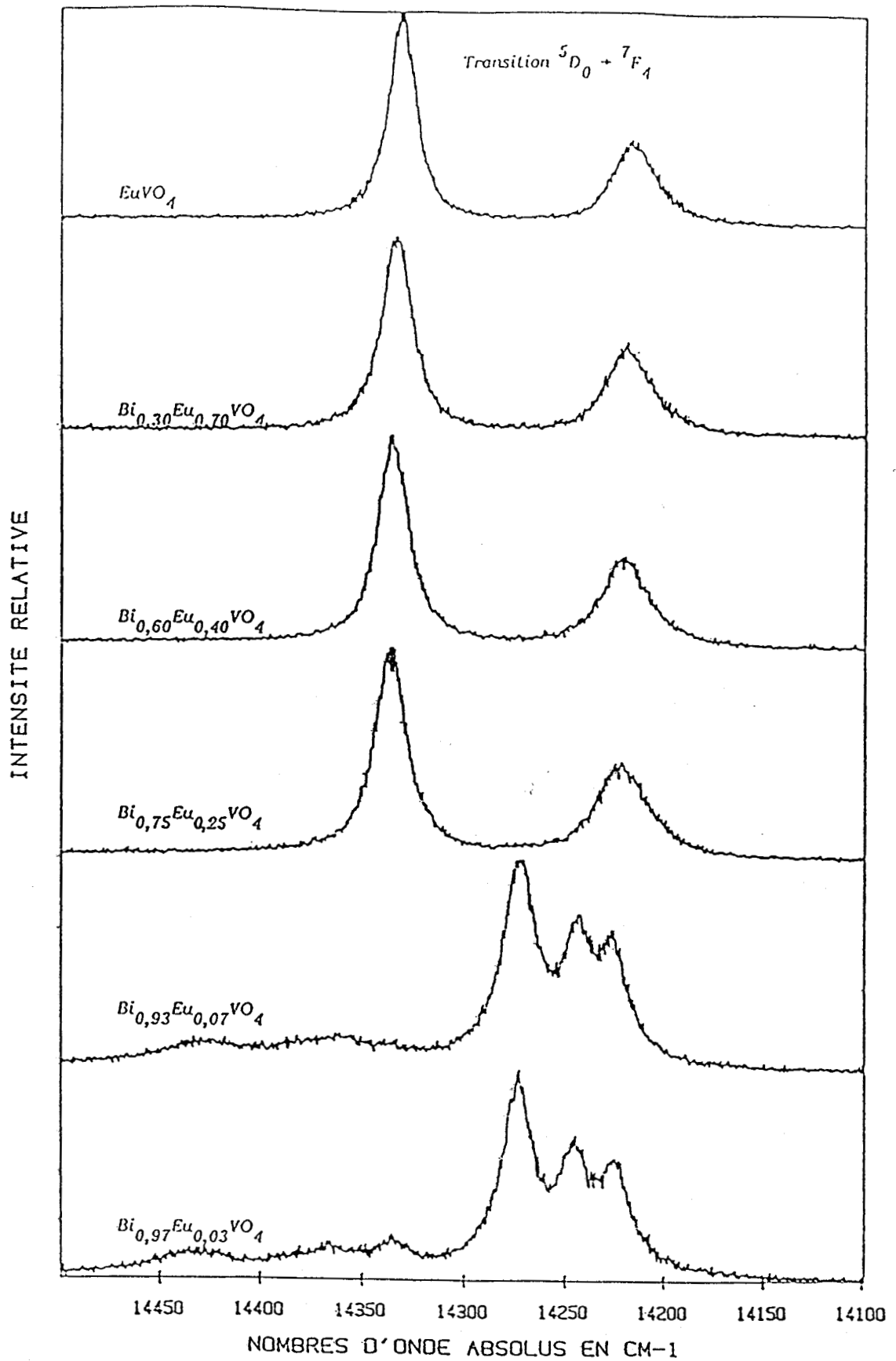


Figure 40 : Spectres de $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ dans le domaine spectral de la transition ${}^5D_0 - {}^7F_4$
 $(\lambda_{\text{exc.}} = 568,2 \text{ nm})$

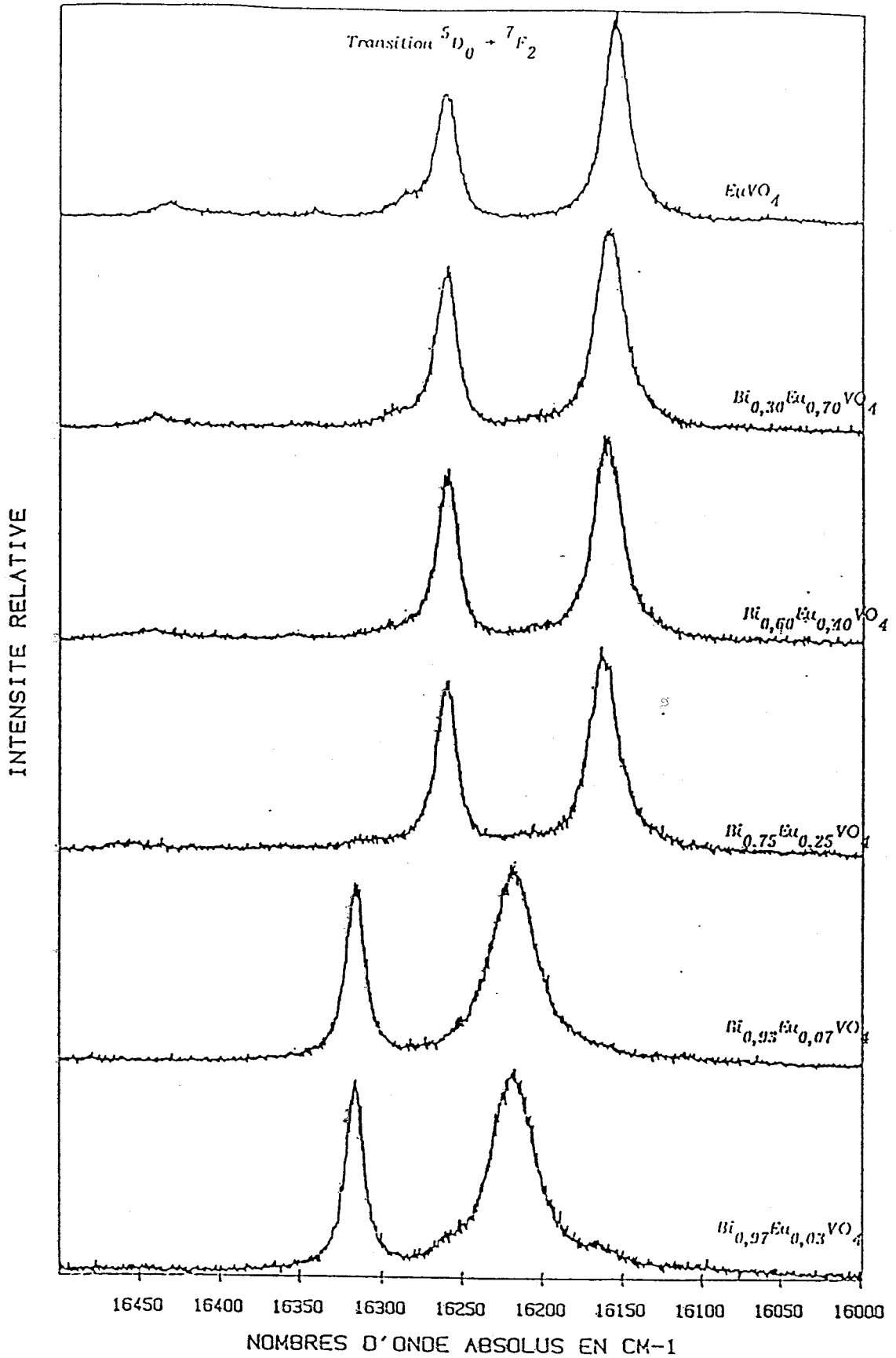


Figure 41 : Spectre de $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ dans le domaine spectral de la transition $5D_0 - 7F_2$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 568,2 \text{ nm}$)

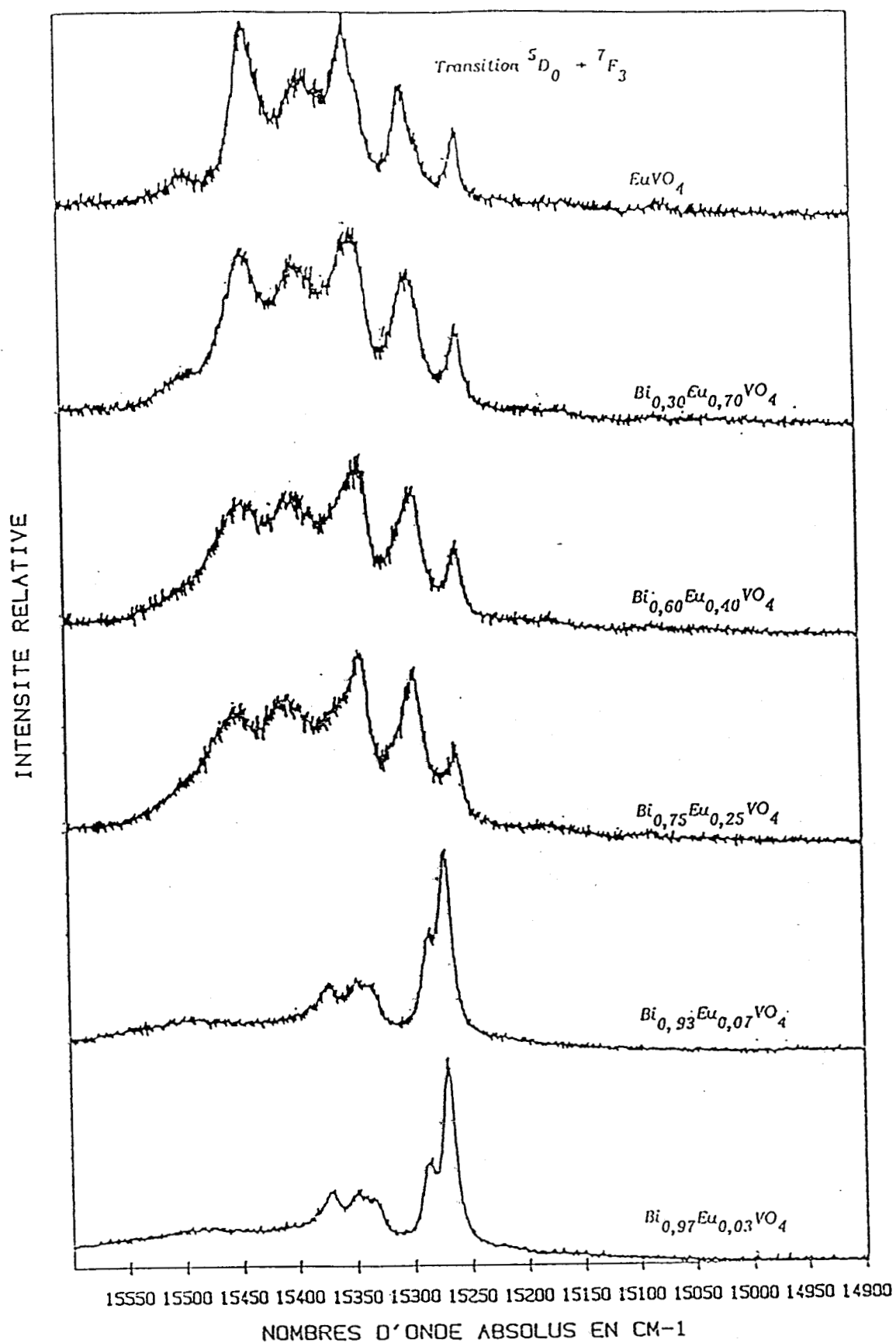


Figure 42 : Spectres de $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ dans le domaine spectral de la transition ${}^5D_0 - {}^7F_3$
 ($\lambda_{\text{exc.}} = 568,2 \text{ nm}$)

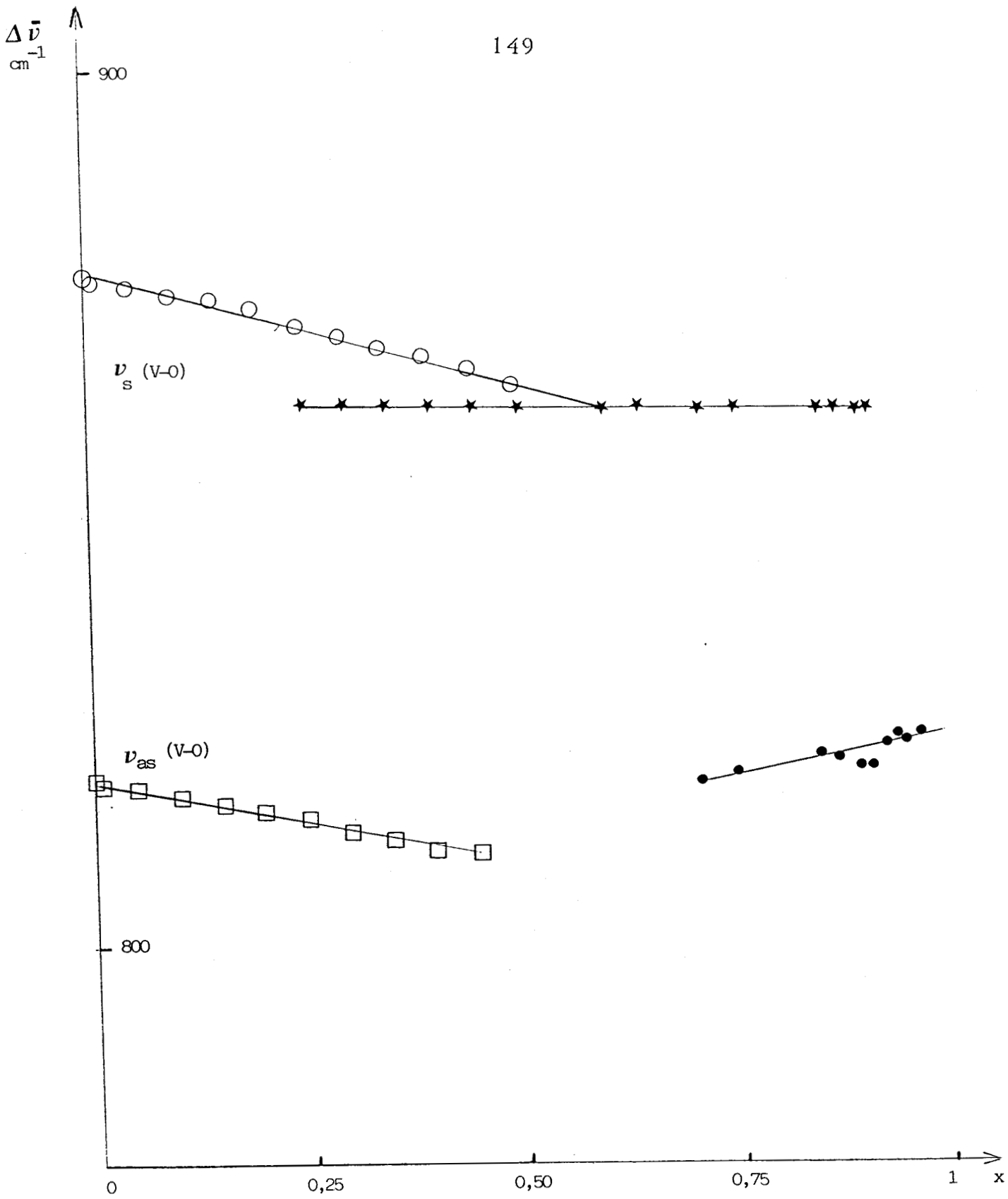


Figure 43 : Evolution des fréquences des modes des élongations symétrique et antisymétrique ($\lambda_{exc.} = 647,1 \text{ nm}$)

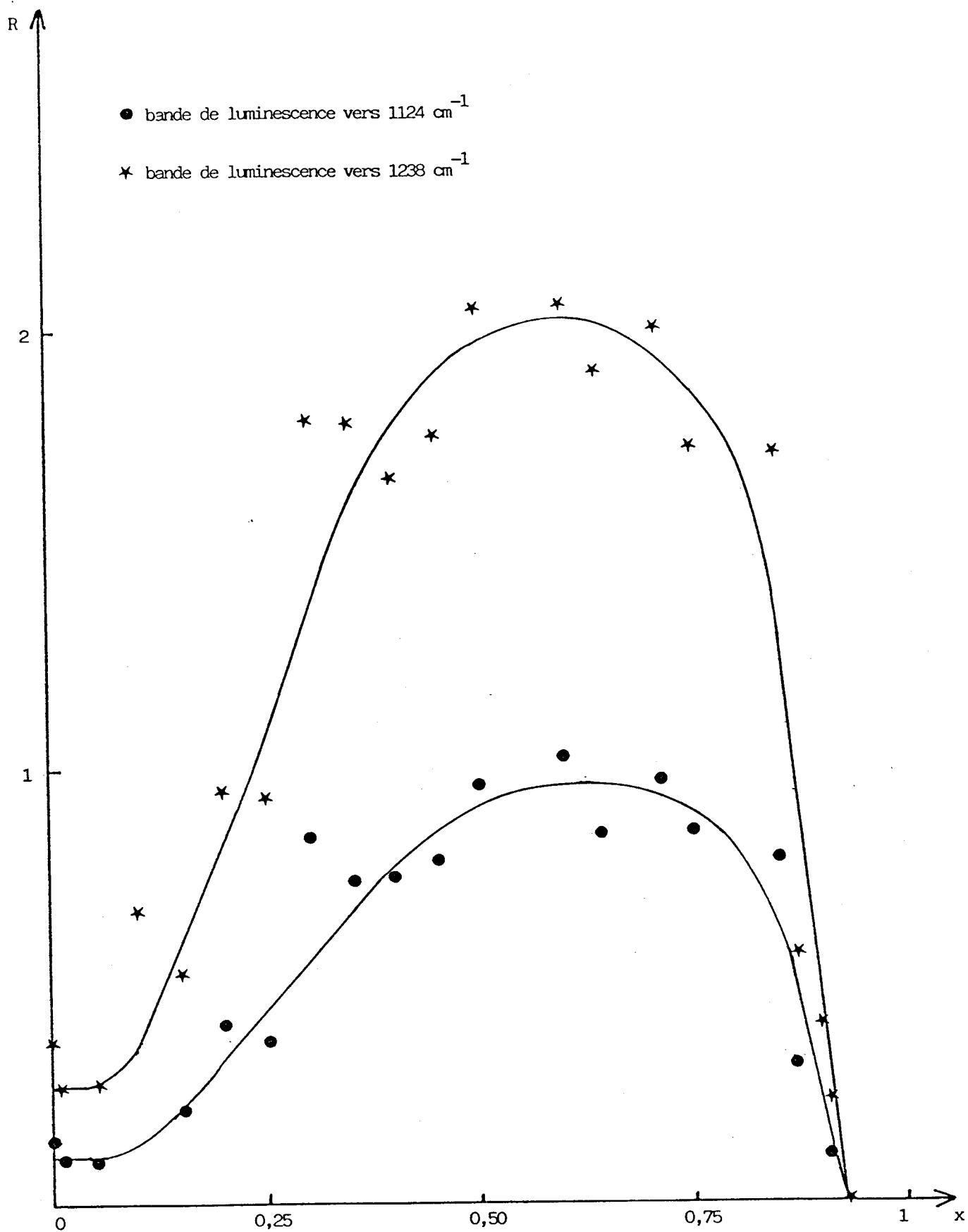


Figure 44 : Evolution du rapport R des intensités "crête" de la bande de luminescence et de la bande d'élongation symétrique vs $(V-0)$ ($\lambda_{exc.} = 647,1 \text{ nm}$)

IV - DISCUSSION

IV - 1 - DES MODES DE VIBRATION

Dans les composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ la substitution de l'Europium par le Bismuth se traduit : pour la phase tétragonale par :

- une augmentation du volume en fonction du degré de substitution,
- un abaissement de la fréquence d'élongation symétrique,

pour la phase fergusonite par :

- une augmentation du volume en fonction du degré de substitution (après une baisse au changement de phase tétragonale - monoclinique),
- une augmentation de la fréquence d'élongation symétrique.

Les contraintes exercées sur le tétraèdre par le Bismuth (et la terre rare) diffèrent donc d'une structure à l'autre puisque les fréquences d'élongation symétrique varient en sens inverse avec la substitution graduelle de la T.R. par le Bismuth dans les phases tétragonale et monoclinique. Le modèle de pont évoqué au Chapitre III associé au modèle d'Hazen, permet d'expliquer ces deux comportements en considérant que l'effet des polyèdres Bi-O sur les VO_4 diffère de celui des polyèdres Ln-O et évolue avec la teneur du Bismuth dans le réseau hôte. Cette description rejoint celle de Hazen basée sur des polyèdres compressibles de type A-O et des tétraèdres XO_4 , pour expliquer les changements structuraux des composés AXO_4 (13). La décroissance (ou croissance) progressive de la valeur de la fréquence du mode interne d'élongation symétrique ν_1 en fonction de x , peut traduire deux types de modifications : soit un allongement (ou rétrécissement) de la longueur de liaison V - O lors de la substitution graduelle de l'Europium par le Bismuth, soit une déformation des tétraèdres. En effet pour le mode d'élongation totalement symétrique du tétraèdre le paramètre de fréquence : $\lambda_1 = 4\pi^2 C^2 \nu^2 = F_{11} G_{11}$ dépend à la fois de la constante de force d'élongation des liaisons F_r et de la constante de force d'interaction F_{rr} entre liaisons : $F_{11} = F_r + 3F_{rr}$ et $G_{11} = 1/m_x + 1/m_y$. Dans un modèle dipolaire simple la constante de force F_r

traduit la variation de la longueur des liaisons tandis que la constante d'interaction sera plus sensible à la déformation du tétraèdre. Par conséquent dans nos composés les tétraèdres VO_4 ne peuvent être considérés comme des entités totalement rigides dans le réseau de leur vanadate contrairement au modèle proposé par Hazen. De ce fait, dans le réseau de $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$, le Bismuth ne peut plus être considéré comme un simple défaut de masse, mais plutôt comme un défaut avec des caractéristiques dynamiques individuelles. Ces caractéristiques sont mises en évidence par le fait que le passage de la structure type tétragonale à celle de type monoclinique ($x > 0,60$) semble s'effectuer lorsque pour un tétraèdre donné, il ne reste plus que des ions Eu^{3+} sur l'axe passant par le centre du tétraèdre, les sites dans le plan étant principalement occupés par les Bismuths. La figure 45 montre l'environnement d'un tétraèdre noté 1 susceptible de suivre le modèle proposé.

Pour les composés ($0 < x < 0,60$), l'évolution des valeurs de fréquences des elongations symétriques $\nu_s(\text{VO}_4)$ et antisymétrique $\nu_{as}(\text{VO}_4)$ (figure 43) montre des variations linéaires des modes internes de vibration conformes avec l'existence d'une solution solide. Cependant l'obtention d'une composante (épaulement vers les basses fréquences) de la bande relative à l'elongation symétrique $\nu_s(\text{VO}_4)$ et des modes externes supplémentaires prouve l'existence d'un second type de groupement VO_4 . Par conséquent pour $0,07 < x < 0,60$, les spectres résultent de la combinaison des spectres de la solution solide de BiVO_4 dans EuVO_4 et du composé $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$, les anions tétraédriques VO_4^{3-} dans ces deux structures diffèrent par leur environnement. Pour ce domaine de composés, les évolutions des fréquences des modes ν_1 ainsi que le glissement et l'élargissement de la bande fondamentale d'absorption du réseau (chapitre II) en fonction de x , sont qualitativement similaires aux changements qui résultent de l'application d'une pression sur un vanadate lors de la transition de phase zircon - scheelite (exemple de YVO_4 (100,140)). La structure du composé détecté à

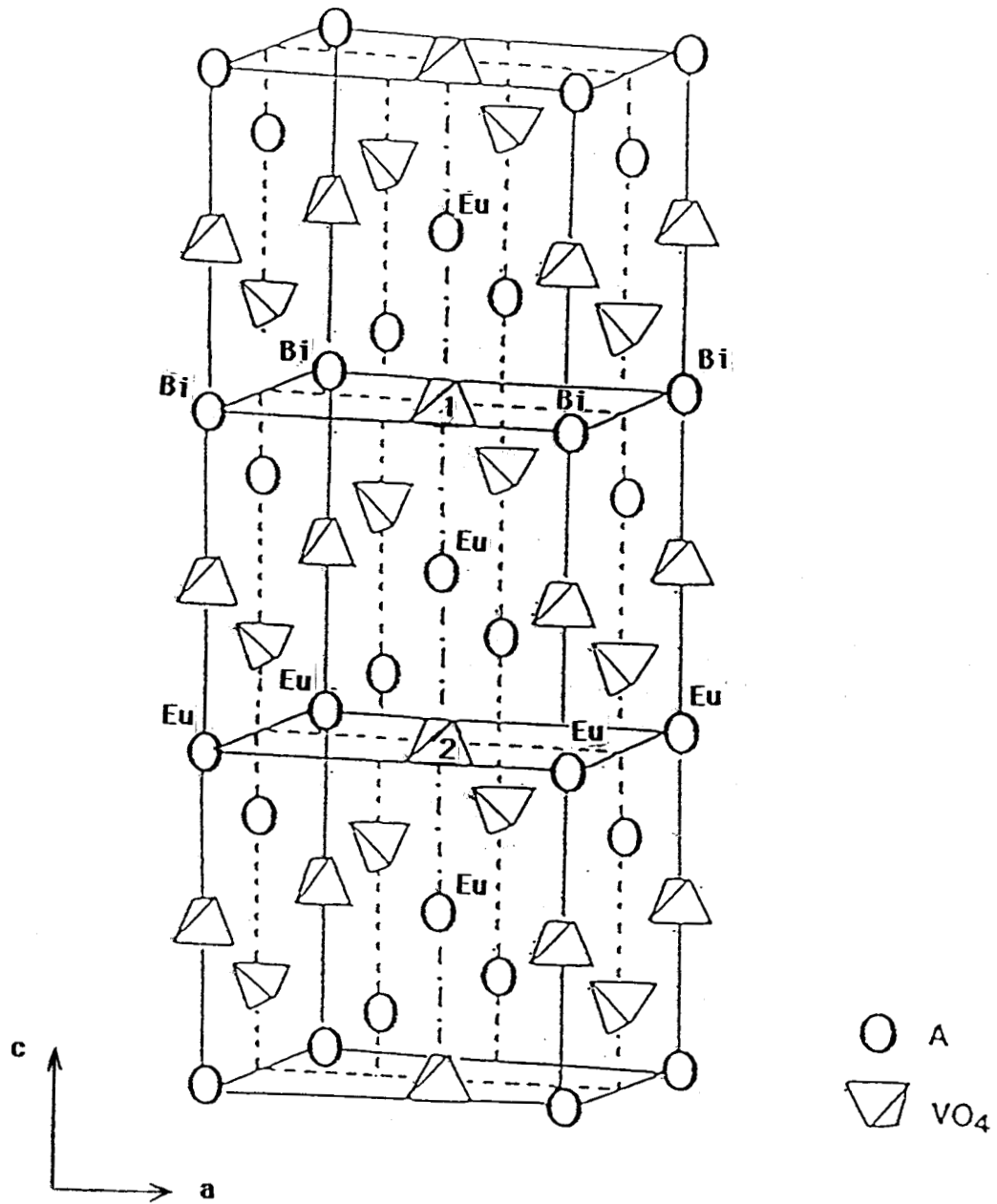


Figure 45 : Maille cristalline contenant les tétraèdres 1 et 2

partir de $x > 0,07$ peut alors être supposée de type scheelite. Deux observations semblent être en faveur de ce choix de structure. La symétrie du groupement VO_4 est abaissée à S_4 dans la scheelite et le tableau de corrélations (tableau 17) montre que les effets de site et de couplage intermoléculaire conduisent au même nombre de composantes dont les symétries diffèrent peu. Les deux spectres sont alors similaires mais ont des valeurs de fréquence différentes. Le second argument repose sur l'apparition de la raie ${}^5D_0 - {}^7F_0$ dans les spectres d'émission des composés pour $x > 0,10$, cette transition étant permise pour la symétrie S_4 , tandis qu'elle était interdite pour la symétrie de site D_{2d} . Dans notre cas lors de la substitution de l'Europium par le Bismuth, le volume de la maille augmente et la fréquence d'élongation diminue. Les résultats obtenus pour ces phases tétragonales sont en accord avec ceux résultant de l'effet de pression dans YVO_4 ou une diminution de volume correspond à une augmentation de la fréquence ν_1 . Cependant lors de la transition zircon-scheelite de YVO_4 le volume de maille diminue et la fréquence d'élongation symétrique augmente. Pour la phase fergusonite l'effet de la pression ne se traduit pas de la même façon, en effet pour $LaNbO_4$ (150) une augmentation de pression allonge les longueurs de liaisons Nb - O donc diminue la fréquence correspondante. Dans nos composés, pour $x > 0,93$ la substitution progressive de l'Europium par le Bismuth se traduit par une faible augmentation de volume et donc un abaissement de la pression, ce qui par comparaison avec $LaNbO_4$ devrait conduire à une diminution des longueurs de liaison Y - O et par conséquent à une augmentation de la fréquence ν_1 , ce qui est effectivement observé. Suivant la symétrie de la phase les effets de la pression conduisent à des résultats opposés en accord, avec ceux obtenus sur YVO_4 et $LaNbO_4$. Toutefois les modes internes reportés dans le tableau 17 pour le composé $Bi_{0,60}Eu_{0,40}VO_4$ montrent que l'attribution des modes est compatible à la fois avec une structure de type zircon ou scheelite. L'apparition de la transition ${}^5D_0 - {}^7F_0$ pour $x > 0,10$ et les évolutions de fréquence observées pour les deux solutions solides sembleraient confirmer la structure de type scheelite.

Tableau 17 : Corrélations entre les groupes moléculaire, de site et facteur pour la phase de type scheelite.

Groupe moléculaire	Groupe de site	Groupe facteur
T_d	S_4	C_{4h}
ν_1 — A_1	A	A_g $x^2 + y^2, z^2$
A_2	A	B_g $x^2 - y^2, xy$
ν_2 — E	B	E_g xz, yz
F_1	B	A_u z
ν_3, ν_4 — F_2	E	B_u
	E	E_u (x, y)

IV - 2 - DE L'EVOLUTION ET DE L'INTERPRETATION DES RAIES
DE LUMINESCENCE

IV - 2 - 1 - EVOLUTION EN FONCTION DES RAIES EXCITATRICES

L'obtention de raies d'émission à 697,8 et 703,4 nm avec une raie excitatrice située à 647,1 nm semble provenir de la transition $^5D_0 - ^7F_4$ d'après le tableau 8 relatif aux énergies de l'ion Eu^{3+} . Cependant, la longueur d'onde utilisée 647,1 nm ($15\,454\text{ cm}^{-1}$) ne permet pas de peupler le niveau 5D_0 localisé vers $17\,262\text{ cm}^{-1}$ (579,3 nm). Il est donc clair que l'apparition de ces bandes de luminescence est induite par des processus apportant l'énergie complémentaire. Deux mécanismes peuvent dès à présent être proposés. Le premier consiste à supposer l'intervention du niveau électronique 7F_3 (la radiation 647,1 nm se situant dans le domaine des transitions $^5D_0 - ^7F_3$). Le second mécanisme serait une participation du niveau électronique 7F_2 (plus peuplé que 7F_3) et de la transition vibrationnelle correspondant à une composante de la fréquence d'élongation symétrique $\nu_3(F_2)$ localisée à 785 cm^{-1} . En effet le spectre de diffusion Raman à température ambiante montre que la bande relative à ce mode est large en comparaison de celle du mode correspondant de GdVO_4 enregistrée dans les mêmes conditions. La figure 34 montre qu'à température de l'azote liquide l'allure redevient similaire à celui de GdVO_4 à température ambiante. L'élargissement anormal obtenu à 293 K pour EuVO_4 et la solution solide de même symétrie peut donc résulter d'une interaction de ce mode avec le niveau électronique 7F_2 . La disparition de ces raies de luminescence à température de l'azote liquide dans EuVO_4 est en accord avec ces deux hypothèses. Une étude plus détaillée de l'évolution des spectres avec la température et la longueur d'onde d'excitation serait nécessaire.

A ce stade d'avancement des travaux il ne nous est pas permis de fixer notre choix sur l'un des mécanismes avancés.

IV - 2 - 2 - EVOLUTION EN FONCTION DE LA TENEUR EN BISMUTH

L'intensité des raies d'émission localisées à 697,8 et 703,4 nm (obtenues par l'irradiation 647,1 nm) est en relation avec la teneur en bismuth. L'évolution du rapport des intensités de la bande de luminescence et de la bande $\nu_s(\text{VO}_4)$ (figure 44) montre que le maximum de ce rapport se situe aux environs de $x = 0,60$. Au delà de cette composition le rapport décroît, ce qui montre que l'émission de Eu^{3+} est beaucoup plus faible dans la phase monoclinique comme cela est évoqué dans le cas de l'étude des transitions ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ et ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ (chapitre III) et montré sur les figures 40 à 42.

L'émission de Eu^{3+} obtenue par l'irradiation de longueur d'onde 568,2 nm (figures 41 et 42) montre que le nombre de raies observées semble être cohérent avec l'analyse faite dans l'étude des spectres d'émission (chapitre III) avec cependant un glissement du centre de gravité des raies soit vers les faibles nombres d'onde pour les raies attribuées à la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ (figure 41), soit vers les nombres d'onde croissants pour celles de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_3$ (figure 42) lorsque l'on passe de la phase tétragonale à la phase monoclinique ; à ce stade d'avancement des travaux aucune explication de cette observation n'a été tentée.

IV - 3 LIAISON AVEC LES DONNEES DES AUTRES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES.

Dans les spectres d'absorption le glissement et l'élargissement de la bande fondamentale vers les basses énergies (chapitre II) sont interprétés par des processus compétitifs de T.C.. Les spectres Raman des composés tétragonaux montrent un glissement vers les basses fréquences du mode d'élongation symétrique, lors de la

substitution graduelle de la T.R. correspondant à une variation de longueur de liaison Y - O du groupement VO_4 . Lors de la transition zircon - scheelite de YVO_4 à haute pression Jayaraman a interprété la baisse de fréquence du mode $\nu_5(\text{Y-O})$ (100), par des processus de T.C.. Dans nos composés, il semble que les deux effets sont également combinés, processus de T.C. et variation de la longueur de liaison Y - O. Ces changements sont qualitativement similaires aux changements qui résultent de l'application d'une pression comme dans le vanadate YVO_4 (100) et justifient le modèle de "pression interne" développé dans l'interprétation des spectres d'absorption des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$.

Les caractéristiques de nos composés sont expliquées par l'effet J.T. dynamique concernant la paire $6s^2$ de Bi^{3+} (chapitre II) qui semble être responsable du comportement du bismuth évoqué au paragraphe ci-dessus. De ce fait le Bismuth crée des perturbations correspondant aux distorsions stéréochimiques à caractère dynamique du doublet $6s^2$. Ce sont ces distorsions qui expliqueraient les orientations différentes des VO_4 donnant naissance aux deux familles de VO_4 détectées à partir de $x > 0,07$. Par la figure 45 nous proposons que les tétraèdres 1 et 2 peuvent décrire les deux familles de tétraèdres. Les phénomènes vibrationnels sont alors affectés par le caractère dynamique de la paire $6s^2$ de l'ion Bismuth et les perturbations qui en résultent ne sont pas détectées par les spectres de diffraction des rayons X (cette technique n'en révèle qu'une moyenne). De ce fait, les spectres Raman sont plus riches en informations comme le montrent également d'autres travaux où des conclusions similaires sont avancées pour comparer les résultats issus de l'usage des techniques de diffraction de rayons X et de spectroscopies de diffusion Raman et I.R. respectivement dans les composés $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ et $\text{Cs}_2\text{NaSbCl}_6$ (151), Sb^{3+} comme Bi^{3+} étant un ion de configuration ns^2

Sur les spectres d'émission des composés tétraonaux les sous domaines repérés de part et d'autre de la concentration critique $x_c = 0,10$ sont reliés à l'apparition d'une nouvelle phase tétraonale de composition $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$ qui a pu être détectée par spectroscopie Raman. Le traitement des spectres a permis de déceler son apparition à partir de $x = 0,07$. Les deux familles de VO_4 distinguées par les fréquences du mode $\nu_1(A_1)$ et son épaulement dans la phase tétraonale ainsi que par l'apparition des raies de luminescence $^5D_0 - ^7F_0$ caractérisent deux types de sites différents pour les cations. Ceci d'une part dans le composé EuVO_4 et la solution solide qui lui correspond et d'autre part dans le nouveau composé $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$. L'évolution du mode $\nu_5(V-O)$ peut alors être rattachée à la variation soit des interactions dans le réseau, soit de celles entre liaisons Vanadium-Oxygène dans VO_4 puisque celles-ci dépendent de la déformation du tétraèdre. En effet la décroissance de la fréquence ν_1 traduit une baisse de la densité électronique entre les atomes de vanadium et d'oxygène. Cette baisse confère au bismuth un caractère électrophile. De ce caractère résulte les changements des distances d'une part entre les oxygènes et d'autre part entre les oxygènes et les cations dans le réseau, particulièrement lorsque ceux-ci se trouvent au voisinage du bismuth. Ces changements donnant naissance aux deux familles de tétraèdres VO_4 semblent être responsables des transferts par processus non résonants entre les groupements $\text{VO}_4 - \text{VO}_4$. Ces constatations accréditent le modèle proposé pour l'étouffement de l'émission de VO_4 par le bismuth (chapitre III), celui-ci perturbant les T.C. $V - O$.

V – CONCLUSION.

La spectroscopie de diffusion Raman permet une étude des modes de vibrations des groupements VO_4 dans les séries des oxydes mixtes $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$). Les résultats pour les deux séries sont similaires. La nature différente des cations Eu^{3+} et Bi^{3+} semble expliquer l'allure des spectres. L'exemple de la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ montre que lorsque Bi est introduit dans le réseau hôte EuVO_4 , les spectres vibrationnels obtenus, permettent de discerner différents domaines selon la teneur en Bismuth : un domaine correspondant à la phase zircon, seule, un domaine correspondant à la coexistence de deux phases tétragonale scheelite et zircon jusque $x = 0,60$ et au delà à la coexistence d'une phase tétragonale et d'une phase monoclinique et enfin à une phase fergusonite seule.

L'apparition de nouveaux modes externes et la dissymétrie de la raie attribuée au mode de l'élongation symétrique ν_1 dans les spectres des composés du domaine $0 < x < 0,60$ caractérisent les deux sous domaines : $0 < x < 0,10$ et $0,10 < x < 0,60$. La soustraction des spectres normalisés sur la raie d'élongation totalement symétrique V-O permet de préciser la limite des deux sous domaines : $0 < x < 0,07$ et $0,07 < x < 0,60$. L'évolution linéaire des fréquences de ν_1 et de son épaulement met en évidence l'existence de deux familles de groupements VO_4 , qui caractérisent deux types de structures tétragonales dans les deux sous domaines observés : soit un composé de structure zircon et l'autre de structure scheelite, soit moins probablement deux composés de structure zircon de paramètres de mailles très proches. Ce sont les fluctuations dynamiques en relation avec la paire $6s^2$ qui sont responsables de l'existence de ces sous domaines. Ces fluctuations correspondent à des distorsions stéréochimiques du doublet $6s^2$ associées à l'effet J. T. dynamique, donnant des orientations différentes aux groupements VO_4 dans la maille.

Le domaine de concentration $0,60 < x < 0,93$ montre la coexistence des deux phases tétragonale et monoclinique, la dernière phase étant caractérisée principalement par le mode mou existant dans le réseau BiVO_4 .

Le domaine de concentration $0,93 < x < 1$ est constitué d'une phase unique fergusonite.

Outre les fréquences des modes de vibration du groupement VO_4 les spectres Raman présentent des raies attribuées à l'émission de l'ion Eu^{3+} dans la configuration $4f-4f$. L'irradiation par la longueur d'onde 647,1 nm montre une bande d'émission vers 697,8 et 703,4 nm. Dans le cas du composé EuVO_4 deux mécanismes sont proposés pour le processus de luminescence : avec l'excitatrice 647,1 nm (l'énergie de l'excitatrice 647,1 nm correspondant à la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$), ces raies étant attribuées à la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ le niveau $^5\text{D}_0$ serait donc peuplé à partir du niveau $^7\text{F}_3$. Le second mécanisme ferait intervenir la participation du niveau électronique $^7\text{F}_2$ (plus peuplé que $^7\text{F}_3$) et de la transition vibrationnelle relative à la $\nu_3(\text{F}_2)$ localisée à 785 cm^{-1} .

L'évolution du rapport de l'intensité d'une des raies de cette bande d'émission et de la bande ν_5 (V-O) montre que le maximum de ce rapport est obtenu pour $x = 0,60$, valeur proche de la substitution des Europium dans le plan de l'octaèdre environnant les ions vanadates par des Bismuth. Une décroissance de ce rapport se produit pour $x > 0,60$ et montre ainsi un étouffement de l'émission de Eu^{3+} par l'apparition de la phase fergusonite.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons abordé le sujet des solutions solides de substitution dans le système $\text{BiVO}_4 - \text{LnVO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$). La problématique des paramètres gouvernant la flexibilité structurale est au centre de notre recherche.

L'existence de deux solutions solides pour chaque série de type zircon (isomorphe à LnVO_4) et de type fergusonite (isomorphe à BiVO_4) est montrée par diffraction des rayons X. Les domaines structuraux : tétragonaux et monocliniques sont expliqués par l'instabilité des groupements VO_4 . Cette instabilité résulte du voisinage de la paire $6s^2$ des cations Bi^{3+} par le biais de fortes interactions d'une part entre les cations $\text{Bi}^{3+} - \text{Bi}^{3+}$ et d'autre part entre ces cations et les oxygènes du réseau hôte.

Les apports d'autres spectroscopies permettent de préciser davantage les conséquences de la présence des ions Bi^{3+} sur les environnements des cations.

Les études par réflectance diffuse dans le domaine U.V. Visible permettent de discerner dans le domaine tétragonal deux types de sites occupés par les ions Eu^{3+} , et par voie de conséquence deux types d'ions : Eu^{3+} "basse symétrie" et Eu^{3+} "haute symétrie".

Ces environnements sont confirmés par l'examen des spectres d'émission et d'excitation des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$. Pour $0 < x < x_c$, le site de la terre rare est de type D_{2d} conforme à une structure zircon. Pour $x_c < x < 0,60$ une baisse de symétrie est détectée quoique toujours compatible avec une structure tétragonale.

Le concept de pression interne est introduit, il est associé à la présence du Bismuth et permet d'utiliser le Bismuth comme sonde structurale.

La perturbation des groupements VO_4^{3-} mise en évidence par spectroscopies de réflectance diffuse, d'émission et d'excitation ainsi que de diffusion Raman se traduit par la formation de deux sous domaines au sein de la phase tétragonale.

Le mécanisme de transfert d'énergie dans ces matériaux se révèle fonction de leurs organisations structurales et de leurs compositions chimiques.

Dans le sous domaine où n'existent que des VO_4^{3-} situés dans un site de symétrie compatible avec la structure de la zircon ($x < x_c$), le Bismuth isolé électroniquement, est un sensibilisateur pour l'émission de l'Europium. Par contre dans le sous domaine où semblent coexister deux types de groupements VO_4 résultant d'environnements différents pour les tétraèdres ($x_c < x < 0,60$), le Bismuth est un tueur pour l'émission de l'Europium. Cet effet tueur étant associé à la formation de centres Bi-VO_4 qui étouffent également l'émission provenant des groupements VO_4^{3-} .

Ces études font apparaître nettement un contrôle des propriétés physico-chimiques par le bismuth et mettent également l'accent sur l'importance de la configuration électronique des éléments Bi et Ln.

Par rapport aux résultats obtenus lors de l'analyse de nos matériaux par diffraction des rayons X un problème de cohérence entre les données est posé. En conclusion par rapport aux résultats obtenus par analyse de nos matériaux aux rayons X des apports complémentaires permettent d'aboutir à un modèle structural relativement complexe. La parfaite intelligibilité de l'organisation structurale et des facteurs influençants nécessiterait cependant des investigations complémentaires. Il est en particulier probable que des études de diffraction neutronique, de microscopie électronique apporteraient des éléments déterminants.

Dans une vision prospective visant à valoriser ce type de recherche le projet initial était d'améliorer la connaissance de matériaux catalytiques. Néanmoins ces systèmes susceptibles de présenter des propriétés ferro para élastiques et électriques mériteraient d'être l'objet d'études complémentaires dans ce domaine riche à la fois en apports structuraux et en possibilités de transferts technologiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - Y. SCHUHL,
Thèse de docteur-ingénieur, Lille, 1981.
- 2 - M. LE BRAS, H. BAUSSART, D. LE MAGER, M. BAROUD AND J. M. LEROY,
J. Microsc. Spectrosc. Electron., 1986, **11**, 93.
- 3 - A.W. SLEIGHT and W.J. LINN,
Ann. N.Y. Acad. Sc, 1976, **272**, 22
- 4 - K. AYKAN, . HALVORSON, A.W. SLEIGHT and D.B. ROGERS,
J. Catal. 1975, **35**, 401.
- 5 - R.J.H. VOORHOEVE, D.W. JOHNSON, Jr, J.P. REMEIKA and P.K. GALLAGHER,
Science, 1977, 195 (4281), 827.
- 6 - E. BORDE and P. COURTINE,
Bull. Soc. Chim. France, 1982, **2**, 283.
- 7 - K. AYKAN. A.W. SLEIGHT and D.B. ROGERS,
J. Catal, 1973, **29**, 185.
- 8 - T. TAKAHASHI and H.J. IWAHARA,
Appl. Electrochem. 1973, **3**, 65.
- 9 - Chimie Magazine, Mai 1990, 122;
- 10 - V.S. STUBICAN and R. ROY,
Appl. Physics, 1963, **34 (7)**, 1888.
- 11 - A.W. SLEIGHT, K. AYKAN and D.B. ROGERS,
J. Solid .State. Chem. , 1975, **13**, 231.
- 12 - A.W. SLEIGHT, W.J. LINN, and K. AYKAN,
Chem. Tech. 1978, 235.
- 13 - R.B. HAZEN, L.W. FINGER and J.W.E. MARIATHAZAN,
J. Phys. Chem. Solids, 1985, **46 (2)**, 253.
- 14 - A.T. ALDRED, Am. Chem. Soc. , Symp. Ser. ,
G.S. BARNEY, J.D. NAVRATIL and W.W. SCHULZ,
ed., American Chemical Society, WASHINGTON, D.C., 1984, **246**, 305314.
- 15 - K. KUSUBA, Y. TAKEHIKO, K. MASAE and S. YASUHIKO,
J. Phys. Chem. Solids, 1986, **47 (7)**, 75.
- 16 - R.K. DATTA and J.D. MOEHAN,
Z. Anorg. allgem. Chem., 1971, **383**, 328.
- 17 - W.D. MILLIGAN and L.W. VERNON,
J. Phys. Chem, 1952, **56**, 145.
- 18 - H. BRUSSET, F. MADAULE- AUBRY, B. BLANCK and A. DEBOICHET,
Bull. Soc. Chim. France, 1969, **1**, 15.

- 19 - H. BRUSSET, F. MADAULE-AUBRY, B. BLANCK, J.P. GLAZIOU and J.P. LAUDE,
Can. J. Chem., 1971, **49**, 3700.
- 20 - A.T. ALDRED,
Acta. Cryst., 1984, **B40**, 569.
- 21 - K.A. WICKERSHEIM and R.A. LEFEVER,
J. Electrochem. Soc., 1964, **V111**, 47.
- 22 - A. BRIL, W.L. WANMAKER and J. BROSS,
J. Chem. Phys., 1965, **43**, 311.
- 23 - W.L. WANMAKER, A. BRIL, J.W. VRUGT and J. BROSS,
Philips. Res. Repts., 1966, **21**, 270.
- 24 - J.P. JORUS, J. JANIN, F. GAUME-MAHN and J. LORIERIS,
C.R. Acad. Sci. Paris, Série B, 1969, **229**, 1646.
- 25 - N.C. CHANG,
J. Appl. Phys., 1963, **34**, 3500.
- 26 - A.K. LEVINE, F.C. PALLILA and M. RINKEVICS,
J. Electrochem. Soc., 1965, **V112**, 776 ;
- 27 - A.K. LEVINE and F.C. PALLILA,
Appl. Phys. Letters, 1964, **5**, 108.
- 28 - L.H. BRIXNER and E. ALBRAMSON,
J. Electrochem. Soc., 1965, **V112**, 70.
- 29 - L. H. BRIXNER, P. A. FLOURNOY,
J. Electrochem. Soc., 1965, **112**, 303.
- 30 - B. MONCORGE and G. BOULON,
J. Luminescence, 1979, **18/19**, 376.
- 31 - I.H. ISMAILZADE, R.N. ISKEN DE ROY, A.I. ALEK BEROV, R.M. ISMILOV,
A.M. HABIBOV and F.M. SALYEV,
Ferroelectrics, 1981, **31**, 45.
- 32 - R.S. ROTH and J.C. WARING,
Amer. Mineralogist, 1963, **48**, 1348.
- 33 - J. D. BIERLEIN, A. W. SLEIGHT,
Solid State Comm., 1975, **16**, 69.
- 34 - W.I.F. DAVID and A.M. GLAZER,
Phase Transition, 1979, **1**, 155.
- 35 - E. F. DUNIK,
Ferroelectrics, 1978, **21**, 595 ;
- 36 - E. F. DUNIK, V.V GENE and I. E. MNSHKINA,
Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. Phys. Ser., 1979, **43**, 147.

- 37 - G. BLASSE, A. BRIL,
J. Luminescence, (1970), **V3**, 109 ;
- 38 - A.I. KOMKOV,
Kristallografiya, (URSS), (1959), **V4**, 836.
- 39 - S. AUBRY AND R. PICK,
J. phys. ,1971,**32**, 657.
- 40 - R.K. Datta,
J. Electrochem. Soc., 1967, **V144**, 1057.
- 41 - KIM JIN-WOO, K. KWANG-YONG, J.MIN-SU and K. HYUNG-KOOK,
Solid State Communications, 1988, **68(3)**, 349.
- 42 - R.D. SHANNON,
Acta. Cryst., 1976, **A32**, 751
- 43 - A. BURDEES,
Ann.Chim. (Rome), 1957,**47**,795.
- 44 - T. TAKAHASHI, T. ESAKA and H. IWAHARA,
J. Appl. Electrochem., 1975, **5**, 197.
- 45 - R.S. ROTH and S.J. SCHNEIDER,
J. Res. N. S. St, 1960, **64A** n°4.
- 46 - K. KITAYAMA, H SOU and T. KATSURA,
Bull. Chem. Soc. Japon, 1983, **56**, 3415.
- 47 - A. ZIELINSKI and W. J. SKUPIN,
J. Thermal Analysis, 1980, **19**, 62.
- 48 - J.C. BOIVIN,
Thèse de Docteur és-sciences, Lille, 1975.
- 49 - A.W. SLEIGHT and G.A. JONES,
Acta. Cryst., 1975, **B31**, 2748.
- 50 - A.W. SLEIGHT, H.Y. CHEM, A. FERRETI and D.E. COX,
Mat. Res. Bull, 1979, **14**, 1571.
- 51 - R.D. SHANNON and C.T. PREWITT,
Acta. Cryst., 1969, **B25**, 925.
- 52 - Y. SCHUHL, H. BAUSSART, R. DELOBEL, M. LE BRAS, J.M. LEROY,
J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 1983, **79**, 2055.
- 53 - C. MANOLIKAS, S. AMELINCKX,
Phys. Stat. Sol. (a), 1980, **60**, 167.
- 54 - a : A. FUENTES, D. BERNARD and J. LUCAS, Ann. Chi. Fr., 1978, **3**, 461 ;
b : A. FUENTES-ROJAS, Thèse, Rennes, 1980.

- 55 - A. WATANABE,
Mat. Res. Bull., 1980, **15**, 1773.
- 56 - J.C. P.D.S.-I.C.D.D. Copyright (c),
1988, n° 14 - 133.
- 57 - G. BLASSE,
J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, **28**, 1124.
- 58 - G. BLASS and A. BRIL,
J. Electrochem. Soc., 1968, **V115**, 1067.
- 59 - H. RONDE and G. BLASSE,
J. Solid State Chem., 1976, **17**, 339.
- 60 - D.S. Mc CLURE,
"Solid State Physics", Academic Press, New-York, 1958, **9**, 399.
- 61 - G.H. DIECKE and H.M. CROSSWHITE,
Appl. Optics, 1963, **2**, 675.
- 62 - G.H. DIECKE, H.M. CROSS WHITE and B. DUNN,
J. Opt. Soc. Amer., 1961, **51**, 820.
- 63 - H. BETHE,
Ann. Physik, 1929, **3**, 133
- 64 - J. DEXPERT,
Thèse de docteur ès-sciences, Paris-Sud, 1979.
- 65 - C. DELSART,
thèse de docteur ès-sciences, Paris VI, 1983.
- 66 - J. HUANG ,Thèse de docteur ès-Sciences,ParisVI,1983.
- 67 - G. BLASSE, A. BRIL and W. C. NIEUWPOORT,
J. Phys. Chem. Solids, 1966, **27**, 1687.
- 68 - J.C. PRATHER,
1961, NBS Monography n° 19.
- 69 - G.S. OFELT,
J. Chem. Phys., 1962, **37**, 511.
- 70 - F. SEITZ,
J. Chem. Phys., 1938, **6**, 150.
- 71 - D. CURIE,
"Champ Cristallin et Luminescence", Gauthier-Villard ed., Paris, 1968.
- 72 - G. BOULON, F. GAUME-MAHN, J. JANIN and D. CURIE,
Revue d'optique, 1967, **12**, 617.
- 73 - G. BOULON,
J. Phys., 1972, **T32**, 333.

- 74 - C.C. KLICK and W. D. COMPTON,
J. Chem. Phys. Solids, 1958, **7**, 170;
- 75 - R. EDGERTON,
Phys. Rev., 1965, **138**, A85;
- 76 - A.Y. OSHIKOWA H. TAKEZOE, I. MARUYAMA and R. ONAKA,
J. Phys. Soc. Jpn, 1972, **33**, 1632.
- 77 - H.A. JAHN and E. TELLER,
Proc. Roy. Soc. London, 1937, **A161**, 220.
- 78 - F. S. HAM,
Phys. Rev., 1965, **138(6A)**, 11727.
- 79 - K. KLIER,
Catalysis reviews, 1967, **1(2)**, 207.
- 80 - R.K. DATTA,
J. Electrochem. Soc., 1967, **V114**, 1137.
- 81 - G. MALMROS,
Acta. Chemica Scandinavica, 1970, **24**, 384 ;
- 82 - R.C. ROPP, J. electrochem. Soc., 1964, **111**, 311.
- 83 - H.J. BORCHARDT, J. Chem. Phys., 1965, **42**, 3743 ;
H.J. BORCHARDT, J. Chem. Phys., 1963, **39**, 504.
- 84 - G. BLASSE,
J. Chem. Phys., 1967, **45**, 2356.
- 85 - C.K. JORGENSEN, Mol. Phys., 1962, **5**, 271 ; C.K. JORGENSEN,
Mol. Phys., 1961, **4**, 235.
- 86 - J. LORIERIS, J.P. DENIS, J.P. BRIFFAUT,
C.R. Acad. Sc. Paris, 1966, **262**, 496.
- 87 - C. BRECHER, H. SAMELSON, A. LEMPICKI, R. RILEY and T. PETERS,
Phys.Rev., 1966, **V155**, 178.
- 88 - J.F. BRIFFAUT,
J. Phys., 1968, **T29**, 515.
- 89 - P. MAESTRO and P. DOUGIER,
L'actualité Chimique, 1982, **15**.
- 90 - G. BLASSE and A. BRIL,
J. Chem. Phys. 1966, **45**, 217.
- 91 - M. SCHLESINGER and T. SZCZUREK,
J. Opt. Soc. Amer., 1980, **70**, 1025.
- 92 - S.G. ZAZUBOVICH, N.E. LUSHCHIK and CH. B. LUSHCHIK,
Opt. Spectros., 1964, **15**, 203.

- 93 - A. FUKUDA,
Phys. Rev. B, 1970, **V1**, 4161.
- 94 - A. RANFAGNI and G. VILIANI,
Phys. Rev., 1974, **B9**, 4448.
- 95 - D. KLICK and H.G. DRICKAMER,
Phys. Rev. B, 1978, **V17**, 952.
- 96 - W.D. DROTNING and H.G. DRICKAMER,
Phys. Rev., 1976, **B13**, 4568.
- 97 - Y. ISHIBASHI, T. FUJII and A. SAWADA,
Ferroelectrics Lett., 1982, **V44**, 187.
- 98 - S. MASUNAGA, N. GOTO, A. MATSUSHIMA and A. FUKUDA,
J. Phys. Soc. Jpn., 1977, **V43**, 2013.
- 99 - A.C. van der STEEN, J.J.A. VAN HESTEREN and A.P. SLOK,
J. Electrochem. Soc., 1981, **128(6)**, 1327.
- 100- A. JAYARAMEN, G.A. KOUROULKIS, G.P. ESPINOSA, A.S. COOPER and
L.G. VAN UITERT,
J. Phys. Chem. Solids, 1987, **48**, 755.
- 101- G. BLASSE and A. BRIL,
Philips Res. Reports, 1966, **21**, 368.
- 102 - D.CURIE,
Luminescence Cristalline, 1960 (Dunod, Paris)
- 103- T. H. FORSTER,
Dix. Faraday Soc., 1959, **27**, 7.
- 104- P. J. BOTDEN,
Philips Res. Repts, 1951, **6**, 425.
- 105- D.C. DEXTER,
J. Chem. Phys., 1953, **21**, 836.
- 106- M. INOKUTI and F. HIRAYAMA,
J. Chem. Phys., 1965, **43**, 1978.
- 107- M. YOKOTA and A. TANIMOTO,
J. Phys. Soc. Japon, 1967, **22**, 179.
- 108- M.J. WEBER,
Phys. Rev., 1971, **4**, 2932.
- 109- G. BLASSE,
Philips Res. Repts., 1968, **23**, 344.

- 110- L. G. Van UITERT, R. C. LINARES, R. R. SODEN and A. A. BALLMAN, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 702 ; L.G. VAN UITERT and L.F. JOHNSON, *J. Chem. Phys.*, 1966, **22**, 1063.
- 111- R. W. MOONEY and S. Z. TOMA,
J. Chem. Phys., 1967, **46(11)**, 4544.
- 112- B. GOODENOUGH, 1963,
Magnetism and the Chemical Bond, (Interscience Publishers, N. Y.).
- 113- G. BLASSE and A. BRIL,
J. Electrochem. Soc. : Solid State Science, 1967, **114(3)**, 250.
- 114- A. RANFAGNI, D. MUGNAI, M. BACCI, G. VILIANI and M.P. FONTANA,
Adv. in Physics, 1981, **32(6)**, 823.
- 115- J. GHAMRI, H. BAUSSART, M. LE BRAS and J.-M. LEROY,
J. Phys. Chem. Solids, 1989, **50(12)**, 1237.
- 116- W.I. DRAII and G. BLASSE,
Phys. Stat. Sol. (a), 1974, **21**, 569.
- 117- R.C. ROPP,
J. Electrochem. Soc., 1968, **115**, 940.
- 118- M. A. AIA,
J. Electrochem. Soc. : Solide State Science, 1967, **111**, 367.
- 119- G. BLASSE and A. BRIL,
J. Chem. Phys., 1967, **47(6)**, 1920.
- 120- V. A. GUBANOV and D. E. ELLIS,
Opt. Spectrosc., 1977, **42(4)**, 411.
- 121- W. R. DAWSON and J. C. KROPP,
J. Opt. Soc. Am., 1965, **55(7)**, 822.
- 122- G.A. GEHRING and K.A. GEHRING, *Rep. Prog. Phys.*, 1975, **38**, 1 ; W.I.F. DAVID, A.M. GLAZER and A. HEWAT, *Phase transition*, 1979, **1**, 155 ; W.I.F. DAVID, *Solid State Chem.*, 1982, **3**, 805 ; K. HARA, A. SAKAI, S. TOUNEKAWA, A. SAWADA, Y. ISHIBASHI, and T. YAGI, *J. Phys. Soc. Japon*, 1985, **54**, 1168.
- 123- E. B. WILSON Jr., J. C. DECIUS and P. C. CROSS,
Molecular Vibrations, 1955, (Mc Graw-Hill, N. Y.).
- 124- G. LIGNER, R. MOHAN, S. KNITTEC and DUPORTAIL, *Spectrochimica Acta*, 1990, **46A**, 797.
- 125 - a : G. BLASSE and A. BRIL, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 5442 ;
b : B.R. JUDD, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 839.
- 126- S. RAM,
J. RAMAN Spectroscopy, 1987, **18**, 537.

- 127- A.J. DEVRIES, J.P.M. VAN ULIET and G. BLASSE,
Phys. Stat. Sol., 1988, **b149**, 391.
- 128- I.G. WOOD and A.M. GLAZER,
J. Appl. Cryst., 1980, **13**, 217.
- 129- I.G. WOOD, B. WELBER, W.I .F. DAVID and A.M. GLAZER,
J. Appl. Cryst., 1980, **13**, 224.
- 130- M. CHO, T. YAGI, T. FUJII, A. SAWADA and Y. ISHIBASHI, J. Phys. Soc.
Japon, 1982, **51**, 2914 ; H.TOKUMOTO and H. UNOKUTI, Phys. Rev., 1983,
B27, 1327.
- 131- F. VARSANYI and G.H. DIEKE,
Phys.Rev. Letters, 1970, **25**, 1710.
- 132a - E. NAKAZAWA and S. SHIONOYA, Phys. Rev. Letters, 1970, **25**, 1710 ;
M. HIRANO and S. SHIONOYA, J. Phys. Soc. Jpn, 1972, **33(1)**, 112.
- 132b - G. BOULON, F. GAUME-MAHN and D. CURIE,
C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, **B 270**, 178.
- 133- D. W. J. CRUICKSHANK,
J. Chem. Soc., 1961, 5486.
- 134- A. PINCZUK, B. WELBER and F.H. DACOL,
Solid State Commun., 1977, **24**, 163.
- 135- A. PINCZUK, B. WELBER and F.H. DACOL,
Solid State Commun., 19779, **29**, 515.
- 136- G. BENYUAN, M. COPIE and H.Z. CUMMINS,
Phys. Rev., 1981, **B24**, 4098.
- 137- R.J. ELLIOTT, R.T. HARLEY, W. HAYES and S.R.P. SMITH,
Proc. Roy. Soc. London, 1972, **A328**, 217.
- 138- A.H. COOKE, C.J. ELLIS, K.A. GEZHRING, M.J.M. LEASK, D.M. MARTIN,
B.M. WANKLYN, M.R. WELLS and R.L. WHITE,
Solid State Commun., 1970, **8**, 689.
- 139- T.J. GLYNN, R.T. HARLEY and R.M. Mac FARLANE,
J. Phys. C : Solid State Phys, 1977, **10**, 2937.
- 140-S.J. DUCLOS, A. JAYARAMAN, G.P. ESPINOSA, A.S. COOPER and R.G. MAINES,
J. Phys. Chem. Solids, 1989, **50**, 769.
- 141- F. GONZALEZ, E.WILCHEZ,
J.C.S. Dalton, 1971, 1416.
- 142-A. MULLER, E.J. BARAN and P.J. AYMUNINO,
An. Asoc. Quim. Argent, 1968, **56**, 85.

- 143- N. WEINSTOCK and H. SCHULZE,
J. Chem. Phys., 1973, **59**, 5063.
- 144 -S.P.S. PORTO and J.F. SCOTT,
Phys. Rev., 1967, **157**, 716.
- 145-W. P. GRIFFITH,
J. Chem. Soc.(A), 1970, 286.
- 146-S.A. MILLER, H.H. CASPERS and H.E. RAST,
Phys. Rev., 1963, **168**, 964.
- 147-E. J. BARAN, H.E. ESCOBAR, L. L. FOURNIER and R. R. FILGUEIRA,
Z. anorg. all. Chem., 1981, **472**, 193.
- 148-M.E. BARAN, Z. Naturforsch, 1980, **35a**, 1110.
- 149-M.S. JANG, H.L. PARK, J.N. KIM, J.H. RO and Y.H. PARK,
J. Appl. Phys. 1985, suppléments **24-2**, 506.
- 150-Annual Report ISIS 1990, S1, Rutherford Appleton Laboratory,
- 151-W.M.A. SMIT, G.J. DIRKSEN and D.J. STUFKENS,
J. Phys. Chem. Solids, 1990, **51**, 189.

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

	pages	
TABLEAU 1 :	Indexations de EuVO_4 et $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$ Système tétragonal.....	10
TABLEAU 2 :	Indexations de $\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_{0,30}\text{Gd}_{0,70}\text{VO}_4$ Système tétragonal.....	11
TABLEAU 3 :	Indexations de $\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,95}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,95}\text{VO}_4$ Système monoclinique.....	12
TABLEAU 4 :	Variation des rapports c/a des oxydes mixtes $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$	15
TABLEAU 5 :	Paramètres de maille de BiVO_4 (structure de type fergusonite).....	27
TABLEAU 6 :	Ordre des perturbations dans l'hamiltonien : $H = H_{\text{conf.}} + H_e + H_{50} + H_c$ (l'hypothèse du champ cristallin faible).....	39
TABLEAU 7 :	Raies de l'euporium trivalent dans un site de symétrie ponctuelle D_{2d} correspondant aux transitions issues des niveaux ${}^7F_J \longleftrightarrow {}^5D_{J'}$ ($J = 0,1,2,3,4$; $J' = 0,1,2$).....	43
TABLEAU 8 :	Niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} (61, 69).....	44
TABLEAU 9 :	Attribution des raies d'absorption du vanadate EuVO_4 (à 300°K).....	57
TABLEAU 10 :	Attribution des raies d'absorption (nm) de $\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_{0,35}\text{Eu}_{0,65}\text{VO}_4$	59
TABLEAU 11 :	Attribution des raies d'émission (nm) des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$).....	89

TABLEAU 12 :	Nombre théorique des transitions de l'ion Eu^{3+} pour les sites de symétries ponctuelles D_{2d} , D_2 et C_2	97
TABLEAU 13 :	Attribution des raies d'excitation (nm) des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et ($\lambda_{em.} \sim 615 \text{ nm}$).....	103
TABLEAU 14 :	Corrélations entre les groupes moléculaires, de site et facteur pour la phase de type zircon.....	122
TABLEAU 15 :	Corrélations entre les groupes moléculaires, de site et facteur pour la phase de type fergusonite.....	123
TABLEAU 16 :	Attributions des raies Raman de EuVO_4 , GdVO_4 , $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$ et BiVO_4 ($\lambda_{exc.} = 647,1 \text{ nm}$).....	131
TABLEAU 17 :	Corrélations entre les groupes moléculaires, de site et facteur pour la phase de type scheelite.....	155

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

	pages	
Figure 1a :	Spectres de diffraction X des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ pour $x = 1, x = 0,94, x = 0,85$: raies de la phase tétragonale.....	13
Figure 1b :	Spectres de diffraction X des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ pour $x = 0,75, x = 0,60, x = 0$: raies de la phase monoclinique.....	14
Figure 1c :	Spectres de diffraction de rayons X à haute température des composés $\text{Bi}_{0,87}\text{Eu}_{0,13}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_4$	16
Figure 2 :	Evolution des paramètres de maille avec la concentration en Bi : $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure tétragonale.....	17
Figure 3 :	Evolution des volumes de maille avec la contraction en Bi : $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure tétragonale.....	18
Figure 4 :	Evolution des paramètres de maille avec la concentration en Bi : $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure monoclinique.....	20
Figure 5 :	Composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure monoclinique a : Evolution des volumes de maille en fonction de R_A^3 b : Evolution des volumes de maille avec la concentration en Bi.....	21
Figure 6 :	Evolution des volumes de maille en fonction de R_A^3 : Composés tétragonaux $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ et composés LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{T.R.}$).....	22

Figure 7 :	a : structure type scheelite - b : structure type zircon - c : site de symétrie D_{2d}	24
Figure 8 :	a : Diagramme de phases de $Bi_{1-x}Eu_xVO_4$ b : Raies de diffraction de $Bi_{1-x}Eu_xVO_4$	28
Figure 9 :	Evolution des volumes de mailles avec la concentration x de $Bi_{2-x}Ln_xWO_6$ (45).....	30
Figure 10 :	Niveaux d'énergie observés des ions de T.R. trivalents (d'après Dieke et Crosswhite (61)).....	37
Figure 11 :	Ordre de grandeur des principaux Hamiltoniens (Configuration $4f^6$ de Eu^{3+}).....	41
Figure 12 :	Diagramme schématique d'énergie de la configuration d'électrons s.p.....	46
Figure 13 :	Spectres de réflectance diffuse des oxydes : Eu_2O_3 , Bi_2O_3 et Gd_2O_3	50
Figure 14 :	Spectres de réflectance diffuse des matrices hôtes : $EuVO_4$, $GdVO_4$ et $BiVO_4$	51
Figure 15 :	Spectres de réflectance diffuse des composés $Bi_xEu_{1-x}VO_4$ de structure tétragonale.....	53
Figure 16a :	Spectre de réflectance diffuse de $Bi_{0,10}Eu_{0,90}VO_4$ (gamme spectrale 460 - 540 nm).....	54
Figure 16b :	Spectre de réflectance diffuse de $Bi_{0,35}Eu_{0,65}VO_4$ (gamme spectrale 460 - 540 nm).....	55
Figure 16c :	Spectres de réflectance diffuse des composés $Bi_{0,10}Eu_{0,90}VO_4$ et $Bi_{0,35}Eu_{0,65}VO_4$ (gamme spectrale 580 - 620 nm).....	56

Figure 17 :	Spectres de réflectance diffuse des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ de structure monoclinique.....	60
Figure 18 :	Spectres de réflectance diffuse des composés $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure tétragonale.....	61
Figure 19 :	Spectres de réflectance diffuse des composés $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de structure monoclinique.....	62
Figure 20 :	Spectre du composé $\text{Bi}_{0,94}\text{Eu}_{0,06}\text{VO}_4$ (expansion d'échelle spectrale).....	68
Figure 21 :	Spectre d'émission de EuVO_4 ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$).....	85
Figure 22 :	Spectres d'émission des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ de structure tétragonale ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$) : domaine spectral : 580 à 600 nm.....	86
Figure 23 :	Spectre d'émission des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ de structure tétragonale ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$) : domaine spectral : 600 à 620 nm.....	87
Figure 24 :	Spectre d'émission de EuVO_4 résolu dans le temps ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$)	91
Figure 25 :	Spectre d'émission du composé $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_4$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$).....	92
Figure 26a :	Evolution du spectre d'émission du composé $\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{VO}_4$ en fonction de la température pour $T = 301, 240$ et 181°K ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$).....	93
Figure 26b :	Evolution du spectre d'émission du composé $\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{VO}_4$ en fonction de la température pour $T = 181, 149,9, 116, 97$ et 51°K ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$).....	94

Figure 27 :	Spectre d'émission de $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{VO}_4$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 337,1 \text{ nm}$).....	98
Figure 28 :	Spectres d'excitation des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ de phase monoclinique (qr : rendement quantique en unité arbitraire, $\lambda_{\text{ém.}} \sim 615 \text{ nm}$).....	101
Figure 29 :	Spectres d'excitation des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ de phase tétragonale (qr : rendement quantique en unité arbitraire, $\lambda_{\text{ém.}} \sim 615 \text{ nm}$).....	102
Figure 30 :	Spectres d'absorption et d'excitation de $\text{Bi}_{0,40}\text{Eu}_{0,60}\text{VO}_4$ ($\lambda_{\text{ém.}} = 615 \text{ nm}$).....	105
Figure 31 :	Spectres Raman des matrices hôtes GdVO_4 , EuVO_4 et BiVO_4 ($\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$).....	125
Figure 32 :	Spectres Raman des matrices EuVO_4 et BiVO_4 ($\lambda_{\text{exc.}} = 457,9 \text{ nm}$).....	126
Figure 33a :	Spectre de luminescence de EuVO_4 ($\lambda_{\text{exc.}} = 514,5 \text{ nm}$).....	127
Figure 33b :	Spectre Raman de EuVO_4 ($\lambda_{\text{exc.}} = 514,5 \text{ nm}$).....	128
Figure 34 :	Spectres Raman de EuVO_4 : influence de la température ($\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$).....	129
Figure 35a :	Spectres Raman de la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$	133
Figure 35b :	Spectres Raman détaillés de quelques composés de la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$	134

Figure 36a :	Spectres Raman de la série $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$	135
Figure 36b :	Spectres Raman détaillés de quelques composés de la série $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$	136
Figure 37 :	Spectres Raman de quelques composés de la série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ (les flèches caractérisent l'épaulement).....	138
Figure 38a :	Soustractions de spectres dans le domaine $0,10 < x < 0,30$	139
Figure 38b :	Soustractions de spectres dans le domaine $0,35 < x < 0,60$	140
Figure 38c :	Soustractions de spectres dans le domaine $0,64 < x < 0,85$	141
Figure 38d :	Soustractions de spectres dans le domaine $0,87 < x < 1$	143
Figure 39 :	Spectre du composé $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{VO}_4$ par microsonde Raman ($\lambda_{\text{exc.}} = 514,5 \text{ nm}$).....	144
Figure 40 :	Spectres de $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ dans le domaine spectral de la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_4$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 568,2 \text{ nm}$).....	146
Figure 41 :	Spectre de $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ dans le domaine spectral de la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 568,2 \text{ nm}$).....	146
Figure 42 :	Spectres de $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ dans le domaine spectral de la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$ ($\lambda_{\text{exc.}} = 568,2 \text{ nm}$).....	146

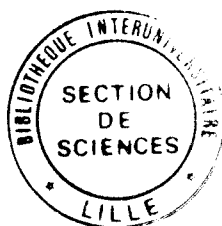
Figure 43 :	Evolution des fréquences des modes des élongations symétrique et antisymétrique ($\lambda_{exc.} = 647,1 \text{ nm}$).....	149
Figure 44 :	Evolution du rapport R des intensités "crête" de la bande de luminescence et de la bande d'élongation symétrique vs (V-0) ($\lambda_{exc.} = 647,1 \text{ nm}$).....	150
Figure 45 :	Maille cristalline contenant les tétraèdres 1 et 2.....	153

SOMMAIRE

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) PAR DIFFRACTION DE RAYONS X.....	4
I – INTRODUCTION.....	5
II – PARTIE EXPERIMENTALE.....	6
II – 1 SYNTHÈSE DES ORTHOVANADATES.....	6
II – 1 – 1 Produits de départ :	7
II – 1 – 2 Préparation des composés :	7
II – 2 IDENTIFICATION DES PHASES.....	9
III – RÉSULTATS	9
IV – DISCUSSION	23
IV – 1 INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION SUR LES CARACTERISTIQUES DES MAILLES.....	26
IV – 2 ORIGINE DU CHANGEMENT STRUCTURAL.....	31
V – CONCLUSION.....	33
Chapitre II : ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) PAR SPECTROSCOPIE DE REFLECTANCE DIFFUSE	34
I – INTRODUCTION.....	35
II – PARTIE EXPERIMENTALE.....	48
III – RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	48
III – 1 DESCRIPTION DES SPECTRES D'ABSORPTION.....	48
III – 2 INTERPRETATION DU GLISSEMENT ET DE L'ELARGISSEMENT DE LA BANDE D'ABSORPTION DU RESEAU HOTE.....	64
III – 2 – 1 NOTION DE CENTRE BISMUTH-VANADATE.....	64
III – 2 – 2 CONCEPT DE PRESSION INTERNE EXERCEE SUR Bi^{3+}	65
III – 3 LIAISON AVEC LES DONNEES DE L'ANALYSE STRUCTURALE.....	69
IV – CONCLUSION.....	72

Chapitre IV : ETUDE DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Bi}_n \text{Ln}_{1-n} \text{VO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	118
I – INTRODUCTION	119
II – PARTIE EXPERIMENTALE.....	121
III – RESULTATS	124
III – 1 MATRICES HOTES.....	124
III – 2 SERIES $\text{Bi}_x \text{Eu}_{1-x} \text{VO}_4$. ET $\text{Bi}_y \text{Gd}_{1-y} \text{VO}_4$	132
IV – DISCUSSION	151
IV – 1 – DES MODES DE VIBRATION.....	151
IV – 2 – DE L'EVOLUTION ET DE L'INTERPRETATION DES RAIES DE LUMINESCENCE.....	156
IV – 2 – 1 – EVOLUTION EN FONCTION DES RAIES EXCITATRICES	156
IV – 2 – 2 – EVOLUTION EN FONCTION DE LA TENEUR EN BISMUTH	157
IV – 2 – LIAISON AVEC LES DONNEES DES AUTRES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES.....	157
V – CONCLUSION.....	160
CONCLUSION GENERALE.....	162
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	165
LISTES DES TABLEAUX.....	175
LISTES DES FIGURES.....	178



RESUME

Les systèmes $\text{BiVO}_4 - \text{LnVO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$) sont étudiés. La diffraction des rayons X met en évidence deux solutions solides de type zircon et fergusonite pour chaque série $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ et $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ de domaines respectifs : $0 < x < 0,60$; $0 < y < 0,64$ et $0,94 < x < 1$; $0,93 < y < 1$. La transformation de phases tétraogonales-monoclinique est expliquée par l'instabilité du groupement VO_4 induite par l'effet stéréochimique de la paire $6s^2$ du cation Bi^{3+} .

Les spectres de réflectance diffuse montrent un glissement et un élargissement de la bande d'absorption fondamentale du réseau hôte. Le concept de pression interne permet de corrélérer ces phénomènes aux processus de transferts de charges dans un centre bismuth-vanadate combinant l'effet Jahn-Teller des états excités 3P_1 de Bi^{3+} dans la bande A.

Les spectres d'émission et d'excitation des composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ permettent de distinguer deux domaines de part et d'autre d'une concentration critique $x_c = 0,10$ en fonction de la teneur en bismuth, de l'intensité et du nombre de raies des transitions $^5D_0 - ^7F_{1,2}$ dans la configuration $4f - 4f$ de l'ion Eu^{3+} . Pour $0 < x < x_c$, Bi^{3+} joue le rôle de sensibilisateur de l'émission de Eu^{3+} selon un mécanisme de transfert d'énergie $\text{VO}_4 - \text{Eu}^{3+}$ via Bi^{3+} . Pour $x_c < x < 0,60$, Bi^{3+} joue le rôle de tueur de cette émission, les interactions Bi-Bi et la formation de centres Bi- VO_4 impliquant des processus non radiatifs compétitifs.

L'étude par spectroscopie de diffusion Raman des modes internes de VO_4 caractérise deux familles de tétraèdres VO_4 compatibles avec une structure tétraogonale du réseau. Celles-ci permettent de distinguer deux sous domaines pour $0 < x < 0,07$ et $0,07 < x < 0,60$. Il est proposé que ces deux familles soient associées aux processus non résonants entre les groupements VO_4 détectés à partir x_c .

MOTS-CLES :

Solutions solides	Réflectance diffuse
$\text{Bi}_n\text{Ln}_{1-n}\text{VO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$)	Spectroscopie d'excitation
Zircon Fergusonite	Spectroscopie d'émission
Paire $6s^2$	Spectroscopie Raman

