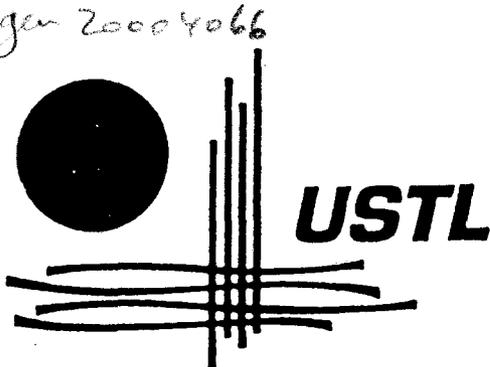


S  
N° d'ordre : 1931



50376  
1997  
3

**THESE**

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Jean - Luc BLIN



**NOUVEAUX MATERIAUX LUMINESCENTS A ANIONS TETRAEDRIQUES DERIVES  
DU BISMUTH, DE L'EUROPIUM, DU VANADIUM ET DE L'ARSENIC : SYNTHESE,  
ETUDES STRUCTURALE ET OPTIQUE**

soutenu le 16 Janvier 1997 devant la commission d'examen.

- Président : F. WALLART, Professeur à l'USTL
- Rapporteurs : A. LERICHE, Professeur à l'UVHC  
P. PORCHER, Directeur de Recherche au CNRS
- Examineurs : E. ANTIC-FIDANCEV, Chargée de Recherche au CNRS  
A. LORRIAUX-RUBBENS, Ingénieur de Recherche au CNRS  
E. CONSTANT, Professeur à l'USTL  
G. VERGOTEN, Professeur à l'USTL  
J.P. WIGNACOURT, Professeur à l'USTL



*à ma grand-mère,*

*à mes parents et mes frères,*

*à Mouhsine, mon quatrième frère,*

*à Fatimazohra, ma bien aimée,*

*à la famille TAZI représentée par Monsieur Abdesslam et*

*Madame Fatima, ma deuxième famille,*

*en témoignage de ma profonde affection*

*à Madame A. LORRIAUX-RUBBENS*

*en témoignage de ma profonde reconnaissance.*

## REMERCIEMENTS

Je voudrais adresser mes remerciements à Messieurs J. CORSET (Directeur de recherche au CNRS) et J.C. BOIVIN (Professeur à l'ENSCL), respectivement Directeurs du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (UPR CNRS A2631L) et du Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (URA CNRS 452) pour l'accueil au sein de leur laboratoire.

Cette étude a été réalisée sous la responsabilité de Monsieur F. WALLART (Professeur à l'USTL); de Madame A. LORRIAUX-RUBBENS (Docteur d'état, Ingénieur de Recherche au CNRS), grâce à qui ce travail a pu aboutir et de J.P. WIGNACOURT (Professeur à l'USTL), je tiens à leur exprimer ma profonde et sincère gratitude pour leur encadrement, leurs judicieux conseils, leur disponibilité permanente et la patience dont ils ont fait preuve à mon égard. Je voudrais également leur associer Messieurs M. DRACHE (Docteur d'état, Chargé de Recherche au CNRS) et P. CONFLANT (Professeur ENSCL) pour leur efficace contribution à la réussite de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur P. PORCHER (Directeur de Recherche au CNRS) et à Madame E. ANTIC-FIDANCEV (Docteur d'état, Chargée de Recherche au CNRS) pour m'avoir fait profiter de leur grande expérience dans le domaine de la luminescence et pour avoir accepté d'être respectivement rapporteur et examinateur de ce travail.

Je prie Mademoiselle A. LERICHE (Professeur à l'UVHC) de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la qualité de l'enseignement que j'ai reçu à Maubeuge et pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à :

- Monsieur G. VERGOTEN (Professeur à l'USTL, Directeur du CRESIMM), pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ces nombreuses connaissances dans le domaine du calcul théorique.

- Monsieur E. CONSTANT (Professeur à l'USTL, Directeur de l'IEMN), pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

j'adresse également mes remerciements à :

Mademoiselle R.N. VANNIER, pour son efficacité lors de la résolution structurale sur poudre.

Monsieur J.P LABAEYE, pour la qualité de la reproduction d'une partie des figures de ce mémoire.

Mademoiselle N. DJELLAL, pour la réalisation des clichés de diffraction X.

Mademoiselle C. BODELOT et Messieurs C. ALLET et T. FLAMEN qui avec gentillesse, ont toujours répondu présent lorsqu'il y avait un problème technique ou informatique au RT.

Tous ceux qui d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réussite de ce travail.

Je n'oublie pas de remercier les filles de chez Roger De JAEGER, mes camarades du LCPS et du CRESIMM pour la bonne humeur dans laquelle cette étude a été menée.

Mouhsine, pour l'aide que tu m'as apportée à la réalisation pratique de ce mémoire, pour l'accueil qui m'est réservé à chaque fois que je me rends au Maroc, pour ton soutien moral, que ta famille et toi trouviez ici témoignage de ma sincère amitié et de ma profonde affection.

## SOMMAIRE

<b>Sommaire</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I : Synthèse et étude par diffraction des rayons X</b>	<b>9</b>
<b>I. Synthèse</b>	<b>13</b>
<b>1. Produits de départ</b>	<b>13</b>
<b>2. Mode opératoire</b>	<b>13</b>
<b>II. Etude par diffraction des rayons X</b>	<b>17</b>
<b>1. Etude du système binaire <math>\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4</math></b>	<b>17</b>
<b>2. Etude du système <math>\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4</math></b>	<b>22</b>
<b>III. Etude du comportement thermique de <math>\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4</math></b>	<b>34</b>
<b>1. Analyse thermique différentielle (A T D)</b>	<b>34</b>
<b>2. Diffraction des Rayons X</b>	<b>34</b>
<b>3. Mesure par spectrométrie d'impédance complexe</b>	<b>37</b>
<b>Chapitre II : Structure de la solution solide de forme <math>\text{Q}_1</math></b>	<b>44</b>
<b>I. La méthode de Rietveld</b>	<b>46</b>
<b>1. Principe</b>	<b>46</b>
<b>2. Paramètres de l'affinement structural</b>	<b>47</b>

3. Les facteurs de reliabilité	49
II. Structure sur poudre de $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$	50
III. Contribution de la spectrométrie optique à la détermination structurale	56
IV Description de la structure de $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$	61
Conclusion des deux premiers chapitres	66
Chapitre III : Etude par spectrométrie de diffusion Raman	67
I. Dénombrement des modes normaux de vibration	69
II. Conditions expérimentales	73
III. Etude par diffusion Raman	74
1. Les orthovanadates et orthoarséniates de Bismuth et d'Europium	74
2. Les orthovanadates $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$	79
3. Les arséniovanadates $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$	83
4. Etude de $\text{Bi}_x\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ en fonction de la température	93
Chapitre. IV : Etude par spectrométrie de luminescence	98
A. Généralités	99
I. Cas de l'ion libre	99
II. L'ion dans un cristal	100

<b>B La luminescence de l'ion <math>\text{Eu}^{3+}</math> dans les arséniovanadates de Bismuth et d'Europium</b>	<b>102</b>
<b>I. Les transferts d'énergie</b>	<b>104</b>
1. Généralités	104
2. Différents mécanismes possibles	105
<b>II. Niveaux d'énergie de l'ion <math>\text{Eu}^{3+}</math></b>	<b>109</b>
1. Dénombrement des différents niveaux électroniques	109
2. Règles de sélection	112
3. Diagramme d'énergie de l'ion $\text{Eu}^{3+}$	114
<b>III. Evolution du rapport <math>R = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4) / I(\text{vibrations d'élongation})</math></b>	<b>124</b>
1. Evolution en fonction de la longueur d'onde excitatrice	124
2. Evolution en fonction du taux de Bismuth	127
 <b>Chapitre V : Calcul de champ de force de <math>\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4</math></b>	 <b>132</b>
<b>I. Le principe de la méthode G - F</b>	<b>133</b>
1. Energie cinétique	133
2. Energie potentielle et équation séculaire	137
3. Distribution d'énergie potentielle	138
4. Les différents types de champs de force	139
<b>II. Détermination de la maille primitive</b>	<b>139</b>
<b>III. Calcul de champ de force de <math>\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4</math></b>	<b>141</b>
1. Définition des coordonnées internes et des constantes de force	142
2. Résultats et discussion	146

<b>Conclusion des trois derniers chapitres</b>	<b>152</b>
<b>Perspectives</b>	<b>153</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>158</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>161</b>

# INTRODUCTION GENERALE

Par suite de leurs propriétés optiques, les ions Terres Rares sont utilisés dans de nombreux domaines tels que les télécommunications [1, 2] et les lasers [3, 4]. Les composés à anions tétraédriques ont fait l'objet de nombreuses études visant à mettre en évidence les éventuelles propriétés électriques des arsénates de Terres Rares [5-8], ou encore à caractériser les propriétés ferroélectriques observées par ailleurs pour les vanadates de lanthanides [9, 10] ainsi que le phénomène de luminescence présenté par l'Europium 3+ lorsqu'il est intégré dans certaines structures [11, 12]. Des travaux antérieurs [13] réalisés au laboratoire sur la recherche de matériaux ayant des performances catalytiques, ont montré que les composés du système  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$  présentaient ces propriétés optiques. Au cours de sa thèse, J. GHAMRI [13] conclut à l'existence de quatre domaines pour le système  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$  :

- pour  $0 \leq x \leq 0,07$  : les composés sont isostructuraux à la structure quadratique de type zircon de  $\text{EuVO}_4$  ( $I4_1/amd$ ,  $D_{4h}^{19}$ )

-  $0,07 \leq x \leq 0,60$  : deux phases de symétrie quadratique de type zircon et scheelite sont présentes;

-  $0,60 < x < 0,94$  : il y a la coexistence de deux phases respectivement de symétrie quadratique et monoclinique;

-  $0,94 \leq x \leq 1$  : les oxydes mixtes sont isostructuraux à la structure monoclinique de type fergusonite de  $\text{BiVO}_4$  ( $I2/b$ ,  $C_{2h}^6$ ).

Les composés ont été synthétisés à partir de  $\text{EuVO}_4$  et de  $\text{BiVO}_4$ , la durée totale du traitement thermique n'excède jamais trois jours. Dans ce travail, des divergences notables entre les données expérimentales obtenues par différentes techniques, en particulier en ce qui concerne la coexistence des phases scheelite et zircon dans le domaine  $0,07 \leq x \leq 0,60$ , sont mentionnées.

Un de nos objectifs est de déterminer les conditions expérimentales de synthèse afin d'identifier les domaines de solutions solides du système  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $0,35 \leq x \leq 0,90$ ) ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. Ces matériaux ont l'avantage d'être de bons luminophores et nous avons su produire le phénomène, en irradiant l'échantillon avec une longueur d'onde d'énergie insuffisante pour peupler le premier niveau émetteur de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Nous expliquons dans ce mémoire que le mécanisme qui intervient, est une assistance par phonons produits par diffusion Raman. Dans le but d'augmenter ce rendement, nous avons cherché à multiplier les fréquences de vibration dans des domaines très proches, par substitution. Les rayons ioniques du Vanadium, du Phosphore et de l'Arsenic en coordination 4 valent respectivement selon Shanon [14],  $0,495 \text{ \AA}$ ,  $0,31 \text{ \AA}$  et  $0,475 \text{ \AA}$ , nous avons envisagé la substitution du Vanadium par le Phosphore ou l'Arsenic. Dans ce travail, réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L A S I R) en collaboration avec le Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (L C P S), nous décrivons une partie du système  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ). Des mesures de conductivité ionique ont été effectuées pour quelques échantillons  $\text{BiV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$  afin d'étudier l'influence de la substitution partielle du Vanadium sur la valeur de la conductivité obtenue par Lu et *al* pour  $\text{BiVO}_4$  [15].

La synthèse, l'analyse par diffraction de rayons X et le comportement thermique de nos échantillons font l'objet du premier chapitre de ce mémoire. Le chapitre II est consacré à la caractérisation structurale par utilisation de la méthode de Rietveld sur la composition  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ . Les analyses par spectrométries de diffusion Raman et de luminescence sont présentées respectivement aux chapitres III et IV. Afin de confirmer le groupe spatial de la maille de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ , nous avons réalisé pour cette composition, un calcul de champ de force en utilisant une version modifiée du programme NCTB de Shimanouchi, cette étude est présentée chapitre V. Grâce à leurs excellentes propriétés de luminescence, ce type de matériaux est candidat au dopage de matrice vitreuse, pour application dans le domaine de l'optique non-linéaire. Les résultats des premiers essais d'insertion de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  dans la silice, sont regroupés dans la partie perspectives de ce mémoire.

# **CHAPITRE I**

## **SYNTHESE ET ETUDE PAR DIFFRACTION X**

Dans le but de clarifier l'analyse des phases du diagramme quaternaire  $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ , il nous a semblé utile de rappeler les données cristallographiques des quatre composés définis :  $\text{BiVO}_4$  ( $x = 1$  et  $y = 0$ ) ou,  $\text{BiAsO}_4$  ( $x = 1$  et  $y = 1$ ) ou,  $\text{EuVO}_4$  ( $x = 0$  et  $y = 0$ ) et  $\text{EuAsO}_4$  ( $x = 0$  et  $y = 1$ ).

L'orthovanadate ainsi que l'orthoarséniate d'Europium cristallisent dans une forme zircon représentée par la figure 1a et décrite par le système quadratique de groupe d'espace  $I4_1/amd$  ( $\mathcal{D}_{4h}^{19}$ ), comportant quatre édifices formulaires par maille dont les paramètres sont :  $a = 7,240 \text{ \AA}$  et  $c = 6,366 \text{ \AA}$  pour  $\text{EuVO}_4$  [16] et  $a = 7,154 \text{ \AA}$  et  $c = 6,395 \text{ \AA}$  pour  $\text{EuAsO}_4$  [17]. La répartition des atomes dans la maille est la suivante : l'Oxygène occupe le site 16h ( $C_1$ ), l'Europium se trouve en position 4b ( $\mathcal{D}_{2d}$ ) et le Vanadium ou l'Arsenic se situe en 4a, site également de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$ . Les orthovanadates de Terres Rares de type  $\text{LnVO}_4$  tout comme les orthoarséniates de Terres Rares  $\text{LnAsO}_4$ , forment une série de composés isomorphes, cristallisant à température ambiante dans la structure de type zircon à l'exception de  $\text{LaVO}_4$ ,  $\text{LaAsO}_4$ ,  $\text{CeAsO}_4$ ,  $\text{PrAsO}_4$ , et  $\text{NdAsO}_4$  [16,18] qui adoptent la structure monazite (système monoclinique de groupe spatial  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$ ),  $Z = 4$ ).

L'orthovanadate de Bismuth présente une transition ferroélastique à la température de  $255^\circ\text{C}$  sous la pression atmosphérique [19]. La forme haute température est de structure scheelite (Fig.1b) caractérisée par une maille quadratique de groupe spatial  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ) avec quatre motifs par cellule unité de paramètres :  $a = 5,151 \text{ \AA}$  et  $c = 11,730 \text{ \AA}$  [20]. La forme basse température, qui résulte de la distorsion de la structure quadratique, est de type fergusonite (Fig.1c) appartenant au système monoclinique de groupe d'espace  $I2/b$  ( $C_{2h}^6$ ) toujours avec quatre édifices formulaires par maille dont les paramètres sont :  $a = 5,196 \text{ \AA}$ ,

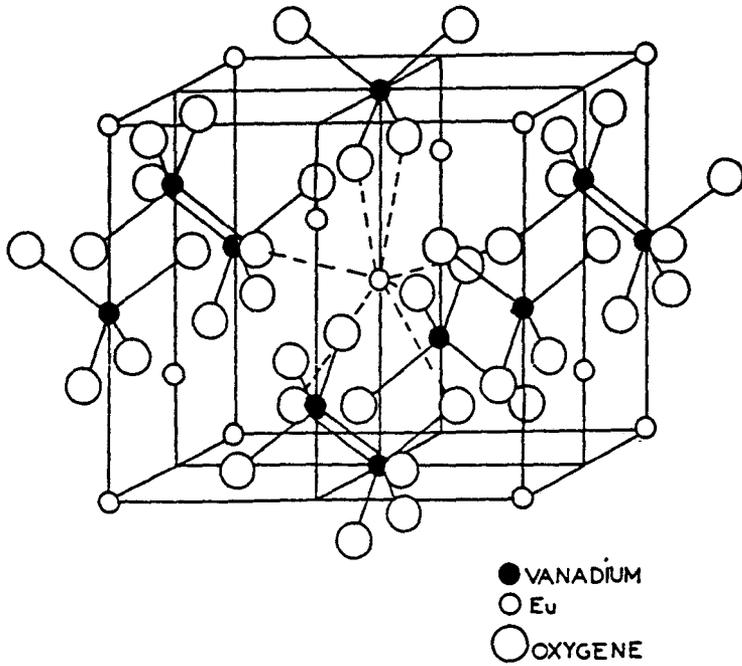


Fig.1a : Structure de type  
zircon.

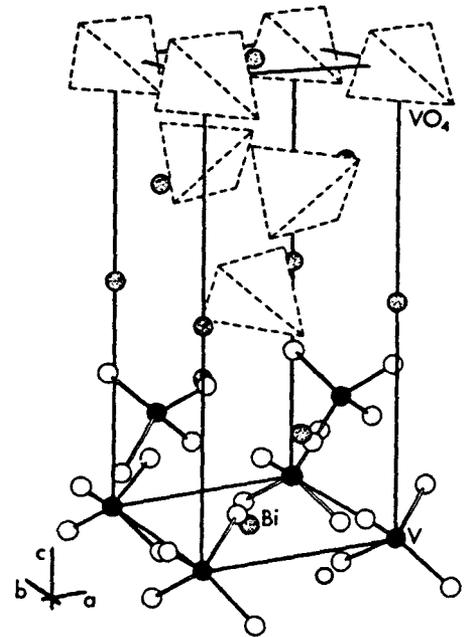


Fig.1b : Structure de type  
scheelite.

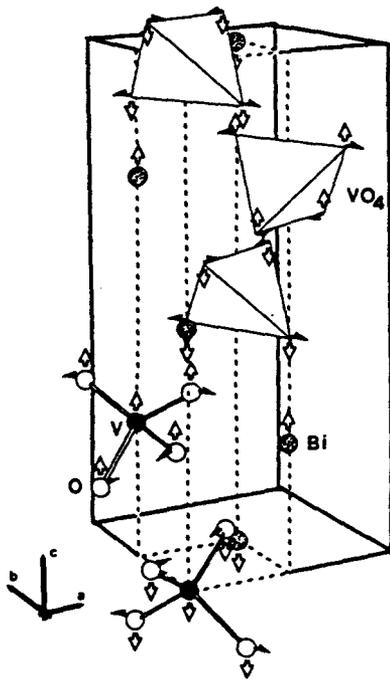


Fig.1c : Structure de type  
fergusonite.

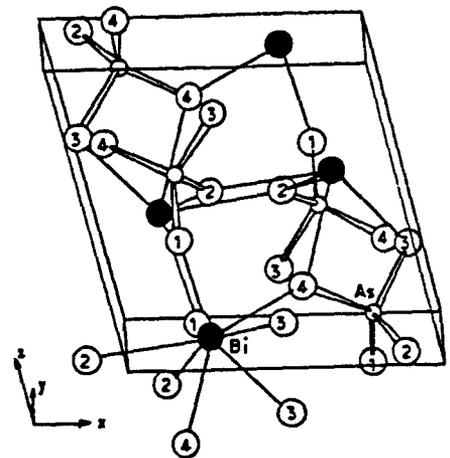


Fig.1d : Structure de type  
 $\alpha$  roosevite.

$b = 11,704 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,196 \text{ \AA}$  et  $\beta = 90,38^\circ$  [21]. Pour la structure monoclinique, certaines distances O-O des tétraèdres  $\text{VO}_4^{3-}$  se contractent et d'autres s'étirent et les atomes de bismuth sont décalés de la position qu'ils occupent dans la forme quadratique.

L'orthoarséniate de Bismuth tout comme l'orthovanadate de Bismuth présente deux variétés allotropiques : la forme basse température de type rooselvite  $\alpha\text{BiAsO}_4$  (Fig.1d) dont la maille est décrite dans le système monoclinique de groupe spatial  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^s$ ) avec quatre motifs et des valeurs de paramètres :  $a = 6,879 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,159 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,732 \text{ \AA}$  et  $\beta = 104,84^\circ$  [22]) et la forme haute température de type scheelite  $\beta\text{BiAsO}_4$  de symétrie quadratique (groupe spatial  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ),  $Z = 4$ , paramètres de maille :  $a = 5,08 \text{ \AA}$  et  $c = 11,70 \text{ \AA}$  [23]). Le tableau 1 ci-dessous regroupe les différentes structures et les différents groupes spatiaux pouvant être rencontrés au cours de notre étude.

Structure	notation de Herman Maugain	notation de Schoenflies
zircon	$I4_1/amd$	$\mathcal{D}_{4h}^{19}$
scheelite	$I4_1/a$	$C_{4h}^6$
fergusonite	$I2/b$	$C_{2h}^6$
rooselvite	$P2_1/n$	$C_{2h}^s$

**Tableau 1 : Structures et groupes spatiaux pouvant être rencontrés au cours de l'étude.**

# I. SYNTHÈSE

## 1. Produits de départ

Les produits utilisés dans ce travail sont :

-) l'oxyde de Bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (MERCK), solide de couleur jaune citron sous sa forme allotropique  $\alpha$  monoclinique dont la pureté est donnée à 99,9 %;

-) l'oxyde d'Europium  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (ALDRICH), solide blanc sous sa forme cubique de pureté 99,99 %;

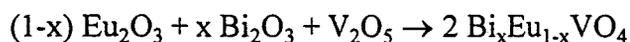
-) l'oxyde de Vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$  (MERCK) de pureté 99,6 %; solide de couleur marron lorsque sa forme est orthorhombique;

-) l'hydrogéoarséniate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$  (CARLO ERBA), solide blanc de pureté 99 %.

## 2. Mode opératoire

### Synthèse des orthovanadates de Bismuth et d'Europium $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$

Les synthèses ont été réalisées à partir des quantités stoechiométriques de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , et  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Les oxydes de Terres Rares étant hygroscopiques et carbonatés,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , est précalciné à  $800^\circ\text{C}$  à l'air pendant 12 heures; quant à  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , il est décarbonaté à  $600^\circ\text{C}$ . La réaction en phase solide se déroule selon l'équation :



Dans un premier temps, des essais de reproduction des résultats antérieurs [13] ont montré que le domaine de solution solide de symétrie quadratique, était étendu bien au delà de  $x = 0,60$ .

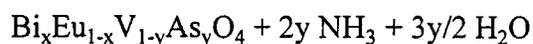
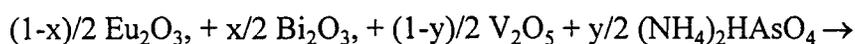
Notre objectif étant d'identifier la limite supérieure de ce domaine, nous nous sommes limités à un taux de substitution de l'Europium par le Bismuth compris entre 35 % et 90 %. Les produits de départ, pesés dans les proportions de la réaction, sont dans un premier temps intimement broyés dans un mortier en agate. Le mélange réactionnel, placé dans un creuset d'alumine est porté à 570°C afin d'éviter toute sublimation de  $V_2O_5$  à 600°C, puis calciné à 850°C durant plusieurs heures. Des broyages intermédiaires sont nécessaires afin de faciliter la réaction dont l'évolution est suivie par diffraction de rayons X. Après trempe à l'air, les produits finaux à l'état polycristallin sous forme de poudres ont, pour le domaine retenu, une couleur évoluant du jaune à l'orangé. A titre de comparaison, une variante de cette méthode a également été utilisée, elle consiste à synthétiser dans un premier temps les orthovanadates  $EuVO_4$  et  $BiVO_4$  puis à les faire réagir selon les proportions requises. Cette dernière méthode est celle qu'avait utilisé J. Ghamri [13] pour la synthèse des composés  $Bi_xEu_{1-x}VO_4$ .

### **Synthèse des arséniovanadates d'Europium et de Bismuth**

Pour réaliser la substitution du Vanadium par l'Arsenic, une première méthode consiste à peser les quantités de  $Bi_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $V_2O_5$  et  $As_2O_5$  (obtenu après déshydratation de  $3As_2O_5, 5H_2O$ ) dans les proportions stoechiométriques. Le mélange réactionnel est porté dans un premier temps à une température de 270°C afin d'éviter la sublimation de  $As_2O_5$  puis à 570°C dans un second temps. Une pesée des creusets avant et après traitement thermique montre une perte de masse pouvant atteindre 15 %, lors de la préparation de  $EuAsO_4$ ; cette perte de masse qui n'a pas été observée avec les vanadates doit être attribuée à un dégagement d'arséniate. Pour pallier ce problème, nous avons envisagé la synthèse des composés  $Bi_xEu_{1-x}V_{1-y}As_yO_4$  en tubes d'or scellés. Malheureusement, nous nous heurtons aux mêmes inconvénients que précédemment; la sublimation de l'arsenic : l'existence d'un gradient de

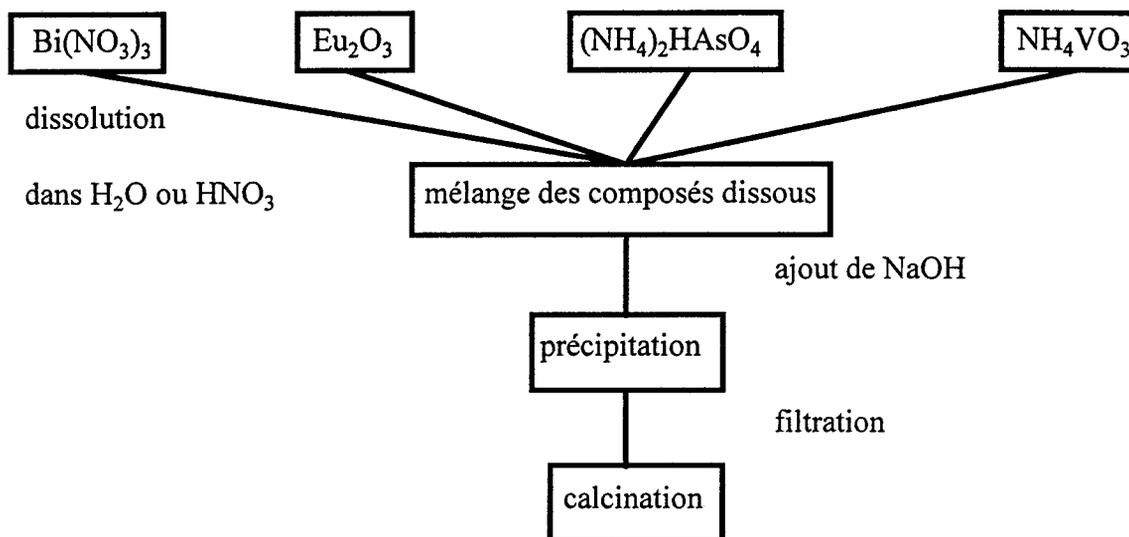
température dans le réacteur provoque son dépôt sur les "parois froides" empêchant sa réactivité, il se forme alors un "miroir" à l'ouverture du tube.

Nous avons alors décidé l'utilisation de l'hydrogéoarséniate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$ , la synthèse étant effectuée à l'air dans des nacelles d'or. Le mélange réactionnel est porté à  $300^\circ\text{C}$  afin de permettre le dégagement de l'ammoniac et de l'eau, puis à  $570^\circ\text{C}$  pour éviter la sublimation de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , et enfin à  $750^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours pour obtenir une réaction totale. Un abaissement de  $100^\circ\text{C}$  de la température de synthèse par rapport à celle que nous avons adoptée pour les vanadates est nécessaire afin d'éviter la dégradation des échantillons. La réaction en phase solide qui se déroule pour des taux de substitution du Vanadium par l'Arsenic inférieurs ou égaux à 50%, est la suivante :



Au delà de cette limite (50%), nous constatons que les pertes de masse après le premier traitement thermique, sont supérieures à celles attendues par le départ de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Une autre méthode est la réalisation de la synthèse en solution [24]. Dans ce cas, les produits de départ utilisés, sont l'hydrogéoarséniate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$ , le métavanadate d'ammonium  $(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ , le nitrate de bismuth  $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$ , composés tous solubles dans l'eau, et l'oxyde d'Europium qui lui est soluble dans l'acide nitrique à chaud. La première étape consiste à dissoudre chacun des produits de départ, et la seconde de les mélanger de manière à éviter la formation des orthovanadates et orthoarséniates d'Europium et de Bismuth. La précipitation n'étant pas instantanée, il est nécessaire de faire varier le pH par ajout de soude, pour obtenir la formation de la phase solide. Le mélange est alors filtré et le résidu est calciné dans un premier stade à  $300^\circ\text{C}$  pour éliminer l'ammoniac et l'eau puis dans un second stade à plus haute température dans le but d'améliorer sa cristallinité.



L'utilisation de cette méthode nous a permis d'obtenir  $\text{EuAsO}_4$ ,  $\text{BiAsO}_4$  et quelques arséniate mixtes de la forme  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{AsO}_4$ , de faible teneur en Bismuth ( $x \leq 0,20$ ). Au delà de cette valeur, les clichés de diffraction X sont caractéristiques de mélanges biphasés. Des observations similaires sont faites pour les composés à faibles taux de substitution de l'Arsenic par le Vanadium. Une optimisation des conditions opératoires est nécessaire, en particulier la détermination de la valeur du pH de précipitation, tout comme celle des produits de solubilité; Firsching [25] a par ailleurs, su chiffrer à 22,3 la valeur du produit des activités des ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{AsO}_4^{3-}$  pour  $\text{EuAsO}_4$ .

Comme les échantillons à forte teneur en Arsenic synthétisés, ne présentent pas les critères de pureté requis, nous nous sommes limités aux composés dont les taux de substitution du Vanadium par l'Arsenic sont inférieurs ou égaux à 50 %.

## II. ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les clichés de diffraction X sur poudre à température ambiante ont été réalisés dans une chambre de focalisation GUINIER DE WOLF, équipée de la radiation  $\text{CuK}_\alpha$  [0,15478 nm]. Du bromure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Br}$ ) servant d'étalon interne, est intimement mélangé aux échantillons; ceci permet l'affinement des paramètres de maille après indexation des raies.

### 1. Etude du système binaire $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ .

L'indexation des clichés et l'affinement des paramètres de maille réalisés à l'aide d'un programme mis au point au laboratoire de Cristallographie et Physico-Chimie du Solide, permettent de mettre en évidence deux domaines dans la zone étudiée  $0,35 \leq x \leq 0,90$ , les échantillons ayant été synthétisés par pas de 0,05 en x :

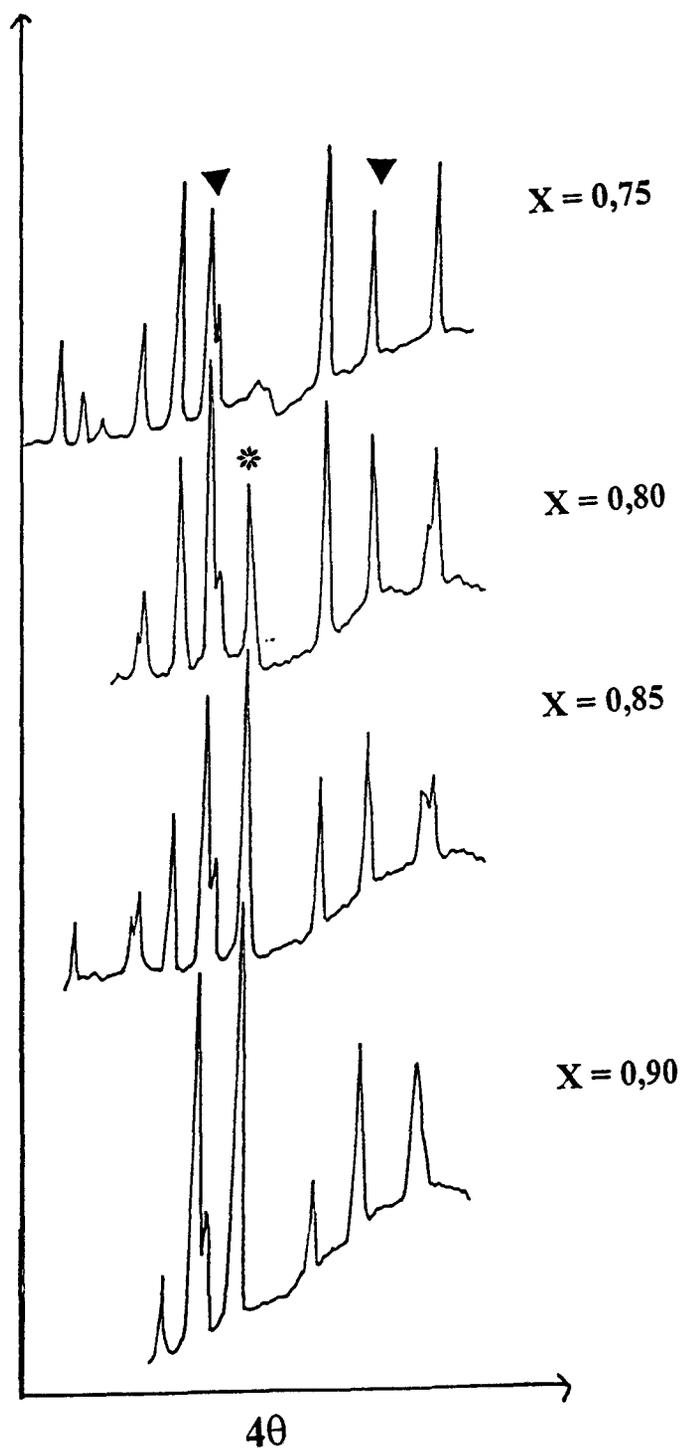
**0,35  $\leq$  x  $\leq$  0,70** : existence d'une solution solide de symétrie quadratique, notée  $Q_1$  dans la suite du mémoire.

**0,75  $\leq$  x  $\leq$  0,90** : mélange biphasé, comprenant une phase monoclinique de type  $\text{BiVO}_4$  et la précédente phase quadratique  $Q_1$ .

Afin de délimiter plus finement le domaine de la solution solide de symétrie quadratique, nous avons étudié les diffractogrammes par la méthode décrite par P.CONFLANT [26]. Elle consiste à réaliser dans notre cas des mélanges intimes de masses constantes  $m_1$  de  $\text{NH}_4\text{Br}$  utilisé comme étalon et  $m_2$  d'échantillon de composition x donnée pour lesquels la phase quadratique et la phase monoclinique coexistent. L'exploitation du cliché de diffraction X s'effectue à l'aide d'un microdensitomètre (Fig.2). Une raie non saturée de  $\text{NH}_4\text{Br}$  sert de

référence pour tracer la courbe de variation de l'intensité de réflexion de la phase monoclinique en fonction de  $x$  (Fig.3). Le point correspondant au rapport  $I(\text{produit})/I(\text{étalon}) = 0$  caractérise la teneur maximale en Bismuth pour laquelle seule la phase quadratique est observée ici cette valeur est de 0,74. Le tableau 2 rassemble les résultats de l'indexation et de l'affinement des paramètres de maille pour cette composition limite  $\text{Bi}_{0,74}\text{Eu}_{0,26}\text{VO}_4$ .

La valeur de cette limite est également confirmée lorsque la synthèse est effectuée à partir des vanadates de Bismuth et d'Europium et diffère de celle trouvée dans la littérature. Cette différence peut s'expliquer par de légères variations des conditions opératoires telles que : la température des recuits et la durée du traitement thermique qui, dans notre cas, sont respectivement de 850°C et une semaine.



▼ : Raie de l'étalon

\* : Raie de la phase monoclinique

Fig.2 : Clichés de diffraction X de quelques compositions.

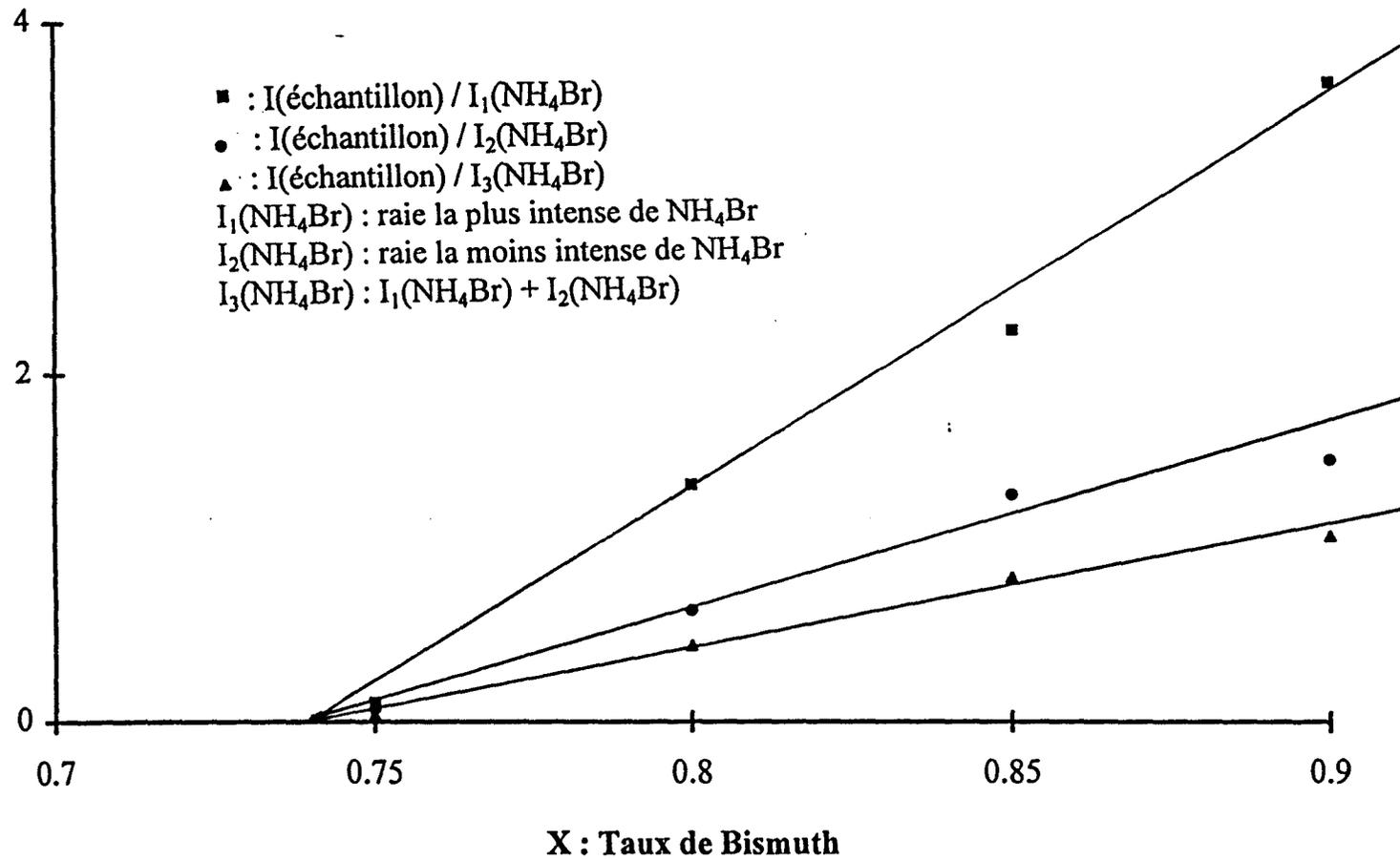


Fig.3 : Evolution de  $I(\text{échantillon}) / I(\text{étalon})$  en fonction du taux de bismuth.

h k l	4 $\theta$ obs	4 $\theta$ cal	$\Delta 4\theta$	d obs	d cal
1 0 1	36,78	36,81	-0,03	4,82	4,82
2 0 0	48,88	48,89	-0,01	3,64	3,64
2 1 1	61,49	61,55	-0,06	2,90	2,91
1 1 2	65,64	65,68	-0,04	2,73	2,73
2 2 0	69,69	69,69	0,02	2,57	2,57
2 0 2	74,62	74,62	0,01	2,41	2,41
3 0 1	79,30	79,37	-0,07	2,27	2,27
1 0 3	88,03	88,07	-0,04	2,06	2,06
3 2 1	94,36	94,33	0,03	1,93	1,93
3 1 2	97,28	97,26	0,02	1,87	1,87
4 0 0	100,09	100,20	-0,11	1,82	1,82
2 1 3	101,99	102,01	-0,02	1,79	1,79
4 1 1	107,68	107,65	0,03	1,70	1,70
4 2 0	113,01	113,02	-0,01	1,63	1,63
3 0 3	114,69	114,69	0,01	1,61	1,61
3 3 2	122,52	122,42	0,10	1,51	1,51
3 2 3	126,59	126,52	0,07	1,47	1,47

$$a = 7,282 (2) \text{ \AA}$$

$$\sigma = 0,0546$$

$$c = 6,430 (2) \text{ \AA}$$

$$\Delta 4\theta = 3,91 \%$$

**Tableau 2 : indexation et affinement des paramètres de maille de  $\text{Bi}_{0,74}\text{Eu}_{0,26}\text{VO}_4$ .**

Cette influence du mode opératoire sur les limites d'existence des solutions solides a déjà été signalée par J. Ghamri lorsqu'elle compare ses résultats avec ceux obtenus par Kim *et al* [27] lors de la substitution du Bismuth par une Terre Rare dans le réseau de  $\text{BiVO}_4$ . Ce désaccord peut encore être attribué à la différence de protocole de synthèse des oxydes mixtes  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ . Kim prépare ses échantillons en programmant différents temps de calcination et de trempage ce qui n'est pas le cas pour la synthèse de nos composés, ou ceux de J. Ghamri

obtenus par une simple trempe à l'air à partir de la température de recuit. Ce protocole opératoire conditionne également les propriétés intrinsèques du matériau. Kim montre que le passage par différents paliers de température ainsi que la pression appliquée lors de leur préparation favorisent l'une ou l'autre des propriétés physiques (Fig.4).

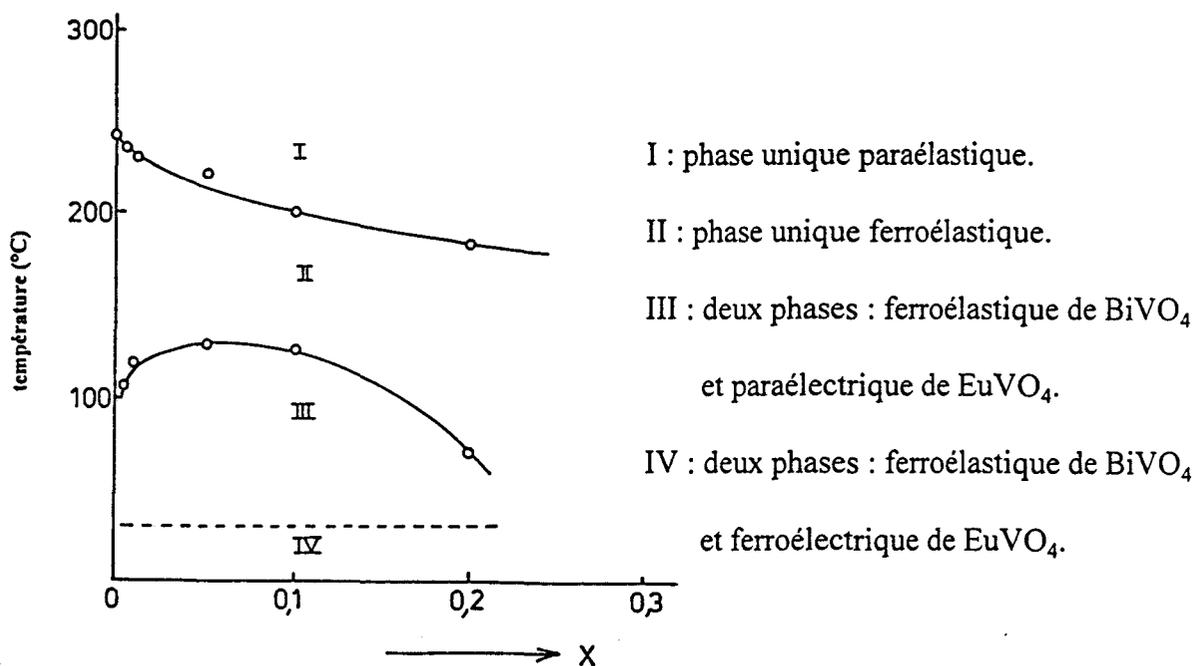


Fig.4 : diagramme de phase de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$  selon Kim *et al*

En se rapportant à ce diagramme, la trempe à l'air des composés depuis la température de synthèse (800°C pour J. Ghamri, 850°C dans notre cas) permet d'obtenir des composés aux propriétés localisées dans le domaine II pour lequel seul la phase ferroélastique est présente.

## 2. Etude du système $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$

Dans le but de valoriser les propriétés optiques liées à la présence de la Terre Rare dans nos échantillons, nous avons entrepris la substitution du Vanadium par l'Arsenic; ce qui nous amène à l'étude du diagramme quaternaire :  $\text{EuVO}_4 - \text{BiVO}_4 - \text{EuAsO}_4 - \text{BiAsO}_4$ .

Dans un premier temps, nous avons réalisé la synthèse des échantillons en substituant progressivement le Vanadium par l'Arsenic de 10% en 10%. La méthode d'identification des phases est la même que celle utilisée précédemment pour les orthovanadates de Bismuth et d'Europium. Pour notre étude, nous avons exploité la partie du diagramme où :  $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 0,5$  et mis en évidence plusieurs domaines caractérisés par :

- la solution solide quadratique  $Q_1$ ,
- un mélange de la phase quadratique  $Q_1$  et d'une phase de symétrie monoclinique, type  $\text{BiVO}_4$ ,
- une solution solide de type fergusonite,
- une zone biphasée comportant deux variétés quadratiques dont l'une dérive de la forme haute température de  $\text{BiVO}_4$  (scheelite),
- une solution solide de type scheelite,

Certains clichés de poudre présentent des raies supplémentaires que nous n'avons pas pu identifier à cause de leur faible intensité de l'ordre de grandeur du bruit de fond. Le manque de précision dans la détermination de leur position ne nous autorise pas à tenter une indexation.

Les tableaux 3 à 5 décrivent pour chaque phase rencontrée dans la partie du diagramme exploité, l'indexation des raies observées.

Le diagramme ci-dessous résume les domaines d'existence des différentes phases présentes dans la partie étudiée.

X \ Y	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
0	$Q_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$Q_1 + F$	$Q_1 + F$	F
0,1	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$Q_1 + F$	$Q_1 + F$	SSF
0,2	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$Q_1 + F$	$Q_1 + F$	SSF
0,3	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$Q_1 + S$	$X + Q_1 + S$	$Q_1 + S$	$Q_1 + S$	SSS
0,4	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$X + Q_1 + S$	$X + Q_1 + S$	$Q_1 + S$	SSS	SSS
0,5	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$SSQ_1$	$X + Q_1 + S$	$Q_1 + S$	$Q_1 + S$				

- $SSQ_1$  : solution solide  $Q_1$  de forme quadratique
- $Q_1 + F$  : mélange des variétés  $Q_1$  et fergusonite
- $SSF$  : solution solide de type fergusonite
- $Q_1 + S$  : mélange des variétés  $Q_1$  et scheelite
- $SSS$  : solution solide de type scheelite
- $X$  : présence de raies non identifiées aux produits de départ

h k l	4 $\theta$ obs	4 $\theta$ cal	$\Delta 4\theta$	d obs	d cal
1 1 0	37,45	37,47	-0,02	4,74	4,74
0 1 1	38,19	38,02	0,17	4,65	4,67
1 3 0	57,36	57,34	0,02	3,11	3,11
0 3 1	57,68	57,71	-0,03	3,09	3,09
1 2 1	58,07	58,06	0,01	3,07	3,08
0 4 0	61,29	61,19	0,01	2,92	2,92
2 0 0	69,21	69,26	-0,05	5,59	2,59
1 4 0	70,61	70,53	0,08	2,54	2,55
2 1 1	79,82	79,85	-0,03	2,26	2,26
1 1 -2	80,16	80,17	-0,01	2,25	2,25
1 1 2	80,70	80,67	0,02	2,23	2,24
0 5 1	85,11	85,11	0,00	2,12	2,12
2 3 -1	91,20	91,13	0,07	1,99	1,99
2 4 0	93,74	93,75	-0,01	1,94	1,94
1 3 2	92,35	92,32	0,03	1,97	1,97
0 4 2	94,70	94,71	-0,01	1,92	1,92
1 6 -1	106,66	106,64	0,02	1,72	1,72
3 1 0	107,31	107,31	0,00	1,71	1,71
3 2 -1	116,93	116,95	-0,02	1,58	1,58
1 7 0	116,03	116,08	-0,05	1,59	1,59
3 2 1	117,54	117,52	0,02	1,57	1,57
1 2 -3	118,57	118,61	-0,04	1,56	1,56
1 2 3	119,13	119,17	-0,04	1,55	1,55
2 4 -2	119,61	119,59	0,02	1,55	1,55
2 4 2	120,35	120,34	0,01	1,54	1,54
0 8 0	127,33	127,39	-0,06	1,46	1,46

$$a = 5,180 (1) \text{ \AA}$$

$$\sigma = 0,056$$

$$b = 11,687 (3) \text{ \AA}$$

$$\Delta 4\theta = 3,65 \%$$

$$c = 5,092 (1) \text{ \AA}$$

$$\beta = 90,45^\circ (3)$$

**Tableau 3 : indexation de  $\text{BiV}_{0,90}\text{As}_{0,10}\text{O}_4$  ( phase de type fergusonite).**

h k l	4θ obs	4θ cal	Δ4θ	d obs	d cal
1 0 1	37,09	37,13	-0,04	4,78	4,78
2 0 0	49,29	49,31	-0,02	3,61	3,61
1 1 2	66,18	66,26	-0,08	2,71	2,70
2 2 0	70,27	70,30	-0,03	2,55	2,55
2 0 2	75,21	75,28	-0,07	2,40	2,39
3 0 1	80,05	80,08	-0,03	2,25	2,25
1 0 3	88,86	88,87	-0,01	2,04	2,04
3 2 1	95,19	95,18	0,01	1,91	1,91
3 1 2	98,14	98,15	-0,01	1,86	1,86
4 0 0	101,16	101,12	0,04	1,80	1,80
2 1 3	102,82	102,95	-0,13	1,78	1,77
4 2 0	114,05	114,07	-0,02	1,61	1,61
0 0 4	115,77	115,70	0,07	1,59	1,59
3 3 2	123,67	123,58	0,09	1,50	1,50
2 0 4	127,74	127,67	0,07	1,46	1,46

$$a = 7,221 (2) \text{ \AA}$$

$$\sigma = 0,0639$$

$$c = 6,375 (2) \text{ \AA}$$

$$\Delta 4\theta = 4,86 \%$$

**Tableau 4 : indexation de  $\text{Bi}_{0,10}\text{Eu}_{0,90}\text{V}_{0,70}\text{As}_{0,30}\text{O}_4$ (phase de forme  $Q_1$ ).**

h k l	4 $\theta$ obs	4 $\theta$ cal	$\Delta 4\theta$	d obs	d cal
1 0 1	37,97	37,97	-0,00	4,67	4,67
1 0 3	57,88	57,81	0,07	3,08	3,09
1 1 2	58,16	58,23	-0,07	3,07	3,07
0 0 4	61,31	61,44	-0,13	2,92	2,91
2 0 0	70,31	70,33	-0,02	2,55	2,55
1 1 4	79,58	79,58	0,00	2,26	2,26
2 1 1	80,45	80,53	-0,08	2,24	2,24
1 0 5	85,37	85,37	0,00	2,12	2,12
2 1 3	92,31	92,28	0,03	1,97	1,97
2 0 4	94,74	94,76	-0,02	1,92	1,92
2 2 0	101,19	101,17	0,02	1,80	1,80
1 1 6	107,19	107,26	-0,07	1,71	1,71
3 0 1	108,98	109,02	-0,04	1,68	1,68
2 1 5	112,93	112,91	0,02	1,63	1,63
1 0 7	116,75	116,71	0,04	1,58	1,58
3 1 2	118,88	118,86	0,02	1,55	1,55
2 2 4	120,78	120,71	0,07	1,53	1,53
0 0 8	127,98	127,96	0,02	1,45	1,45

$$a = 5,103 (1) \text{ \AA}$$

$$\sigma = 0,0555$$

$$c = 11,641 (3) \text{ \AA}$$

$$\Delta 4\theta = 4,09 \%$$

**Tableau 5 : indexation de  $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{V}_{0,60}\text{As}_{0,40}\text{O}_4$  (phase de type scheelite).**

La structure de type scheelite (Fig.1b) peut facilement dériver de celle de forme zircon (Fig.1a) par une déformation principale le long de l'axe z; le passage est donc caractérisé par une augmentation de la valeur du paramètre c et une diminution de celle relative au paramètre de la base, la variation du volume de la maille lors de la transition restant faible. La structure fergusonite (Fig.1c) quant à elle, résulte d'une faible distorsion de la structure scheelite [28].

→ **Etude de la solution solide  $Q_1$** , de forme quadratique définie précédemment lors de l'étude du diagramme pseudo-binaire  $\text{EuVO}_4 - \text{BiVO}_4$  :

Les évolutions des valeurs des paramètres de maille a, c et du volume V en fonction du taux de substitution x sont représentées par les figures 5a à 5c. Une relation linéaire entre les paramètres de maille et la concentration est mise en évidence, la loi de Végard est ainsi vérifiée dans ce domaine.

Le rapport des paramètres de maille c/a (tableau 6), lors de la substitution de l'Europium par le Bismuth ou du Vanadium par l'Arsenic, demeure constant : l'évolution de la maille se fait donc de façon proportionnelle suivant ses trois axes.

Dans les composés  $\text{AMO}_4$  ( $A = \text{Bi}, \text{Eu}$  ;  $M = \text{V}, \text{As}$ ) à anions tétraédriques  $\text{MO}_4^{3-}$ , le cation  $M^V$  est tétraédrique, alors que le cation  $A^{3+}$  est entouré par huit atomes d'Oxygène. Selon Shannon [14], les rayons ioniques de  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  en coordinence 8 valent respectivement 1,31 Å et 1,206 Å. Au cours de la substitution de l'Europium par le Bismuth nous pouvons définir un rayon cristallin moyen, noté  $R_A$ , tel que :

$$R_A = x R_{\text{Bi}^{3+}} + (1 - x) R_{\text{Eu}^{3+}}$$

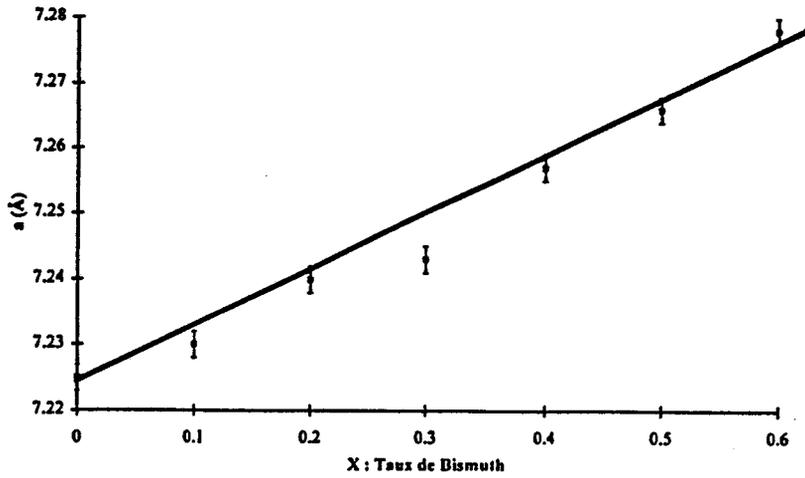


Fig.5a : Evolution de  $a$  en fonction du taux de Bismuth pour  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0.90}\text{As}_{0.10}\text{O}_4$ .

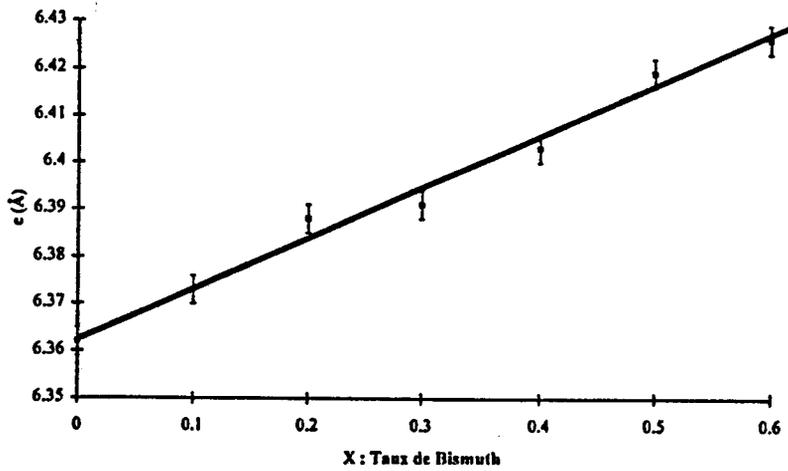


Fig.5b : Evolution de  $c$  en fonction du taux de Bismuth pour  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0.90}\text{As}_{0.10}\text{O}_4$ .

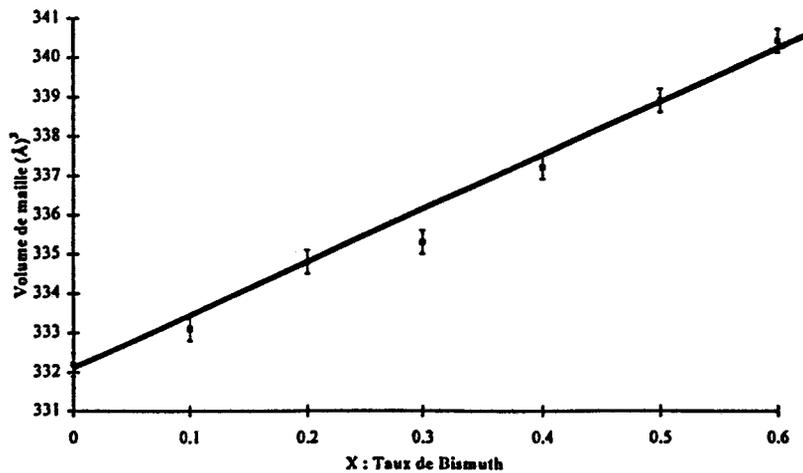
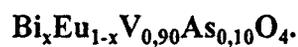


Fig.5c : Evolution du volume de maille en fonction du taux de Bismuth pour



En représentant l'évolution du volume de la maille en fonction de  $R_A^3$  (Fig.6a), nous obtenons une variation linéaire, ce qui d'après les hypothèses de Shannon et Prewitt [29] signifie que les composés sont isostructuraux, de coordination et de degrés d'oxydation fixés. De ce fait le nombre de coordination du cation ne change pas au cours de la substitution. Ces mêmes observations sont effectuées lors de la substitution du Vanadium par l'Arsenic (Fig.6b), sachant que les rayons ioniques de  $V^{5+}$  et  $As^{5+}$  en coordination 4 valent respectivement 0,495 Å et 0,475 Å [14], nous définissons le rayon cristallin moyen  $R_M$  de la même façon que précédemment:

$$R_M = y R_{As}^{5+} + (1-y) R_V^{5+}$$

x (y = 0,10)	c/a
0,00	0,88
0,10	0,88
0,20	0,88
0,30	0,88
0,40	0,88
0,50	0,88
0,60	0,88

y (x = 0,10)	c/a
0,10	0,88
0,20	0,88
0,30	0,88
0,40	0,88

**Tableau 6 : Evolution du rapport c/a pour  $Bi_xEu_{1-x}V_{1-y}As_yO_4$ .**

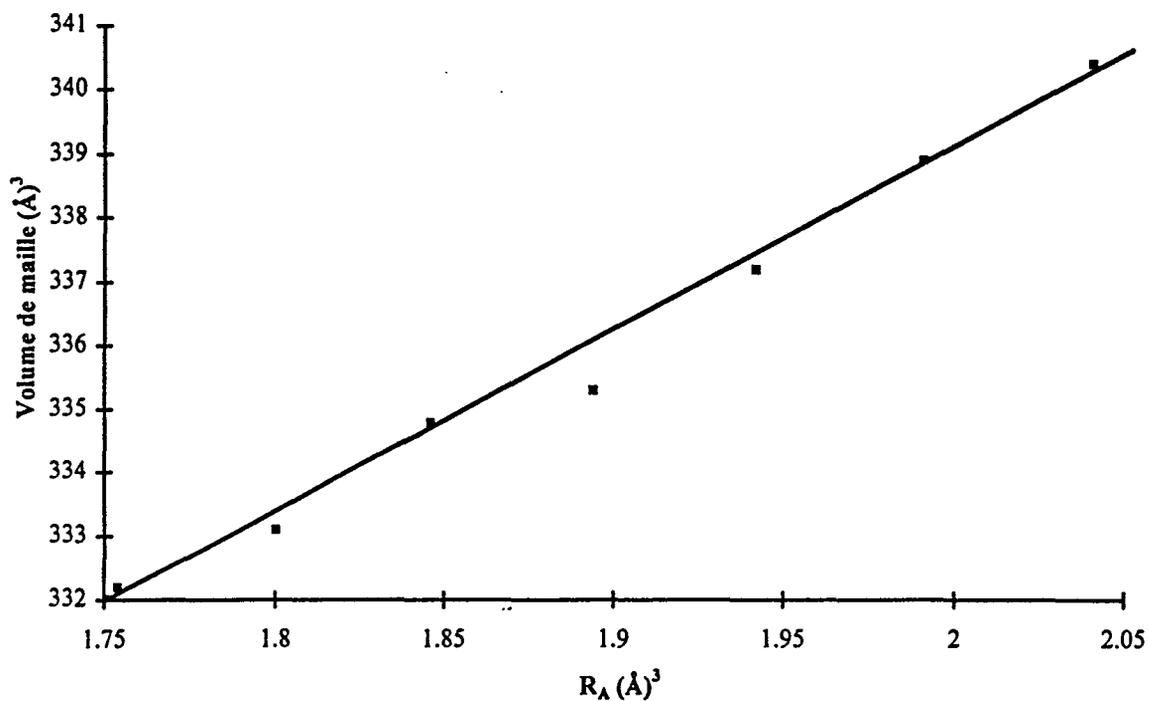


Fig.6a Evolution du Volume de maille en fonction de  $R_A^3$  pour  $Bi_xEu_{1-x}V_{0,90}As_{0,10}O_4$ .

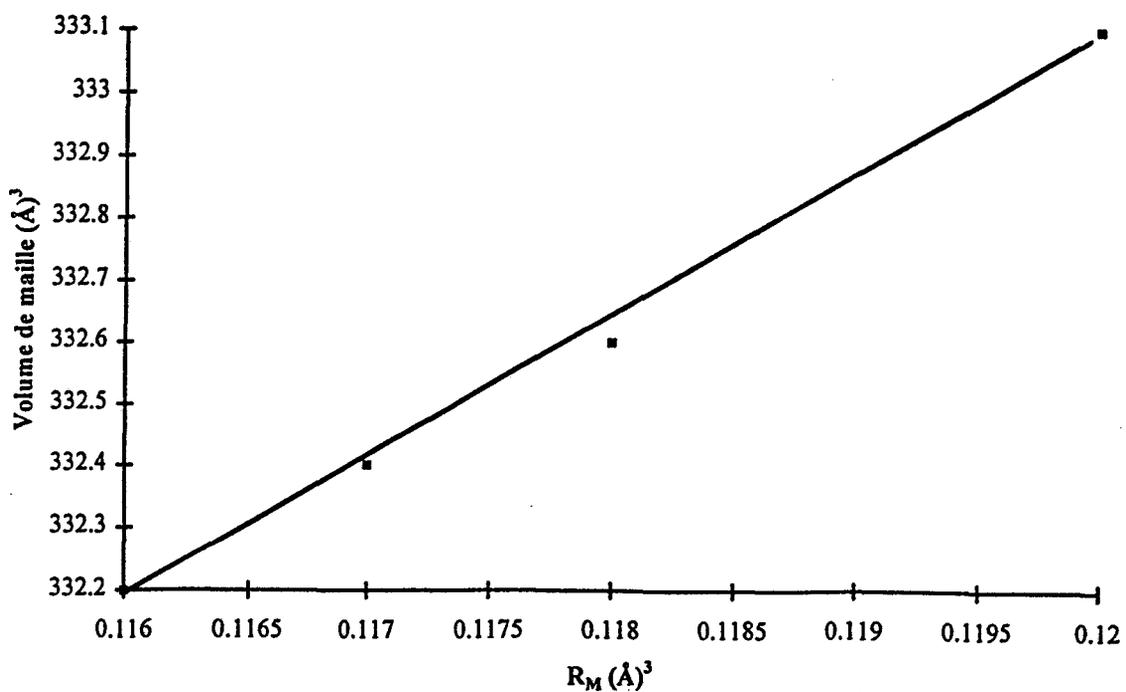


Fig.6b Evolution du Volume de maille en fonction de  $R_M^3$  pour  $Bi_{0,10}Eu_{0,90}V_{1-y}As_yO_4$ .

→ **Transition fergusonite-scheelite :**

Cette transition est particulièrement mise en évidence lors de l'étude du pseudo-binaire  $\text{BiVO}_4 - \text{BiAsO}_4$ . L'indexation des clichés de diffraction X, l'affinement des paramètres de maille permettent de mettre en évidence deux domaines :

-  $0 \leq y \leq 0,275$  : solution solide de type fergusonite,

-  $0,275 \leq y \leq 0,45$  : solution solide de type scheelite.

Les figures 7a, 7b et 7c représentent respectivement les évolutions des paramètres de maille a, b, de l'angle  $\gamma$  et du volume de maille en fonction du taux de substitution en arsenic.

La figure 7a montre la décroissance de la valeur de "a" en fonction de la teneur en arsenic tandis qu'une variation inverse est constatée pour "b", jusqu'à égalisation des deux paramètres traduisant le passage de la phase monoclinique de type fergusonite à la phase quadratique de type scheelite.

Cette transition est confirmée en suivant l'évolution de l'angle  $\gamma$  en fonction de la même teneur en arsenic (fig.7b). Il diminue progressivement en fonction de y pour atteindre  $90^\circ$ , valeur attendue pour le système quadratique. Une légère diminution du volume de la maille au cours de la substitution du Vanadium par l'Arсениc est observée (Fig.7c), elle peut s'expliquer par la légère différence de taille entre les ions Arsenic et Vanadium.

Parallèlement pour les composés  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ , nous sommes parvenus à déterminer dans le système quaternaire les limites de solutions solides monophasées de type fergusonite et scheelite suivants :

-  $0,92 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0,2$  : les composés sont caractérisés par une maille monoclinique de type fergusonite,

-  $0,92 \leq x \leq 1, y = 0,3$  et  $0,82 \leq x \leq 1, y = 0,4$  : le domaine est monophasé de type scheelite

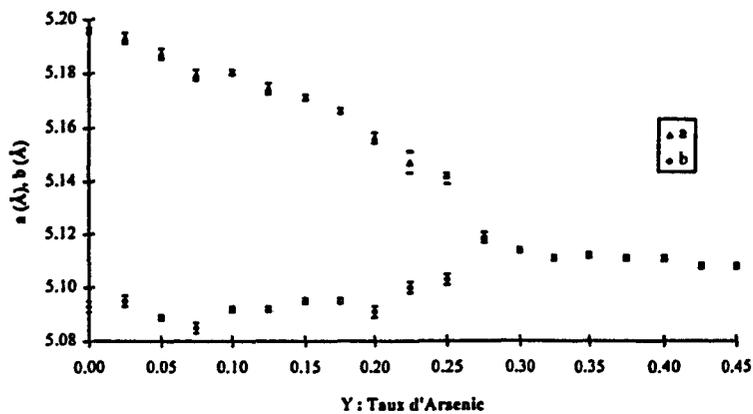


Fig.7a : Evolution de a et b en fonction du taux d'arsenic pour  $\text{BiV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ .

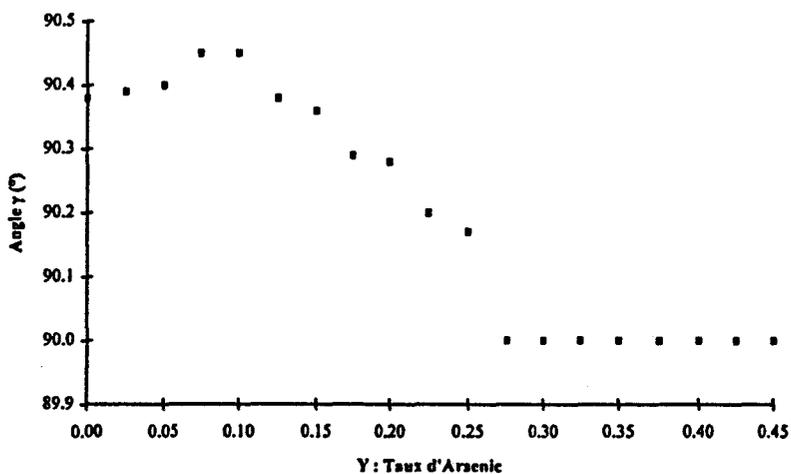


Fig.7b : Evolution de  $\gamma$  en fonction du taux d'arsenic pour  $\text{BiV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ .

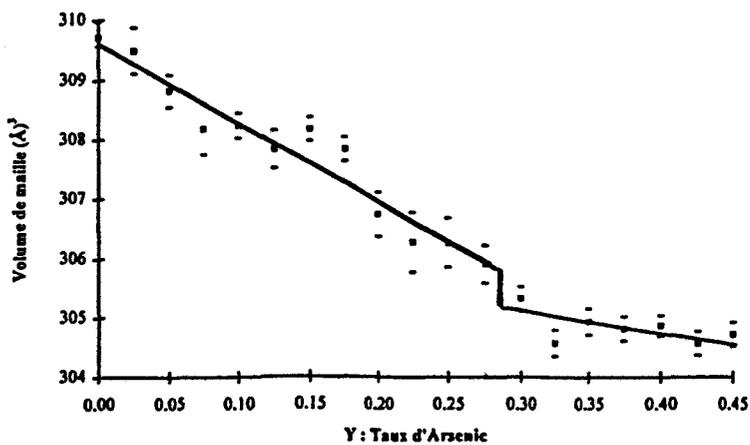


Fig.7c : Evolution du volume de maille en fonction du taux d'arsenic pour  $\text{BiV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ .

### III. ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE



#### 1. Analyse Thermique Différentielle (A T D)

**Principe [30,31]** : Si un matériau subit un changement d'état physique, telle qu'une fusion ou une transition de forme cristalline en une autre, de la chaleur est : soit absorbée si le phénomène est endothermique, soit dégagée si le phénomène est exothermique. Pour l'ATD l'échantillon et la référence sont chauffés intimement par la même source de chaleur. Les températures sont mesurées à l'aide de capteurs, la différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon et la référence est représentée en fonction du temps. Tant qu'il ne se produit aucune transformation au sein de l'échantillon, cette différence de température reste nulle. La courbe obtenue représente alors la ligne de base. Si une transformation se produit alors apparaît sur la courbe un pic dirigé soit vers le bas soit vers le haut suivant que le caractère de la modification est endothermique ou exothermique.

**Résultats** : Les mesures réalisées par analyse thermique différentielle réalisées sur quelques échantillons  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ , ne montrent aucune transition de phase. La figure 8 représente pour exemple la courbe obtenue par ATD pour la composition  $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$ .

#### 2. Diffraction des Rayons X

Les clichés de diffraction X en fonction de la température sont réalisés à l'aide d'une chambre à focalisation GUINIER-LENNE. La radiation  $\text{CuK}_\alpha$  [0,154178 nm] est isolée par un monochromateur à cristal courbe de quartz. L'échantillon finement broyé est placé sur une

grille d'or, la vitesse de chauffe étant d'environ 15°C par heure et celle d'avancement du film de 2mm / heure.

#### Composés $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ :

Le thermodiffractogramme X de notre composé entre 200°C et 800°C montre sa stabilité comme l'indique la figure 9.

Un affinement des paramètres de maille a été réalisé en utilisant comme étalon interne des raies de l'or. Ce qui a permis de tracer l'évolution du volume de la maille en fonction de la température. La figure 10, représentant cette évolution montre que nous obtenons une droite, ce qui caractérise l'absence de transition de phase.

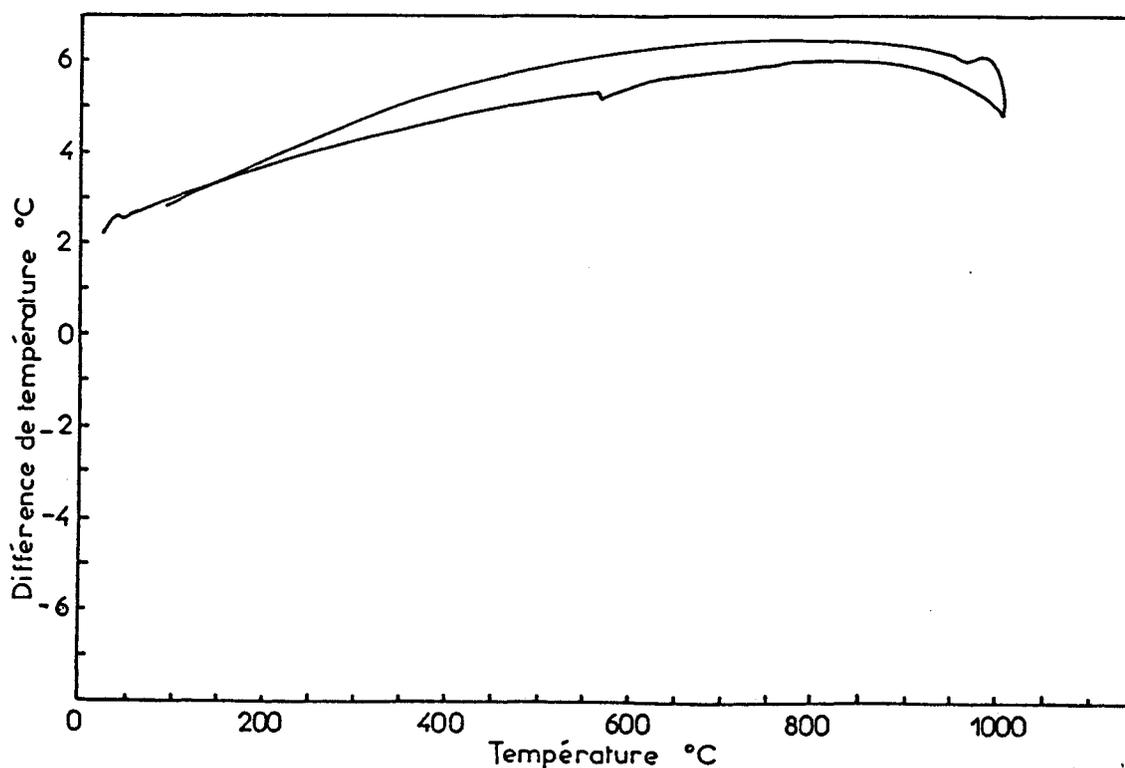


Fig.8 : ATD du composé de formulation  $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4$ .

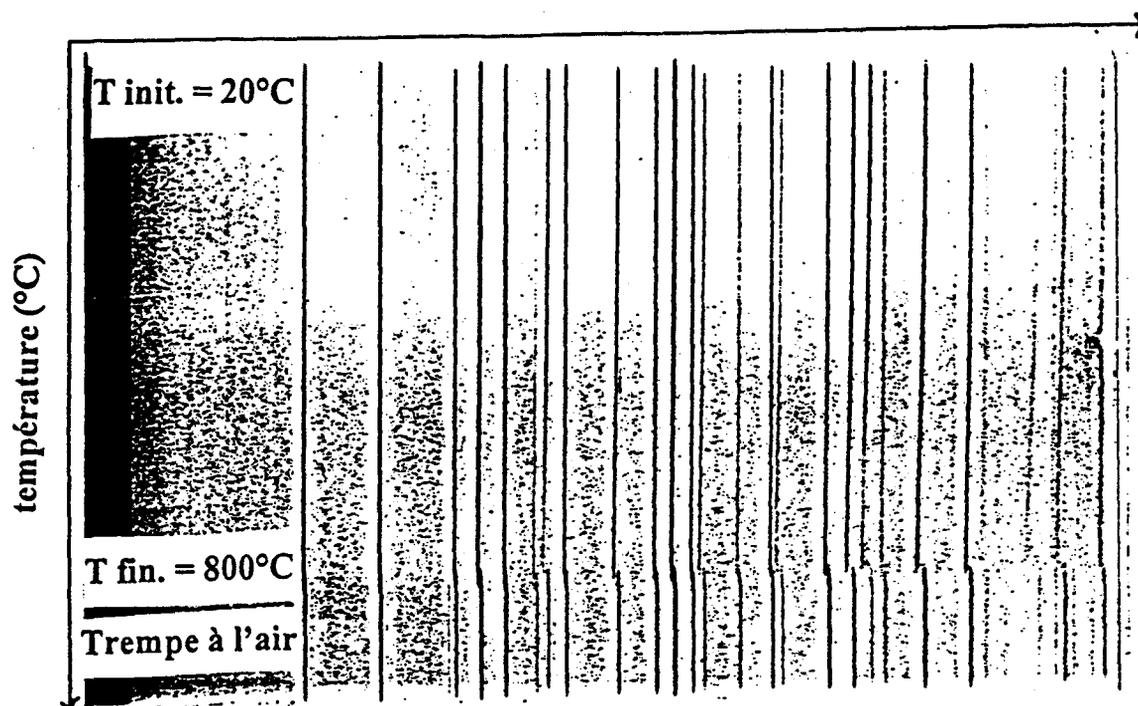


Fig.9 : Clichés de diffraction X en fonction de la température de  $\text{Bi}_{0,74}\text{Eu}_{0,26}\text{VO}_4$ .

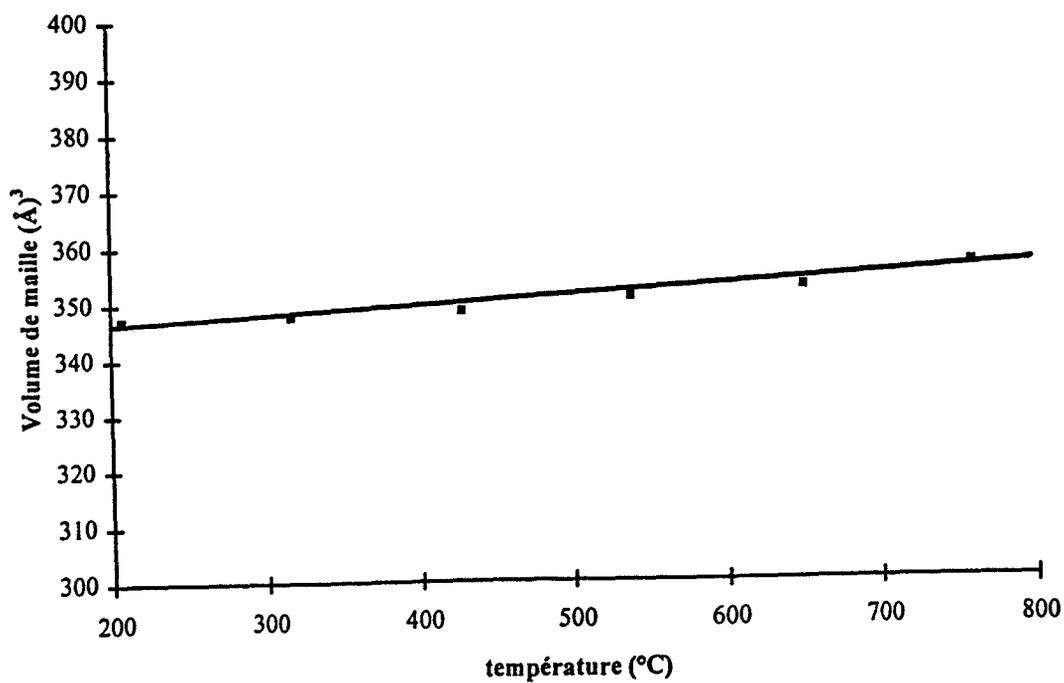


Fig.10 : Evolution du volume de  $\text{Bi}_{0,74}\text{Eu}_{0,26}\text{VO}_4$  en fonction de la température.

### **Etude de la transition fergusonite-scheelite en fonction de la température**

L'étude concerne des échantillons du type  $\text{BiV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ . Sur le clichés de diffraction X, nous observons le resserrement des raies qui fusionnent à partir d'une certaine température. Ceci est caractéristique du changement de phase fergusonite-scheelite qui se situe vers  $170^\circ\text{C}$  pour le composé  $\text{BiV}_{0,90}\text{As}_{0,10}\text{O}_4$  (Fig.11).

La figure 12 représente l'évolution du volume de maille en fonction de la température et met en évidence une variation linéaire du volume de part et d'autre de la transition. Les deux domaines se distinguent par des pentes légèrement différentes et par une réduction brusque du volume de maille au niveau de la transition.

De manière analogue, nous pouvons déterminer la température de transition de phase pour d'autres composés du système binaire  $\text{BiVO}_4$ - $\text{BiAsO}_4$ ; celle de  $\text{BiV}_{0,80}\text{As}_{0,20}\text{O}_4$  est située aux alentours de  $110^\circ\text{C}$  (Fig.13)

### **3. Mesure par spectrométrie d'impédance complexe**

Comme  $\text{BiVO}_4$  présente une conductivité par migration de lacunes  $\text{O}^{2-}$  dont le nombre s'élève avec la température [15], il nous est paru intéressant de réaliser des mesures de conductivité sur quelques échantillons  $\text{BiV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ .

**Principe [32]** : Cette technique permet de mesurer la conductivité globale de l'échantillon. Ce dernier est soumis à une tension alternative de fréquence variable et son impédance est mesurée. La figure 14 donne un exemple de diagramme d'impédance d'un conducteur ionique à une température T.

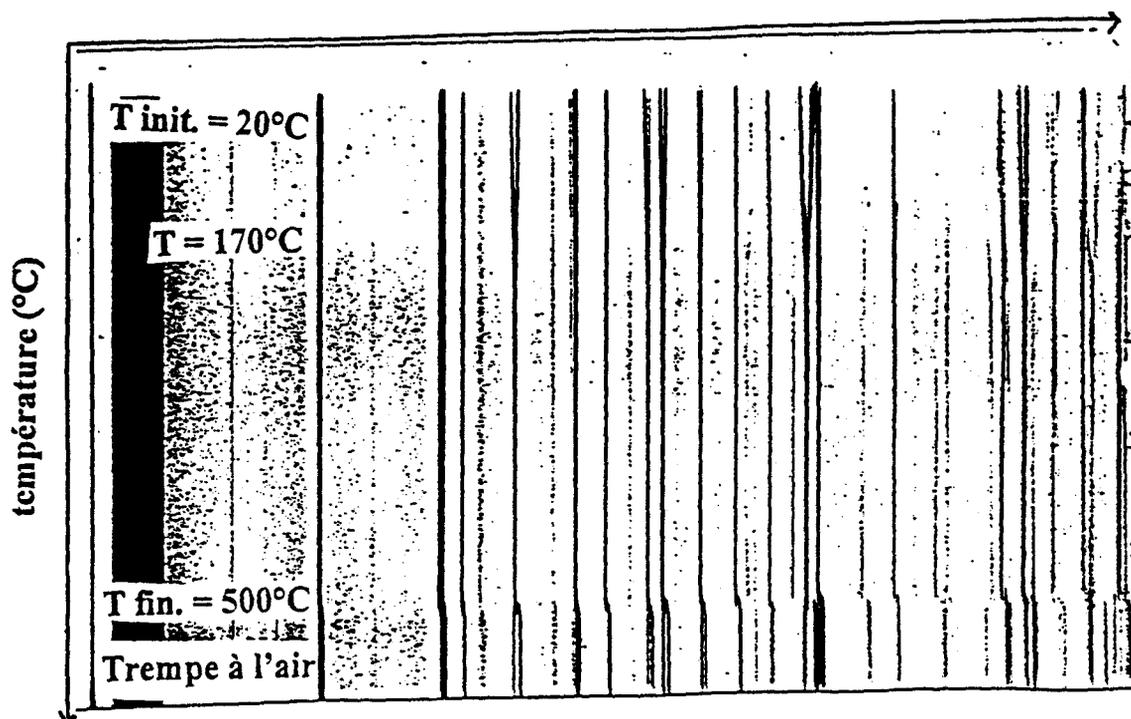


Fig 11 : Clichés de diffraction X en fonction de la température de  $\text{BiV}_{0,90}\text{As}_{0,10}\text{O}_4$ .

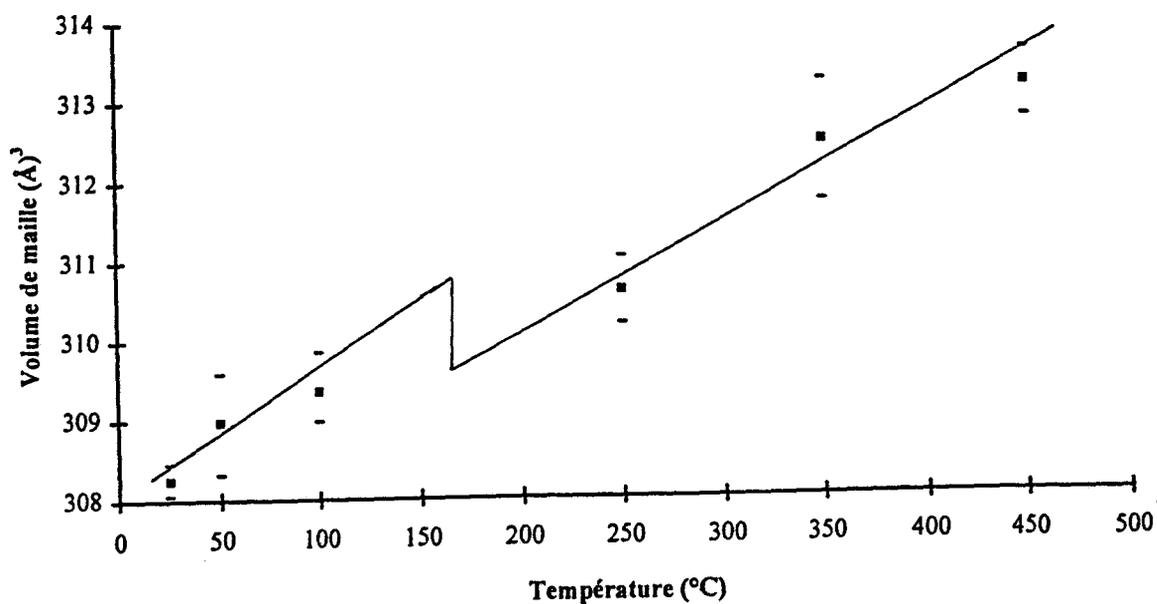


Fig 12 : Evolution du volume de  $\text{BiV}_{0,90}\text{As}_{0,10}\text{O}_4$  en fonction de la température.

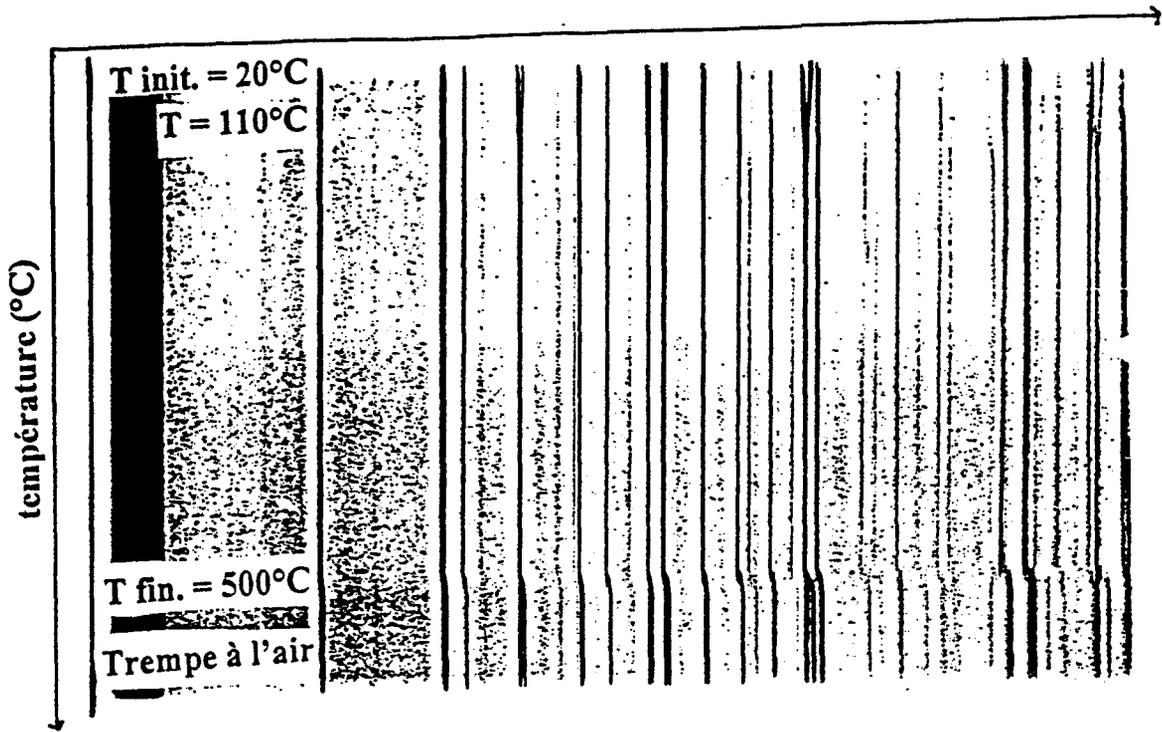


Fig 13 : Clichés de diffraction X en fonction de la température de  $\text{BiV}_{0.8}\text{As}_{0.2}\text{O}_4$ .

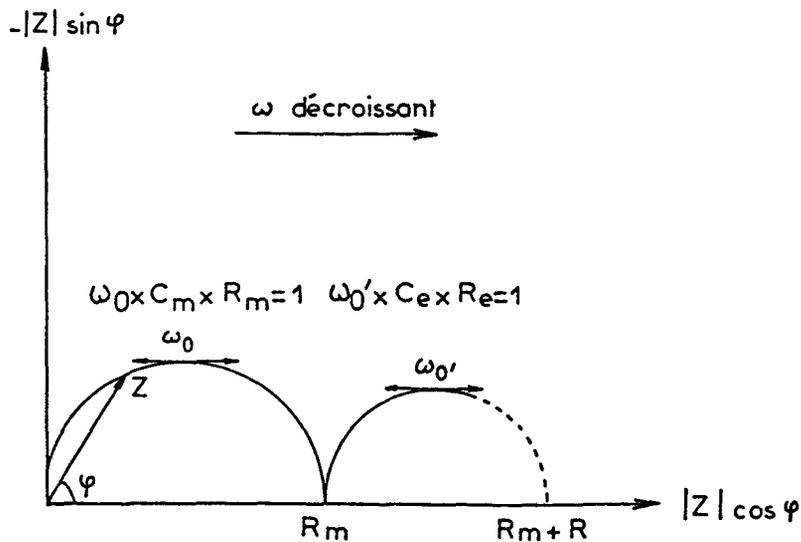


Figure 14 : Diagramme d'impédance complexe d'un conducteur ionique.

L'arc de cercle observé vers les hautes fréquences correspond au matériau, le second regroupe la contribution des joints de grain et des électrodes. Les résistances de l'électrolyte  $R_m$  et de l'électrode  $R_e$  sont obtenus par extrapolation de chaque arc de cercle vers les basses fréquences. La valeur de la conductivité  $\sigma$  peut être calculée à partir de la résistance  $R_m$  de l'électrolyte :

$$\sigma = \frac{1}{R_m} \frac{e}{s}$$

- $\sigma$  : conductivité en  $S.cm^{-1}$ ,
- $R_m$  : résistance de l'électrolyte en  $\Omega$ ,
- $e$  : épaisseur de l'échantillon en cm,
- $s$  : surface de l'échantillon en  $cm^2$ .

Dans le cas d'un matériau où le nombre de porteurs est pratiquement indépendant de la température, la conductivité varie suivant une loi de type Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad \text{avec : } E_a : \text{énergie d'activation}$$

La pente de la droite  $\log \sigma = f(1/T)$  donne la valeur de l'énergie d'activation.

**Conditions expérimentales :** Les mesures sont réalisées sur des composés du système binaire  $BiVO_4-BiAsO_4$  à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert de type solartron, piloté par ordinateur. Ces composés échantillonnés sont sous forme de pastilles, de diamètre de 5 mm, frittées afin d'augmenter leur compacité, puis trempées à l'air. Les faces planes sont dorées par métallisation sous vide pour obtenir un contact satisfaisant entre la cellule et le matériau. Le programme thermique consiste en deux cycles chauffage- refroidissement de 40 à 750°C.

**Résultats** : L'exploitation des résultats a été réalisée à partir des diagrammes d'Arrhénius  $\log \sigma T = f(1/T)$ . Nos résultats sont reportés en regard de ceux publiés pour  $\text{BiVO}_4$  [15].

La substitution du Vanadium par l'Arsenic s'accompagne d'une baisse de la conductivité (Figures 15a, 15b). Cette diminution résulte vraisemblablement de la décroissance des paramètres de maille qui, réduisant les dimensions des fenêtres de chemin de passage des ions oxydes, rend la migration de leurs lacunes plus difficile.

Bien que la transition fergusonite-scheelite se situe au dessus de la température ambiante pour les composés  $\text{BiV}_{0,975}\text{As}_{0,025}\text{O}_4$  et  $\text{BiV}_{0,775}\text{As}_{0,225}\text{O}_4$ , elle n'est pas décelée dans l'évolution des conductivités.

Pour l'ensemble des courbes, l'évolution de la conductivité mesurée à haute température correspond à celle de la phase de type scheelite. La conductivité devrait vraisemblablement décroître régulièrement lorsque le taux d'Arsenic s'élève. La discontinuité d'évolution lors du passage de l'échantillon  $y = 0,225$  à l'échantillon  $y = 0,275$  est probablement due à l'intervention d'une résistance parasite lors de la réalisation de la première série de mesures sur les phases de type fergusonite (Fig.16 ).

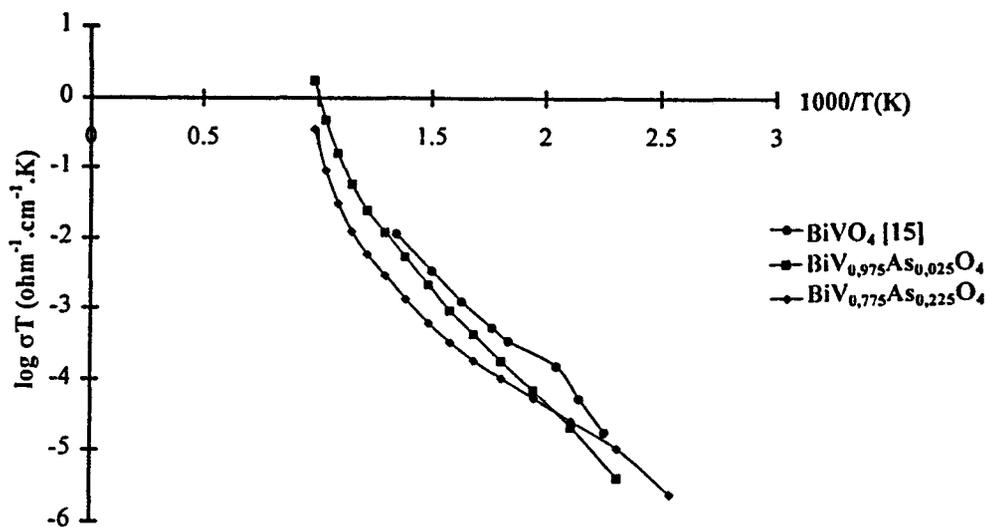


Fig.15a : Evolution en fonction de la température de la conductivité pour les composés

$\text{BiV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$  qui sont de type fergusonite à 25°C.

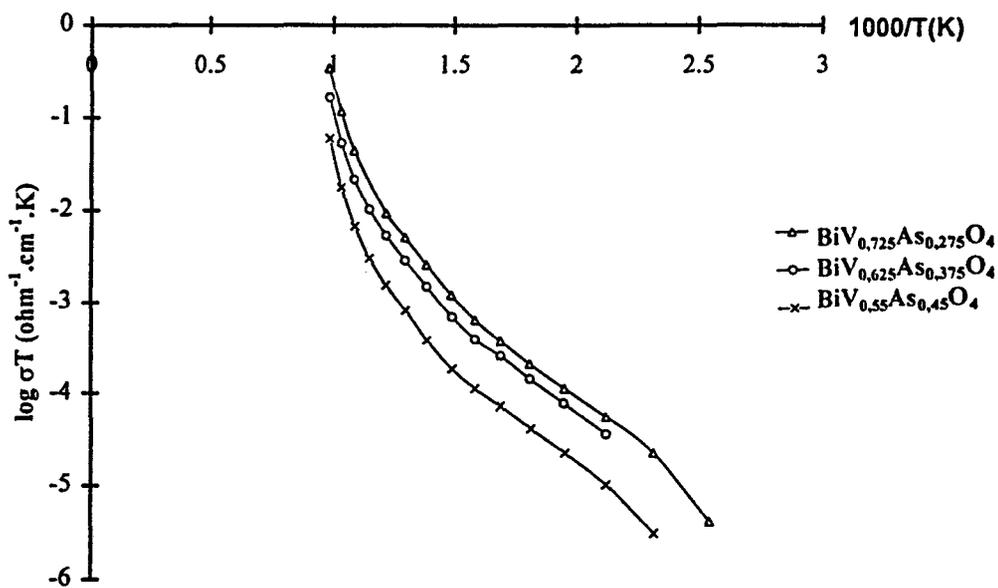


Fig.15b : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour les composés

$\text{BiV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$  qui sont de type scheelite à 25°C.

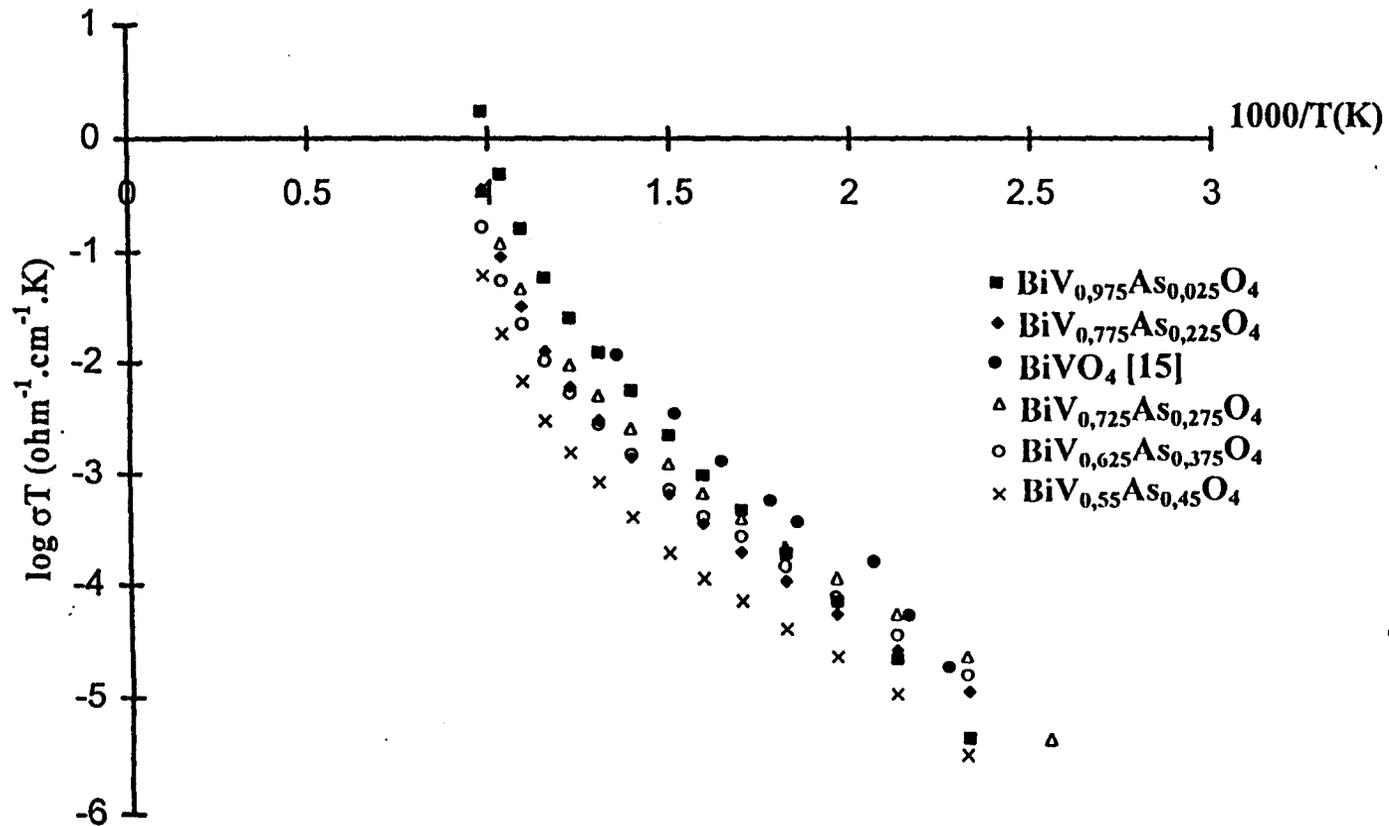


Fig.16: Evolution de la conductivité au cours de l'augmentation de température des composés du système binaire  $\text{BiVO}_4$ - $\text{BiAsO}_4$ .

## **CHAPITRE II**

### **STRUCTURE DE LA SOLUTION**

#### **SOLIDE DE FORME $Q_1$**

Afin d'étudier les propriétés de nos composés, il nous était nécessaire de déterminer la structure de la solution solide quadratique  $Q_1$ . Comme nous l'avons vu précédemment, dans le diagramme  $Bi_xEu_{1-x}VO_4$  sa limite supérieure a été vérifiée pour  $x = 0,74$ . Pour éviter tout problème de composition, nous avons préféré nous situer légèrement en deçà de cette limite, la détermination structurale sera donc réalisée pour l'échantillon  $Bi_{0,72}Eu_{0,28}VO_4$ .

L'obtention de monocristaux par fusion directe est rendue difficile d'une part à cause de la température de fusion de nos composés, celle-ci est supérieure à  $1200^\circ C$ , d'autre part à cause de la réactivité du Bismuth avec des creusets de platine, d'alumine ou de silice par exemple, il ne nous est pas possible de trouver un support susceptible de résister à une telle température sans altérer la pureté de notre échantillon. Les essais de synthèse de monocristaux par la méthode des flux ne nous ont pas conduit à l'obtention de cristaux de qualité suffisante pour pouvoir réaliser une structure sur monocristal. Nous avons donc décidé de la réaliser sur un échantillon sous forme de poudre en utilisant la méthode de RIETVELD.

L'enregistrement s'effectue à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS de type D5000, équipé d'une anticathode au cuivre et d'un monochromateur arrière. Le porte échantillon, qui permet de recevoir 2mm de profondeur de matériau ce qui correspond à une quantité suffisante pour absorber le rayonnement X incident est animé d'un mouvement de rotation; le diffractogramme X est enregistré dans la gamme explorée,  $2\theta$  variant de  $8$  à  $120^\circ$ , avec un pas de  $0,02^\circ$ .

# I. LA METHODE RIETVELD

## 1. Principe

Le principe de l'algorithme de Rietveld est l'affinement de l'ensemble du diagramme de poudre pris comme la somme de toutes les composantes individuelles de Bragg. L'intensité calculée par le programme est ajustée sur l'intensité observée grâce aux paramètres de maille qui définissent la position angulaire des raies et à un modèle structural approché permettant d'estimer l'intensité de chaque réflexion.

L'affinement de Rietveld [33-34] s'opère après l'affinement du profil total dans lequel les valeurs des paramètres expérimentaux sont ajustées. Au cours de cette étape, le diagramme est affiné dans son ensemble sans aucune connaissance de la structure cristalline du matériau considéré. Les coordonnées atomiques ne sont donc pas prises en considération, mais des paramètres de maille approximatifs sont indispensables. La modélisation se fait au moyen de fonctions mathématiques, dont les plus utilisées sont : Gauss, Lorentz, Pearson VII, Pseudo-Voigt, Voigt. Les différents paramètres de la fonction sont ajustés par l'algorithme d'affinement jusqu'à ce que la différence entre les valeurs observées et calculées soit minimale. Le programme que nous avons utilisé au cours de ce travail est l'option "Pattern-Matching" du logiciel FULLPROF [35] basé sur la version DBW320 [36].

Dans un second temps sont affinés les paramètres du modèle structural. Une connaissance approximative de la structure du composé étudié est donc nécessaire. Les valeurs des paramètres instrumentaux sont de nouveaux pris en considération dans le processus d'affinement; celles ci étant presque correctes nous avons dès le début une bonne estimation du bruit de fond, de la largeur à mi-hauteur, du décalage du zéro. Le diagramme entier calculé

est alors confronté au diagramme expérimental point par point. L'intensité de la  $K^{\text{ième}}$  réflexion de Bragg est donnée par l'expression :

$$I_K = S M_K L_K |F_K|^2$$

- S : facteur d'échelle
- $M_K$  : multiplicité de la réflexion
- $L_K$  : facteur de Lorentz et polarisation
- $F_K$  facteur de structure ,  $F_K = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-B_j}$  où :

$x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées atomiques de l'atome  $j$ ,

$B_j$  est le facteur d'agitation thermique,

$f_j$  est le facteur de diffusion,

$N_j$  est le taux d'occupation.

## 2. Paramètres de l'affinement structural

Les paramètres affinés par la méthode de Rietveld peuvent être classés en deux catégories :

- les paramètres instrumentaux,
- les paramètres structuraux.

Les paramètres instrumentaux ont été affinés lors du procédé de "Pattern-Matching", ils comprennent : le décalage d'origine, les paramètres de profil de raie (U, V, W) de la relation de Caglioti [37] définissant la largeur à mi-hauteur H ( $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$ ), les facteurs  $\eta$  ou  $m$  des fonctions pseudo-Voigt ou Pearson VII, les paramètres du bruit de fond , et les paramètres de maille.

Les paramètres du modèle structural regroupent : le facteur d'échelle, les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermiques isotropes ou anisotropes, le taux d'occupation et le facteur G de la fonction corrigeant l'orientation préférentielle.

Les paramètres doivent varier successivement et non simultanément pour que l'affinement converge vers la solution. L'affinement s'effectue donc par étapes, lorsqu'un paramètre a été affiné, il ne doit plus être figé par la suite. On arrive ainsi à ajuster de plus en plus de variables jusqu'à ce que tous les paramètres varient en même temps dans l'ultime étape. On peut considérer qu'une étape est achevée lorsque les facteurs de reliabilité convergent et se stabilisent. Pour aboutir à un résultat correct, les paramètres affectant plus fortement les résidus doivent être ajustés en premier, alors que ceux qui ne produisent qu'une faible amélioration sont fixés jusqu'au dernier stade de l'analyse.

La séquence de l'affinement est la suivante :

- 1 : le facteur d'échelle
- 2 : le décalage du zéro du détecteur
- 3 : les paramètres de maille
- 4 : les positions atomiques et le facteur de DEBYE-WALLER global (facteur de température)
- 5 : les paramètres de fonction de profil et d'asymétrie
- 6 : les facteurs d'occupation atomique
- 7 : les paramètres thermiques isotropes individuels.

### 3. Les facteurs de reliabilité

A l'issue de l'affinement du modèle structural, la validité de celui-ci est donnée, d'une part par les facteurs de reliabilité et, d'autre part par examen du diagramme calculé par rapport au diagramme observé, en particulier la représentation de la différence entre ceux-ci.

Les facteurs d'accord peuvent être divisés en deux groupes :

→ les facteurs purement de profil  $R_p$  et  $R_{WP}$  auxquels vient s'ajouter le résidu  $\chi^2$

$$- R_p = \sum_i |y_i - y_{ci}| / \sum y_i$$

$$- R_{WP} = [ \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum_i w_i y_i^2 ]^{1/2} = [ M / \sum_i w_i y_i^2 ]^{1/2}$$

$$- \chi^2 = [ R_{wp} / R_{exp} ]^2 = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 / N - P + C$$

où  $(N - P + C)$  est le nombre de degrés de liberté ( $N$  : nombre de points du diagramme,  $P$  : nombre de paramètres et  $C$  : nombre de contraintes),  $R_{exp}$  est le  $R$  "attendu" en l'absence d'erreur systématique:

$$- R_{exp} = [(N - P + C) / \sum_i w_i y_i^2]^{1/2}$$

-  $y_i$  est l'intensité observée au  $i^{\text{ème}}$  point du diagramme

-  $y_{ci}$  est l'intensité calculée au  $i^{\text{ème}}$  point du diagramme

$$- M = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2$$

-  $W_i = 1 / \sigma_i^2$  ( $\sigma_i$  est la variance attribuée à l'observation  $y_i$ )

$\chi^2$  doit converger vers des valeurs proches de un pour que les résultats de l'affinement soient considérés comme corrects. Cependant, l'ajustement n'est jamais parfait et des valeurs plus élevées sont couramment observées.

→ Les facteurs d'accord de structure, ils permettent d'évaluer la qualité du modèle structural considéré :

$$- R_{Bragg} = \sum_K |I_K - I_K^{calc}| / \sum_K I_K$$

$$- R_F = \sum ||F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|| / |F_{\text{obs}}|$$

où  $I_K$  est l'intensité de la  $K^{\text{ième}}$  réflexion calculée

Le facteur  $R_{\text{Bragg}}$  est celui qui se rapproche le plus du R conventionnel de l'affinement à partir des intensités intégrées recueillies par diffraction des rayons X sur monocristal.

La qualité des résultats obtenus en fin d'affinement est donc évaluée à l'aide des différents facteurs de fiabilité présentés précédemment. Toutefois, aucun de ceux-ci n'est totalement satisfaisant d'un point de vue statistique et chacun d'eux ne rend compte que d'un domaine particulier de l'affinement : accord de profil ou accord structural.

## II. AFFINEMENT SUR POUDRE DE $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ .

Comme nous l'avons mentionné au chapitre I, des travaux antérieurs montrent que l'orthovanadate d'Europium cristallise à l'ambiante dans une phase de type zircon caractérisée par une maille quadratique de groupe d'espace  $I4_1/amd$  ( $\mathcal{D}_{4h}^{19}$ ) avec quatre édifices formulaires et que l'orthovanadate de Bismuth appartient à une forme de type fergusonite dont la maille est décrite dans le système monoclinique de groupe spatial  $I2/b$  ( $C_{2h}^6$ ) avec également quatre motifs. La littérature indique que  $\text{BiVO}_4$  présente une phase "haute température" de type scheelite représentée par le système quadratique de groupe d'espace  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ) [20]. L'affinement a donc été réalisé en considérant successivement les deux groupes spatiaux compatibles du réseau quadratique soit  $I4_1/amd$  et  $I4_1/a$ . La fonction utilisée est une fonction de type Pseudo-Voigt. Le bruit de fond a été ajusté à l'aide d'un polynôme de degré 5

$$(y_{\text{bi}} = \sum_{m=0}^{n=5} B_m \left( \frac{2\theta}{BKPOS} - 1 \right)^m \text{ où } y_{\text{bi}} \text{ représente l'intensité du bruit de fond et BKPOS fixe}$$

l'origine du polynôme du fond continu). Comme l'indiquent à la fois les figures 17a, 17b et la

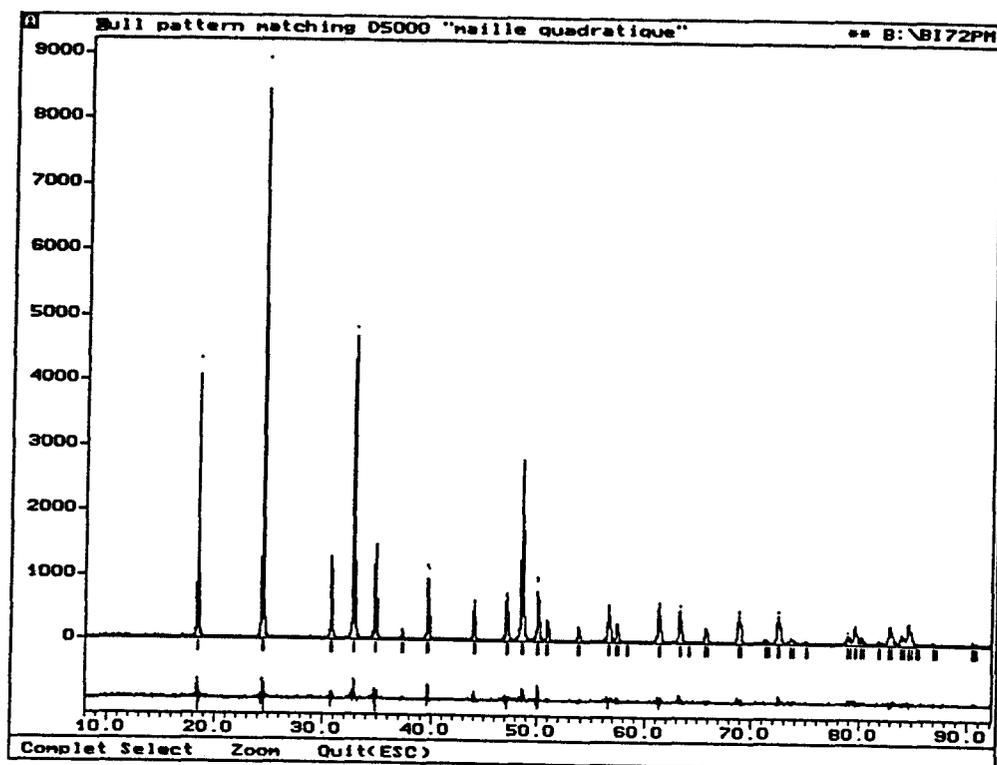


Fig.17a : Pattern matching de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  G.S I4<sub>1</sub>/amd.

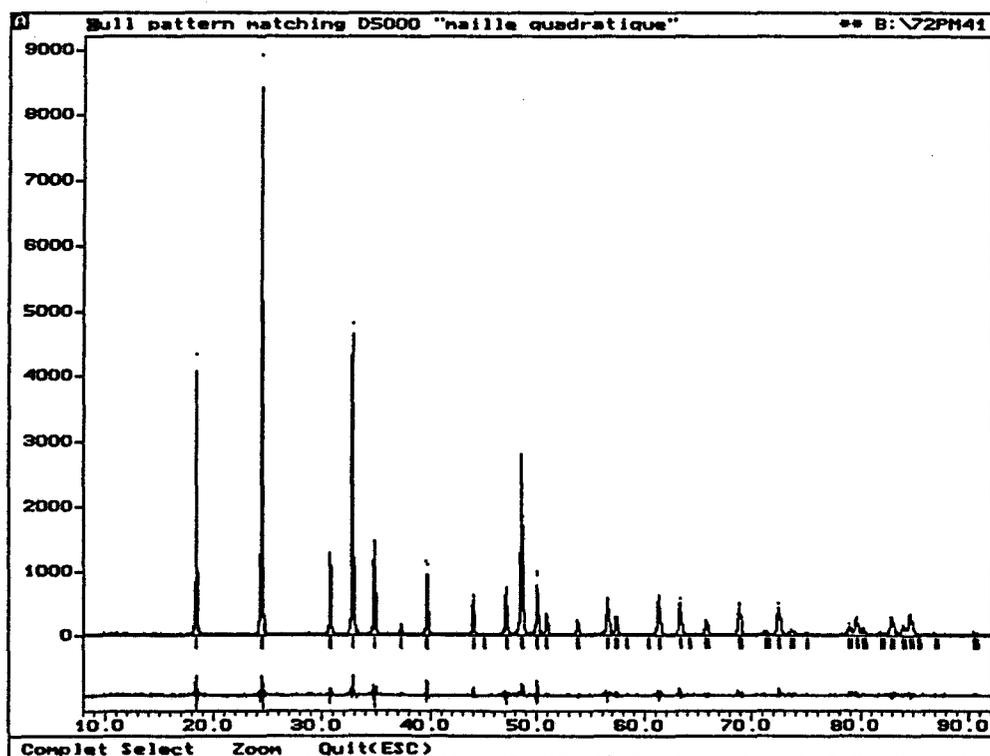


Fig.17b : Pattern matching de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  G.S I4<sub>1</sub>/a.

valeur 1,88 du résidu  $\chi^2$ , à la fin du "Pattern-Matching" nous avons un bon accord entre les spectres calculé et observé.

Pour continuer l'affinement la proposition d'un modèle structural est nécessaire. Dans l'hypothèse du groupe spatial  $I4_1/amd$  (zircon), par analogie à la structure de  $EuVO_4$  [38], la répartition des atomes se fait de la façon suivante :

- 72%  $Bi^{3+}$ , 28%  $Eu^{3+}$  : en site 4b de symétrie  $\bar{4}2m$  ( $D_{2d}$ ) de coordonnées

fractionnaires :  $0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$  et  $0, \frac{3}{4}, \frac{5}{8}$ .

- V : en site 4a de symétrie  $\bar{4}2m$  ( $D_{2d}$ ) de coordonnées fractionnaires :

$0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}$ ;  $0, \frac{1}{4}, \frac{7}{8}$ .

- O : en site 16h [m ( $C_3$ )] dont les cartes de symétrie sont :  $0, x, z$ ;  $0, \frac{1}{2} - x, z$ ;

$\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} + z$ ;  $\frac{3}{4} - x, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} + z$ ;  $0, \bar{x}, \bar{z}$ ;  $0, \frac{1}{2} + x, \bar{z}$ ;  $\frac{3}{4} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - z$ ;  $\frac{1}{4} + x, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - z$ . Les

valeurs de x et z sont déterminées par calcul ab-initio à l'aide du programme SHELXS [39].

Pour l'autre groupe d'espace choisi  $I4_1/a$  (scheelite), par isotypie à la forme haute température de  $BiVO_4$  [20], l'occupation des différents sites cristallographiques est la suivante :

- 72%  $Bi^{3+}$ , 28%  $Eu^{3+}$  : en site 4b de symétrie  $\bar{4}$  ( $S_4$ ), de coordonnées fractionnaires :

$0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}$  et  $0, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}$ .

- V : en site 4a de symétrie  $\bar{4}$  ( $S_4$ ), de coordonnées fractionnaires :  $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$  et  $0, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}$ .

- O en site 16f [1 ( $C_1$ )] dont les cartes de symétrie sont :  $x, y, z$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} - y, z$ ;

$\frac{3}{4} - y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} + z$ ;  $\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + z$ ;  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ;  $x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$ ;  $\frac{1}{4} + y, \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4} - z$ ;

$\frac{3}{4} - y, \frac{3}{4} + x, \frac{3}{4} - z$ . Les valeurs de  $x, y, z$  introduites sont les mêmes que pour la précédente hypothèse I4<sub>1</sub>/amd.

Les pourcentages de Bismuth et d'Europium sont fixés respectivement à 72 % et 28 %. L'affinement des paramètres de maille, conduit aux valeurs :  $a = 7,2830(1) \text{ \AA}$  et  $c = 6,4341(1) \text{ \AA}$ . Pour les deux hypothèses le profil du diagramme calculé comparé au diagramme expérimental, ainsi que la courbe représentant la différence entre les deux diagrammes sont représentés par les figures 18a et 18b montrent un très bon accord entre la simulation et l'expérience. Les valeurs des différents paramètres affinés sont rassemblés au tableau 7 ci-dessous :

Paramètre	I4 <sub>1</sub> /amd	I4 <sub>1</sub> /a
décalage d'origine	0,0424(2)	0,0422(2)
Bruit de fond		
B <sub>0</sub>	28,6771	28,8088
B <sub>1</sub>	-1,77487	-2,67506
B <sub>2</sub>	-1,02032	-0,357898
B <sub>3</sub>	0,372348	0,184658
B <sub>4</sub>	-0,429023 10 <sup>-10</sup>	-0,21377 10 <sup>-10</sup>
B <sub>5</sub>	0,169851 10 <sup>-20</sup>	0,838996 10 <sup>-30</sup>
Correction d'asymétrie	0,8670(897)	0,8939(876)
paramètre fonction de profil		
U	0,0589(28)	0,0666(30)
V	0,0019(21)	-0,0026(22)
W	0,0016(3)	0,0022(3)
fonction de profil (Pseudo-Voigt)		
η	0,7206(84)	0,7457(86)

**Tableau 7 : Résultats de l'affinement des paramètres du modèle "non structural"**

La description du motif pour les deux réseaux cristallins est la suivante :

		I4 <sub>1</sub> /amd					I4 <sub>1</sub> /a		
		x/a	y/b	z/c			x/a	y/b	z/c
M (4b)	0,0	0,75	0,625	M (4b)	0,0	0,25	0,625		
V (4a)	0,0	0,75	0,125	V (4a)	0,0	0,25	0,125		
O (16h)	0,1779(7)	0,25	0,0428(8)	O (16f)	0,1778(7)	0,7434(63)	0,0429(8)		

M = 72 % Bi , 28 % Eu

**Tableau 8 : Coordonnées fractionnaires des différents atomes du motif.**

Les valeurs des coordonnées fractionnaires portées dans ce tableau indiquent que la différence entre les deux groupes porte essentiellement sur la position des atomes d'Oxygène, (notamment y/b) dont l'écart de valeur se trouve compris dans l'intervalle d'incertitude sur la mesure.

Quel que soit le groupe spatial, les facteurs de reliabilité regroupés au tableau 9 diffèrent peu et sont très satisfaisants pour une résolution correcte de la structure. Ceci ne nous autorise donc pas à fixer notre choix. Ce qui nous conduit à l'utilisation d'autres techniques telle que la spectrométrie optique.

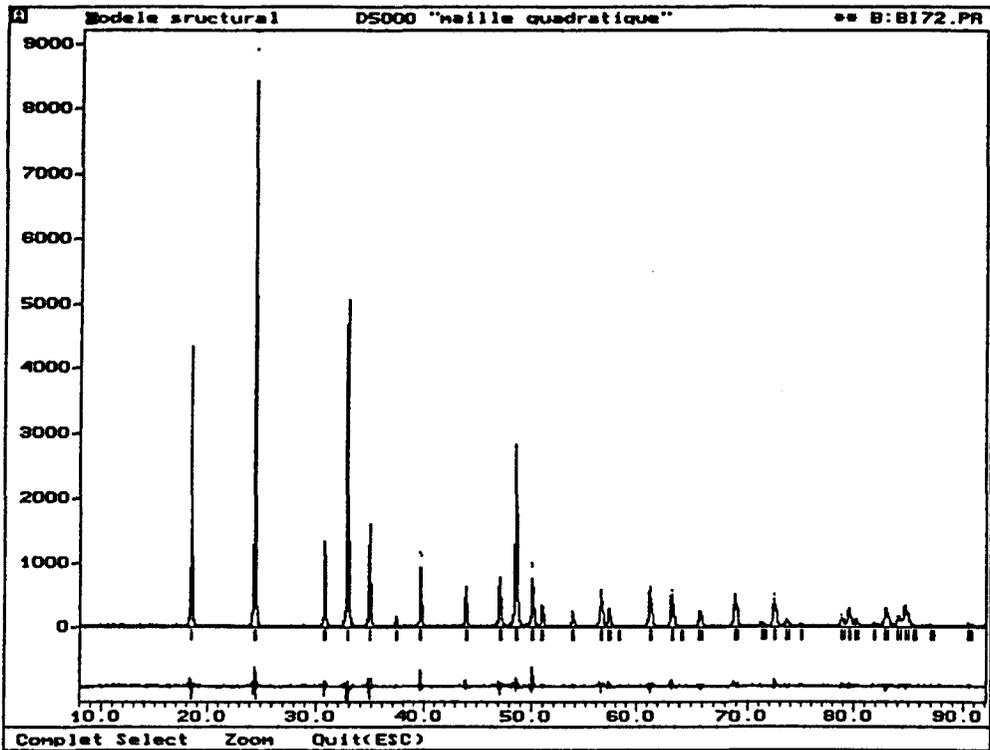


Fig.18a : Diagramme expérimental et profil Rietveld de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  G.S  $I4_1/a$ .

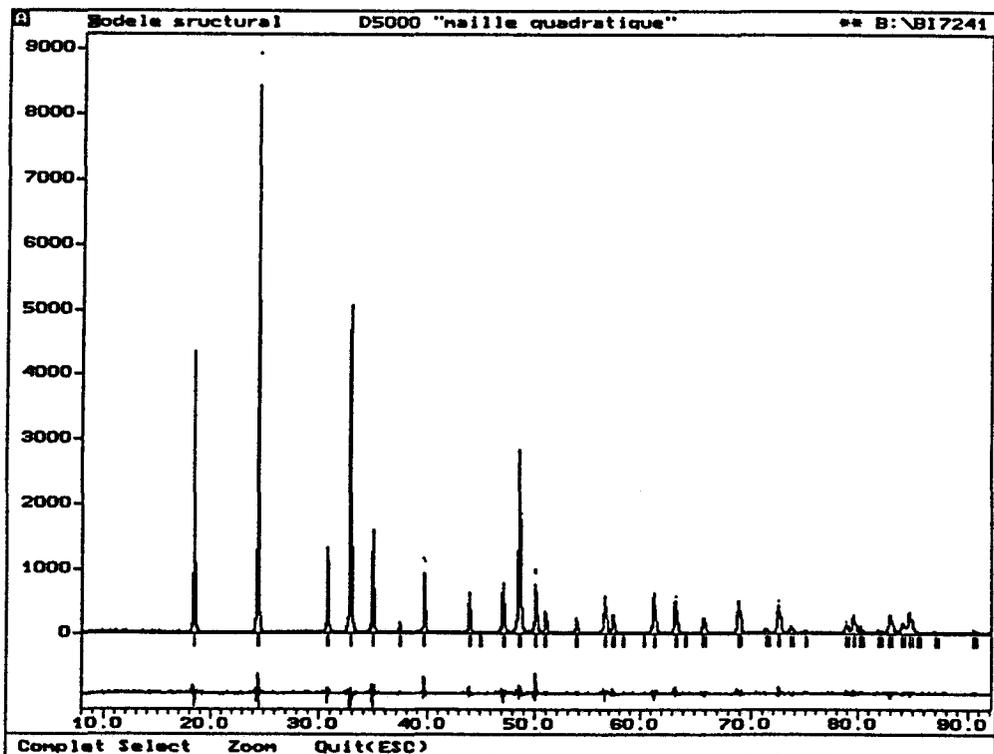


Fig.18b : Diagramme expérimental et profil Rietveld de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  G.S  $I4_1/a$ .

Facteur	I4 <sub>1</sub> /amd	I4 <sub>1</sub> /a
R <sub>p</sub>	14,6 %	14,6 %
R <sub>ωp</sub>	18,5 %	18,5 %
χ <sup>2</sup>	1,88	1,88
R <sub>Bragg</sub>	3,82 %	3,84 %
R <sub>f</sub>	2,52 %	2,61 %

**Tableau 9 : Facteurs de reliabilité.**

### III. CONTRIBUTION DE LA SPECTROMETRIE OPTIQUE A LA DETERMINATION STRUCTURALE

Le but de cette partie n'est pas de faire l'étude par spectrométrie moléculaire des arséniovanadates de Bismuth et d'Europium, ce qui fera l'objet du chapitre IV de ce mémoire, mais d'utiliser les spectrométries de diffusion Raman et de luminescence pour lever l'ambiguïté sur le choix du groupe d'espace laissée par la diffraction des rayons X.

L'examen du spectre de luminescence obtenu en irradiant les échantillons avec une longueur d'onde de 568,2 nm (Fig.19) montre l'existence de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  à 398 cm<sup>-1</sup> de l'excitatrice, de l'ion Eu<sup>3+</sup>. Or que ce soit pour un site de symétrie  $D_{2d}$  ou  $S_4$ , l'obtention de cette dernière est incompatible avec les règles de sélection, ce qui est parfaitement vérifié pour EuVO<sub>4</sub>. Pour nos composés, cette raie est présente dès que nous substituons l'Europium par le Bismuth et son intensité augmente avec la teneur de ce dernier, ce qui traduit un changement

de la symétrie de site de l'ion Europium. La transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  est généralement observée pour les basses symétries c'est à dire :  $C_{nv}$ ,  $C_n$ ,  $C_s$  [40]. Cependant, étant donné les très faibles valeurs des facteurs de reliabilité obtenus, les coordonnées fractionnaires de l'Europium doivent être proches de celles des positions particulières des sites de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$  ou  $S_4$ . Pour les deux groupes d'espace compatibles, l'examen des tables de radiocristallographie permet d'envisager une occupation partielle (50%) des sites  $C_{2v}$  (8e) pour  $I4_1/amd$  et  $C_2$  (8e) pour  $I4_1/a$ , car cette disposition des atomes ne diffère des précédentes ( $z = 5/8$ ) que par la valeur de la coordonnée  $z$  qui devient libre. Nous avons donc repris l'affinement des positions atomiques en ne fixant plus cette valeur de la coordonnée  $z = 5/8$  pour le cation. Les résultats obtenus montrent que :

→ pour le groupe d'espace  $I4_1/a$  (scheelite), il y a divergence totale comme l'indique la valeur du résidu  $\chi^2$  obtenu au bout de cinq cycles d'affinement ( $\chi^2 = 26,33$ )

→ pour le groupe spatial  $I4_1/amd$  (zircon), la divergence est nettement moindre,  $\chi^2 = 4,7$  à la fin du cinquième cycle. Lorsque nous examinons les résultats intermédiaires au cours de l'affinement, nous constatons que les différentes valeurs obtenues pour la coordonnée  $z$  oscillent de part et d'autre de la valeur particulière 0,625 du site de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$  tout en convergeant néanmoins vers cette valeur, l'incertitude de la mesure l'englobant. A la fin du second cycle, nous obtenons les valeurs de 1,884 pour  $\chi^2$  et 0,623 (3) pour  $z$ , ce qui n'exclut pas la position particulière 0,625.

De plus, l'allure spectrale des autres transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  ... est comparable à celle de  $\text{EuVO}_4$ . Ces différentes observations nous conduisent à privilégier  $I4_1/amd$  comme groupe d'espace. Définir avec plus de précision la valeur de la coordonnée  $z$  à partir de l'affinement sur poudre demeure impossible, seule une résolution structurale sur monocristal permettrait éventuellement de l'atteindre. L'examen des spectres de diffusion

Raman des composés  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ , localisés dans le domaine de fréquences  $0-1000 \text{ cm}^{-1}$  (Fig.20), montre des modifications spectrales de très basses fréquences (région relative aux modes externes de réseaux) pour  $x$  compris entre 0 et 0,74. Cette variation du profil traduit le changement de site du cation. A cause de la géométrie non sphérique du Bismuth liée à la paire d'électrons  $6s^2$ , les cations  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  ne trouvent pas la place suffisante pour se placer en position particulière 4b et se retrouvent alors en sites 8e de symétrie  $C_{2v}$  avec un taux d'occupation de 50%; la description du motif s'effectue alors comme suit :

$I4_1/amd$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{Å}^2)$
72% Bi + 28% Eu (8e à 50%)	0,0	0,75	$0,625 \pm \varepsilon$	0,39(2)
V (4a)	0,0	0,75	0,125	0,32(6)
O (16h)	0,1779(7)	0,25	0,0428(8)	0,56(14)

$\varepsilon$  valeur très petite ( $\pm 0,003$ ).

**Tableau 10 : Positions atomiques du motif et coefficients d'agitation thermique.**

Le choix de  $I4_1/amd$  se trouve également conforté par la valeur des paramètres de maille ( $a = 7,2830(1) \text{ Å}$  et  $c = 6,4341(1) \text{ Å}$ ) qui sont proches de celles observées pour des composés cristallisant dans le système quadratique de type zircon [17]. Pour les échantillons présentant une structure scheelite, les paramètres de maille sont proches de  $5 \text{ Å}$  pour  $a$  et de  $11 \text{ Å}$  pour  $c$ . Ceci est vérifié pour  $\text{TbVO}_4$  [41] lors de la transition zircon-scheelite sous l'effet de la pression, les paramètres passent de  $7,19 \text{ Å}$  à  $5,09 \text{ Å}$  pour  $a$  et de  $6,33 \text{ Å}$  à  $11,30 \text{ Å}$  pour  $c$ .

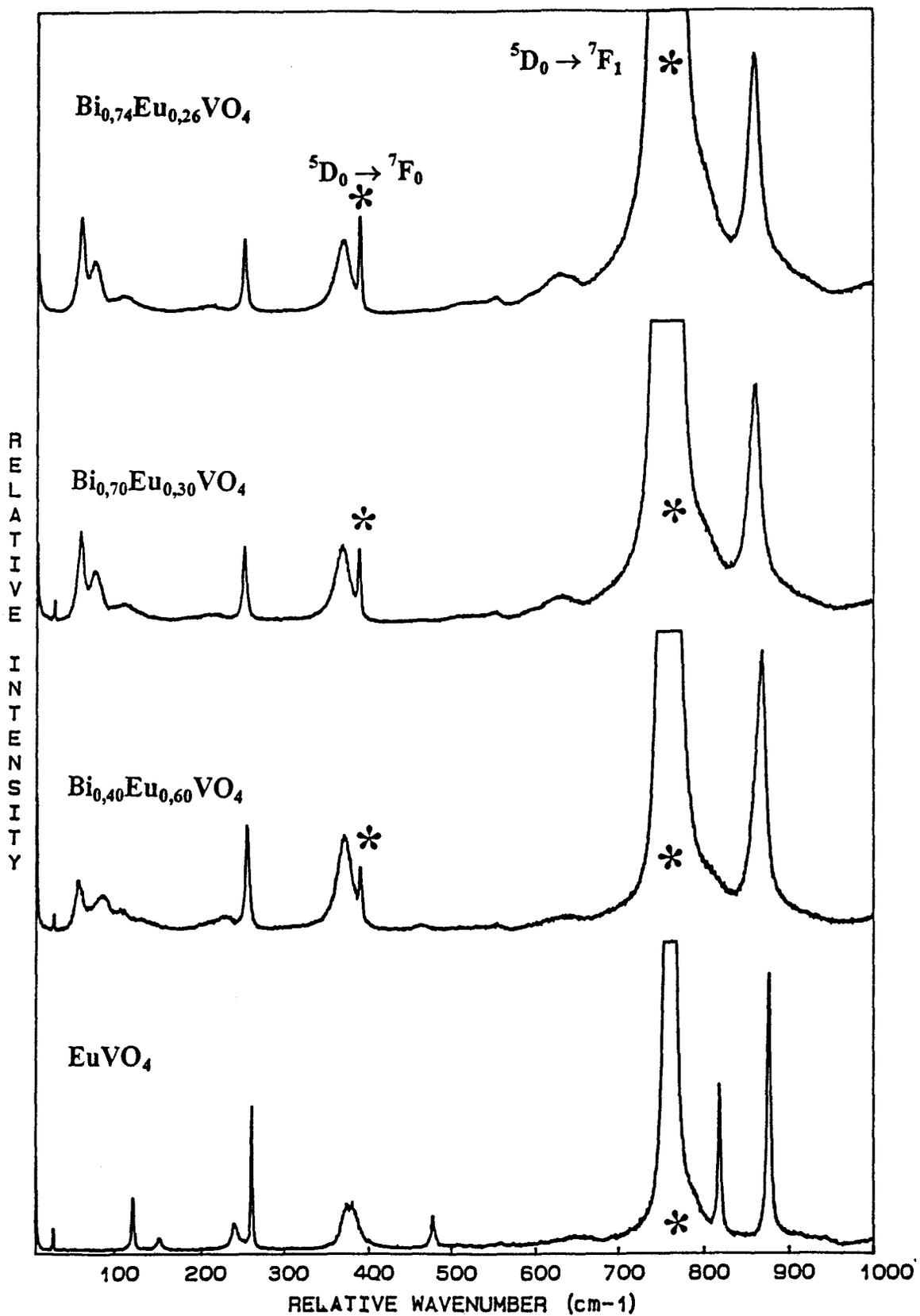


Fig.19 : Spectres de diffusion Raman et de luminescence de quelques composés

$\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 568,2 \text{ nm}$ ).

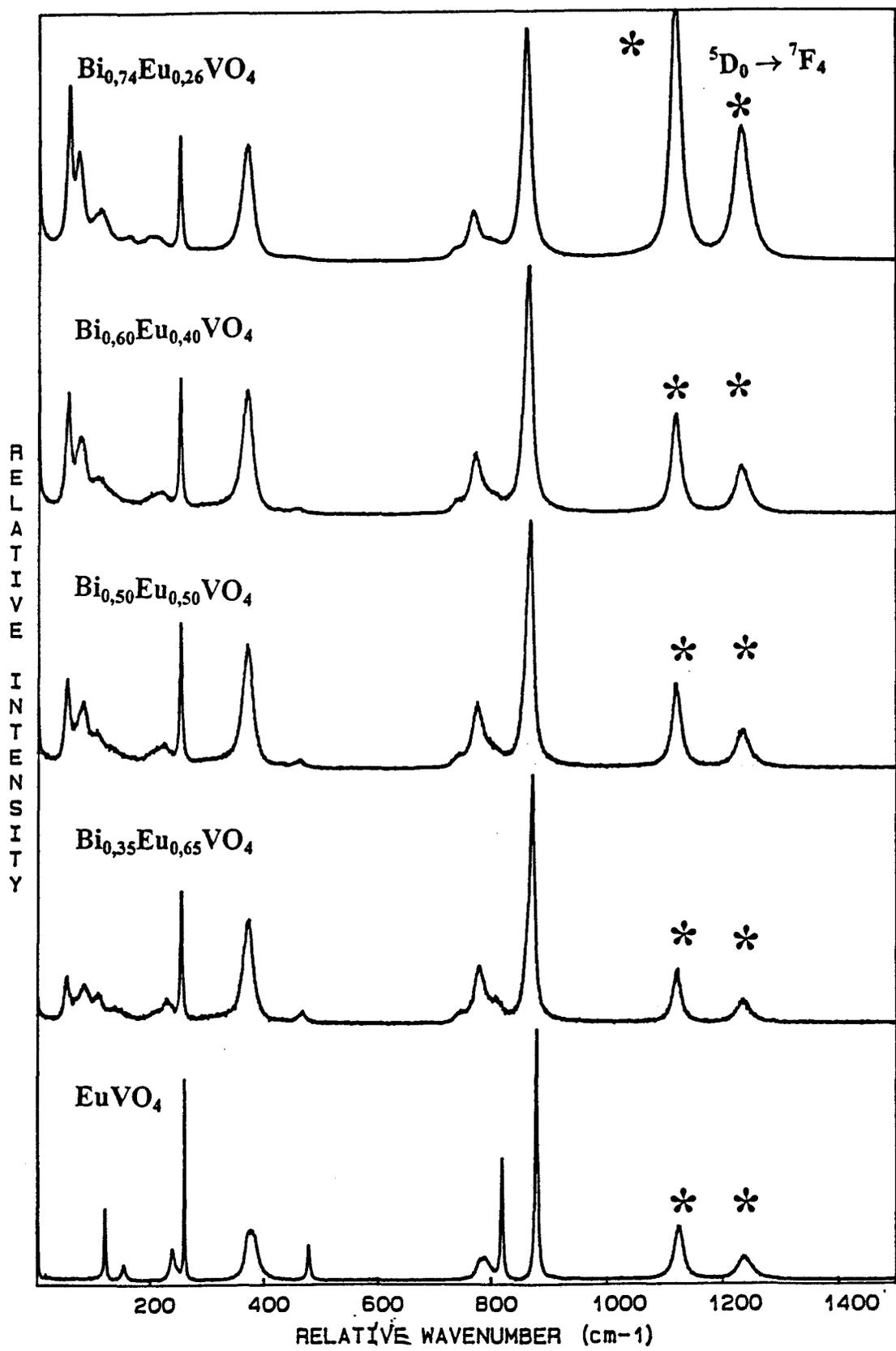


Fig.20 : Spectres de diffusion Raman et de luminescence de quelques composés



#### IV. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$

La structure de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  (Fig.21) sera donc décrite dans une maille quadratique de groupe d'espace  $I4_1/amd$  avec quatre édifices formulaires. La position des atomes dans la maille est celle décrite par le tableau 9 avec, pour le cation une distribution statistique de 72 % pour  $\text{Bi}^{3+}$  et 28 % pour  $\text{Eu}^{3+}$ . Les coefficients d'agitation thermique valent 0,39(2) pour le cation ; 0,32(6) pour le Vanadium et 0,56(14) pour l'Oxygène. Le cristal est constitué d'anions tétraédriques  $\text{VO}_4^{3-}$  et de cations monoatomiques  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ . Les ions orthovanadates sont caractérisés par quatre liaisons identiques [1,687(5) Å] et par six angles : quatre valent  $114,21(38)^\circ$  et deux  $100,37(29)^\circ$ . La déformation subit par cet anion dans la maille cristalline, par rapport à sa géométrie idéale à l'état isolé n'est que très légère.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par divers auteurs pour d'autres orthovanadates. D'une part, dans la phase zircon des vanadates de Terres Rares de type  $\text{AVO}_4$  [42], la distance Vanadium - Oxygène varie de 1,7046 Å pour  $\text{ScVO}_4$  à 1,720 Å pour  $\text{PrVO}_4$ . Le nombre de coordination de la Terre Rare est 8 et les distances A - O sont comprises entre 2,5258 Å pour  $\text{CeVO}_4$  et 2,187 Å pour  $\text{ScVO}_4$ . D'autre part dans la forme scheelite de  $\text{BiVO}_4$  résultant soit d'une élévation de température, soit par augmentation de pression; la longueur de la liaison Vanadium Oxygène vaut 1,72 Å. Que ce soit A.W. Sleight *et al* [21] ou W.I.F. David *et al* [43] ou encore J.W.E. Mariathasan *et al* [20], ces auteurs interprètent la transition ferroélastique - paraélastique (fergusonite - scheelite) de  $\text{BiVO}_4$  comme étant due à la déformation du polyèdre de coordination autour du cation  $\text{Bi}^{3+}$ , et le rôle joué par les anions tétraédriques  $\text{VO}_4^{3-}$  est mineur.

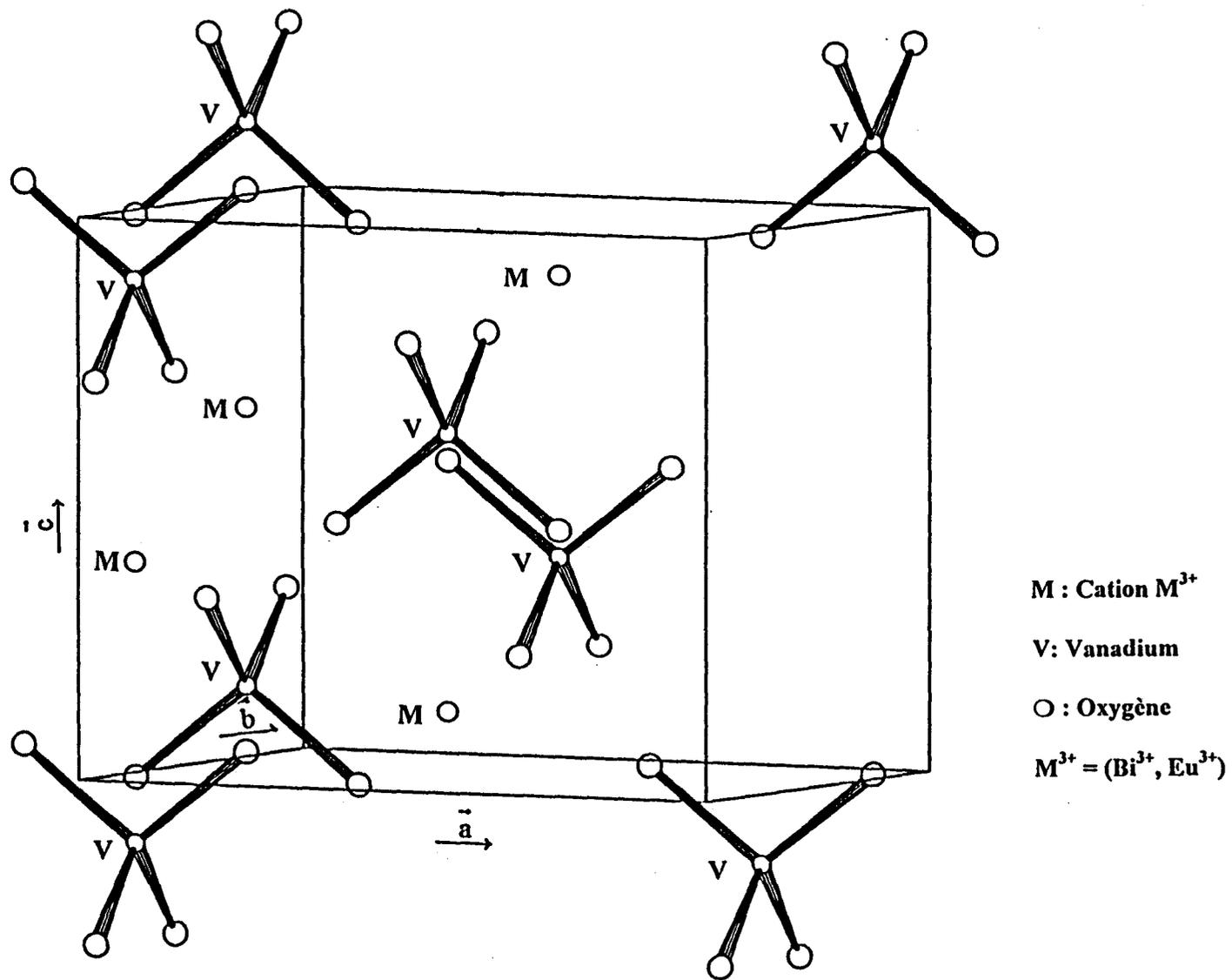


Fig.21 : Structure de  $\text{Bi}_{0.72}\text{Eu}_{0.28}\text{VO}_4$ .

Dans les deux cas, l'ion Bismuth est entouré par huit atomes d'Oxygène dont les distances Bi...O sont selon David : 2,3431; 2,3789; 2,5020 et 2,6404 Å pour la phase monoclinique (forme basse température) et de 2,448 et 2,497 Å pour la forme quadratique (forme haute température). Dans notre composé, le polyèdre de coordination autour du cation est formé également de huit atomes d'Oxygène à des distances M...O de 2,406 et 2,499 Å, comme le décrit la figure 22a . A ce polyèdre de coordination participent six tétraèdres  $\text{VO}_4^{3-}$  distincts; pour les quatre distances cation - Oxygène les plus longues, deux atomes d'Oxygène d'un même tétraèdre y contribuent. Nous remarquons également sur la figure 22b que l'enchaînement des polyèdres entre eux se fait soit par la mise en commun de deux atomes d'Oxygène en formant avec les deux cations impliqués un parallélogramme, soit par l'intermédiaire d'un tétraèdre  $\text{VO}_4^{3-}$ , l'ensemble décrivant une cage. Nos résultats rassemblés au tableau 11 sont en excellent accord avec ceux obtenus par les précédents auteurs, soit sur la phase zircon des vanadates de Terres Rares, soit sur la phase quadratique de  $\text{BiVO}_4$ .

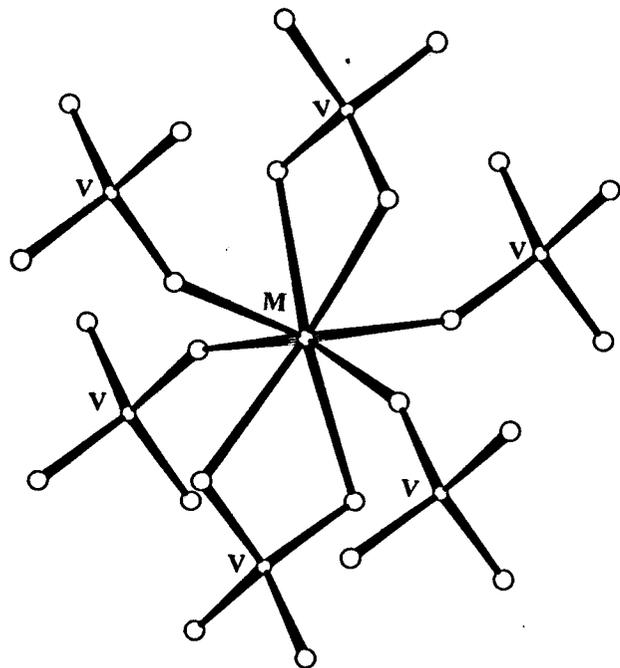


Fig.22a : Environnement du cation  $M^{3+}$ .

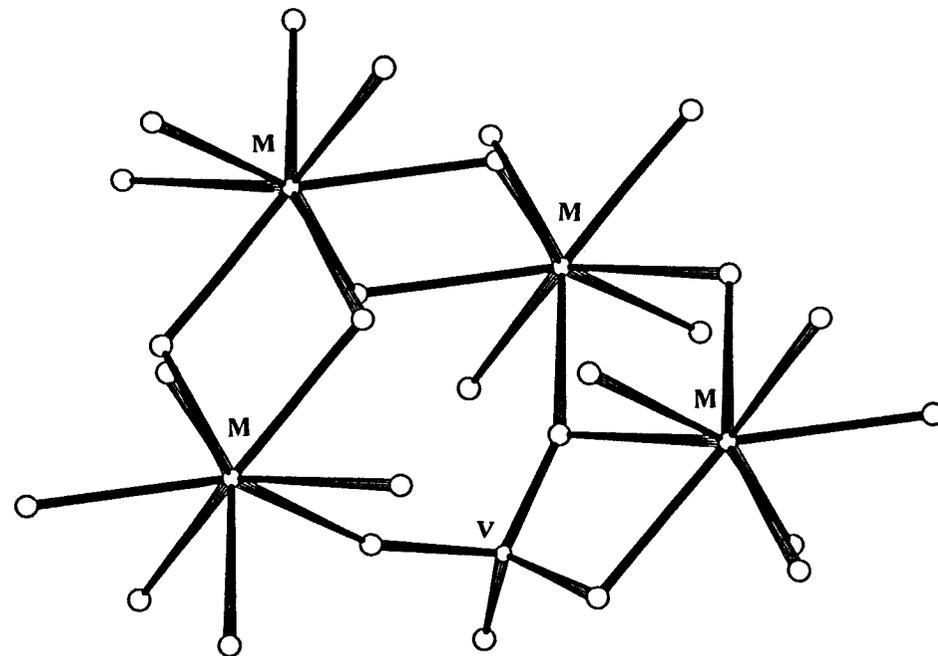


Fig.22b : Environnement du Vanadium.

**M** : cation  $M^{3+}$

**V** : Vanadium

**O** : Oxygène

$M^{3+} = (Bi^{3+}, Eu^{3+})$

Nature des interactions	Nombre	Valeur des distances en Å	Valeur des angles en degrés
Tétraèdre VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>			
V - O	4	1,687 (5)	
O ... O	2	2,591 (10)	
O ... O	4	2,832 (9)	
O - V - O	2		100,37 (0,40)
O - V - O	4		114,21 (0,48)
Polyèdre MO <sub>8</sub>			
M...O	4	2,405 (5)	
M...O	4	2,499 (5)	
O...O	2	2,591 (10)	
O...O	4	2,865 (10)	
O...O	8	3,126 (2)	
O...O	4	3,482 (8)	
O...O	4	4,513 (6)	
O...O	4	4,650 (9)	
O...O	2	4,692 (10)	
O...M...O	2		62,44 (17)
O...M...O	4		71,48 (31)
O...M...O	8		79,17(28)
O...M...O	4		92,77(32)
O...M...O	4		133,92 (64)
O...M...O	4		137,00(45)
O...M...O	2		154,60 (1,35)

**Tableau 11 : distances interatomiques et angles pour Bi<sub>0,72</sub>Eu<sub>0,28</sub>VO<sub>4</sub> .**

## CONCLUSION DES DEUX PREMIERS CHAPITRES

→ Un affinement par la méthode de Rietveld associé à la spectrométrie optique permet de choisir  $I4_1/amd$  comme groupe d'espace de la solution solide de symétrie quadratique identifiée dans le diagramme  $EuVO_4 - BiVO_4$  [44-45].

→ Après optimisation des conditions de synthèse, l'étude par diffraction de rayons X des phases du système  $Bi_xEu_{1-x}V_{1-y}As_yO_4$  dans le domaine étudié ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 0,5$ ), permet de proposer le diagramme représenté par la figure 23 [46]

Ce diagramme est établi à partir d'échantillons trempés de la température de synthèse à la température ambiante, et ayant subi leur dernier traitement thermique à la température de  $750^\circ C$ .

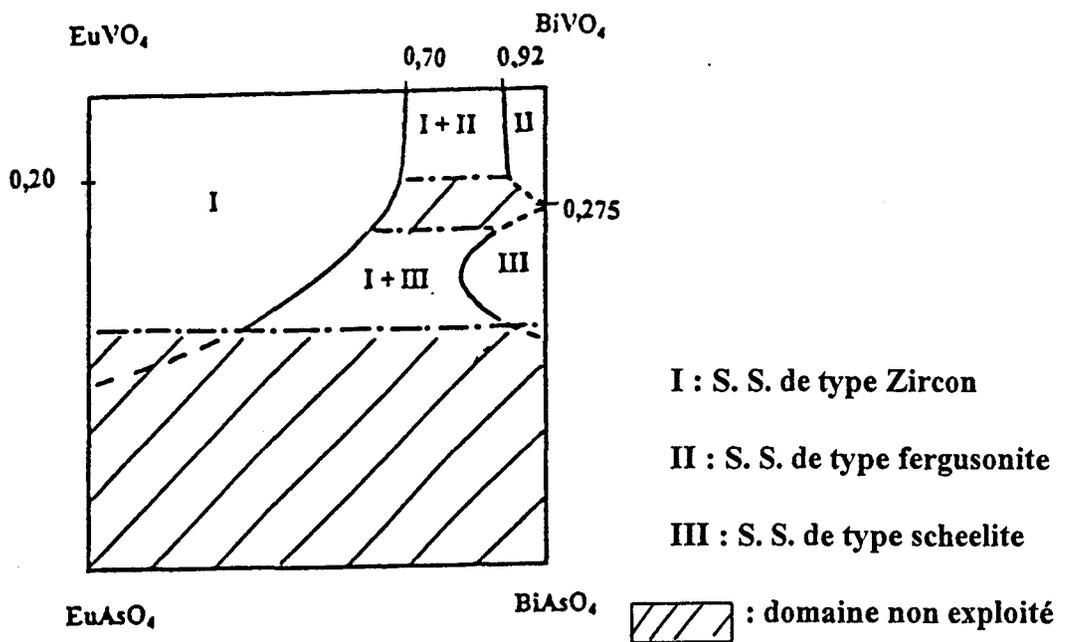


Fig.23 : Diagramme de phase de  $Bi_xEu_{1-x}V_{1-y}As_yO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$  et  $0 \leq y \leq 0,5$ ).

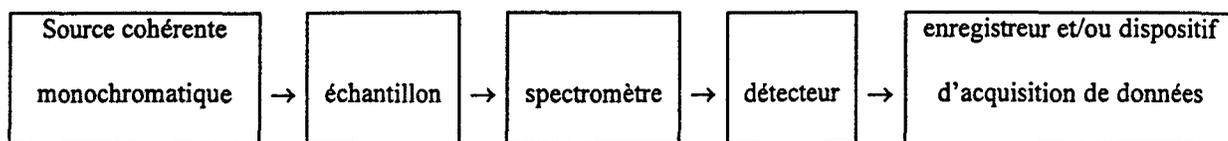
→ La substitution du Vanadium par l'Arsecenic permet de stabiliser à température ambiante la forme scheelite de  $BiVO_4$  [47].

## **CHAPITRE III**

### **ETUDE PAR SPECTROMETRIE**

### **DE DIFFUSION RAMAN**

La spectrométrie Raman est une méthode d'analyse non destructive dont le schéma de principe [48] d'une installation est le suivant :



La diffusion Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne l'émission de la lumière par un édifice moléculaire sous l'effet d'une excitation laser. Les niveaux énergétiques concernés sont les niveaux vibrationnels. Le spectre obtenu est constitué de trois parties :

- la diffusion Rayleigh sans changement de longueur d'onde (I),
- la diffusion Raman Stokes : Le niveau vibrationnel final d'énergie  $h\nu_i$  est plus élevé que le niveau initial. La lumière diffusée correspond à la transition de ce niveau vibrationnel excité au niveau fondamental, l'énergie mise en jeu est  $h(\nu_0 - \nu_i)$  (II),
- la diffusion Raman anti Stokes : Le niveau vibrationnel final d'énergie  $h\nu_i$  est plus bas que le niveau initial excité. La lumière diffusée relative à cette transition a une énergie  $(\nu_0 + \nu_i)$  (III).

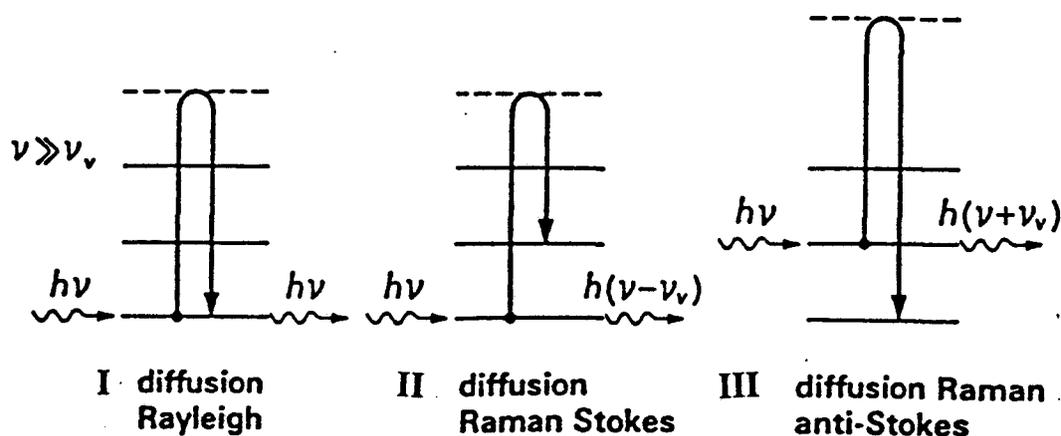


Fig.24 : Niveaux énergétiques vibrationnels et transitions spectrales.

Le spectre obtenu est symétrique en fréquences par rapport au zéro correspondant à la diffusion Rayleigh (diffusion sans changement de longueur d'onde). Le côté anti Stokes qui est caractérisé par des valeurs négatives de nombre d'onde, voit les intensités de raies diminuer au fur et à mesure que nous nous éloignons du zéro, selon la loi de Boltzman, car les électrons excités se situent sur les niveaux vibrationnels d'énergie plus élevés donc moins peuplés. Pour cette raison, nous enregistrons préférentiellement le coté Stokes plus intense puisque participent les électrons localisés sur le niveau fondamental.

## **I : DENOMBREMENT DES MODES NORMAUX DE VIBRATION**

Dans un cristal nous distinguons les modes internes dus aux ions polyatomiques, les modes externes de réseau caractérisant les mouvements de libration des édifices polyatomiques, et les déplacements translationnels des anions et cations poly et mono atomiques. Si X représente le nombre de groupements polyatomiques à p atomes chacun et Y le nombre d'ions monoatomiques, le nombre total des modes normaux est  $3(Xp + Y)$  et se répartissent de la façon suivante :

- $3(X + Y) - 3$  correspond au nombre de modes externes de translation,
- $3X$  à celui des modes externes de libration,
- et  $X(3p - 6)$  aux modes internes.

Dans notre cas, le cristal est constitué des anions polyatomiques  $\text{VO}_4^{3-}$  ou  $\text{AsO}_4^{3-}$  et des cations  $\text{Bi}^{3+}$  et/ou  $\text{Eu}^{3+}$ .

### **dénombrement des modes normaux de vibration de l'ion à l'état isolé**

Le nombre de représentations irréductibles de mêmes symétries, ou modes normaux de vibration est donné par la relation :

$$n(\gamma) = \frac{1}{g} \sum_i g_i \chi_{\text{vib}} \chi_i^*$$

avec :  $g$  : ordre du groupe,

$g_i$  : nombre d'éléments de la  $i^{\text{ème}}$  classe,

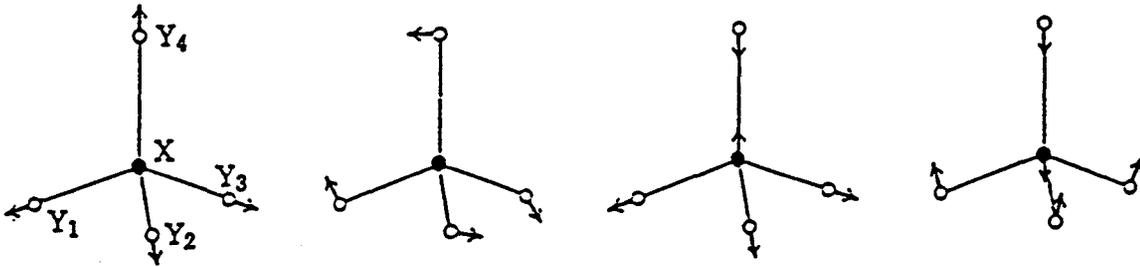
$\chi_i^*$  : caractère conjugué de la  $i^{\text{ème}}$  classe,

$\chi_{\text{vib}} = (N_r - 2) (2 \cos\theta + 1)$  pour les opérations propres,

$\chi_{\text{vib}} = N_r (2 \cos\theta - 1)$  pour les opérations impropres,

$N_r$  est le nombre d'atomes inchangés par l'opération de symétrie et  $\theta$  la valeur de l'angle de rotation impliqué.

Le dénombrement des modes normaux de vibration des ions tétraédriques  $\text{VO}_4^{3-}$  et  $\text{AsO}_4^{3-}$  à l'état isolé conduit à  $\Gamma_v = A_1 + E + 2F_2$ . Toutes ces espèces sont actives en diffusion Raman et caractérisent les mouvements suivants :



$\nu_1 (A_1)$

$\nu_s (V-O)$

$\nu_s (As-O)$

$\nu_2 (E)$

$\delta_s (O-V-O)$

$\delta_s (O-As-O)$

$\nu_3 (F_2)$

$\nu_{as} (V-O)$

$\nu_{as} (As-O)$

$\nu_4 (F_2)$

$\delta_{as} (O-V-O)$

$\delta_{as} (O-As-O)$

Les valeurs de fréquences relevées dans la littérature sont rassemblées dans le tableau ci dessous :

	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (E)$	$\nu_3 (F_2)$	$\nu_4 (F_2)$
$VO_4^{3-}$ [49]	$826 \text{ cm}^{-1}$	$300 \text{ cm}^{-1}$	$804 \text{ cm}^{-1}$	$300 \text{ cm}^{-1}$
$AsO_4^{3-}$ [49]	$837 \text{ cm}^{-1}$	$349 \text{ cm}^{-1}$	$878 \text{ cm}^{-1}$	$463 \text{ cm}^{-1}$
$AsO_4^{3-}$ [50]	$810 \text{ cm}^{-1}$	$342 \text{ cm}^{-1}$	$810 \text{ cm}^{-1}$	$398 \text{ cm}^{-1}$

Le dénombrement des modes normaux de vibration dans un cristal s'effectue soit en utilisant la méthode de Bhagavantam et Venkatarayudu [51], soit celle préconisée par Halford [52].

Pour la première : les propriétés de symétrie du cristal sont déterminés en étudiant l'effet de chaque opération de symétrie du groupe facteur sur chaque type d'atome de la maille.

Et la seconde consiste à considérer la symétrie de l'atome central des divers groupements . On établit par la suite la corrélation entre les groupes : moléculaire, de site et facteur.

Nous avons préféré utiliser la seconde qui a l'avantage de prédire le nombre de composantes de chacune des différentes bandes de vibration des édifices isolés. Les tableaux [12, 13 et 14] donnent les différentes corrélations à envisager pour chaque type de structure que nous sommes amenés à rencontrer au cours de ce travail.

Groupe moléculaire $T_d$		Groupe de site $D_{2d}$	Groupe facteur $D_{4h}^{19}$	
$\nu_1$	$A_1$	$A_1$	$A_{1g}$	$x^2 + y^2, z^2$
	$A_2$	$A_2$	$A_{2g}$	$x^2 - y^2$
$\nu_2$	$E$	$B_1$	$B_{1g}$	$xy$
	$F_1$	$B_2$	$B_{2g}$	$(xz, yz)$
$\nu_3, \nu_4$	$F_2$	$E$	$E_g$	$z$
			$A_{1u}$	
			$A_{2u}$	
			$B_{1u}$	
			$B_{2u}$	
			$E_u$	$(x, y)$

Tableau 12 : tableau de corrélations pour la structure zircon.

Groupe moléculaire $T_d$		Groupe de site $C_2$	Groupe facteur $C_{2h}^6$	
$\nu_1$	$A_1$	$A$	$A_g$	$x^2, y^2, z^2, xy$
	$A_2$		$B_g$	$xy, yz$
$\nu_2$	$E$	$B$	$A_u$	$z$
	$F_1$		$B_u$	$(x, y)$
$\nu_3, \nu_4$	$F_2$			

Tableau 13 : tableau de corrélation pour la structure fergusonite.

Groupe moléculaire $T_d$	Groupe de site $S_4$	Groupe facteur $C_{4h}^6$
$\nu_1$ A <sub>1</sub>	A	A <sub>g</sub> $x^2 + y^2, z^2$
A <sub>2</sub>	A	B <sub>g</sub> $x^2 - y^2, xy$
$\nu_2$ E	B	E <sub>g</sub> $xy, yz$
F <sub>1</sub>	B	A <sub>u</sub> $z$
	B	B <sub>u</sub>
	E	E <sub>u</sub> $(x,y)$
$\nu_3, \nu_4$ F <sub>2</sub>	E	

Tableau 14 : tableau de corrélations pour une structure de type scheelite.

## II CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les spectres de diffusion Raman sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre monocanal à balayage informatisé DILOR RT30, comprenant trois étages dispersifs de 800mm de focale en montage additif. Cette configuration conduit à un bon taux de réjection de la lumière parasite au voisinage de la raie excitatrice, ce qui autorise l'enregistrement de modes de très basses fréquences; deux lasers continus à Argon et Krypton ionisés Spectra Physics modèles 2025 l'équipent. La détection est constituée d'un photomultiplicateur Hamamatsu R943 02 refroidi par effet Peltier [53] et de photocathode en GaAs; sa courbe de réponse est maximale du proche UV au proche IR. Le

spectre Raman peut être obtenu simultanément sur un enregistreur X(t) et un dispositif d'acquisition et de traitements ultérieurs de données.

Nos conditions opératoires sont les suivantes :

- utilisation de la radiation excitatrice 647,1 nm du laser  $Kr^+$ , avec une faible puissance de l'ordre de 25 mW à l'échantillon,
- largeur de fentes du spectromètre 150  $\mu\text{m}$  (résolution  $< 1 \text{ cm}^{-1}$ ),
- temps d'intégration 0,2 s,
- vitesse de balayage 32  $\text{cm}^{-1}/\text{mn}$
- domaine spectral exploité 6 à 1500  $\text{cm}^{-1}$
- au niveau de la platine l'échantillon stable à l'air, placé en petit amas sur la tête plate subit directement l'irradiation laser.

Ce domaine de fréquences met en évidence les modes internes de vibrations de l'anion  $\text{VO}_4^{3-}$ , les modes externes de réseaux généralement situés en dessous de 500  $\text{cm}^{-1}$  et des bandes supplémentaires correspondant aux transitions entre les niveaux électroniques de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  :  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  pour la région de très basses fréquences et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  pour la gamme 1100 - 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

### III. ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN

#### 1. Les orthovanadates et orthoarséniates de bismuth et d'euporium

Le tableau 15 rassemble le dénombrement des modes de vibrations par utilisation de la méthode de Halford pour chaque composé défini du diagramme quaternaire. La figure 25 représente leurs spectres de diffusion Raman dont les valeurs de fréquences de vibration sont réunies au tableau 16. Une bonne convergence entre nos résultats et ceux de la littérature peut être constatée.

La même observation peut-être faite lors de la comparaison des fréquences de vibration de l'arséniate d'Europium avec celles d'autres arséniates de lanthanides tels que  $\text{TbAsO}_4$  [54],  $\text{YAsO}_4$  [55],  $\text{SmAsO}_4$  [56] ou encore  $\text{DyAsO}_4$  [57], cristallisant dans le même groupe spatial.

L'orthovanadate et l'orthoarséniate de bismuth sont décrits dans des mailles monocliniques de groupes spatiaux différents  $I2/b$  pour le premier [21] et  $P2_1/n$  pour le second [22], avec selon ces travaux des propriétés ferroélastiques. Un mode de très basse fréquence caractéristique de cette propriété appelé "mode mou" (soft mode) est attendu sur le spectre de diffusion Raman [58-60], et nous le relevons à  $48 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{BiVO}_4$  de couleur jaune orangé et à  $46 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{BiAsO}_4$  qui lui est blanc. Leurs allures spectrales sont très différentes :  $\text{BiVO}_4$  présente un spectre de bandes larges et peu résolues, tandis que  $\text{BiAsO}_4$  est caractérisé par des raies fines mieux définies avec une plus grande distribution de valeurs de fréquences.

Les orthovanadate et orthoarséniate d'Europium présentent tous deux des spectres de raies fines bien résolues.

L'identification spectroscopique de  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiAsO}_4$ ,  $\text{EuVO}_4$  et  $\text{EuAsO}_4$  est nécessaire afin de pouvoir détecter leur présence ou celle de leur solution solide dérivée dans les domaines polyphasés.

	EuVO <sub>4</sub>		BiVO <sub>4</sub>		EuAsO <sub>4</sub>		BiAsO <sub>4</sub>	
	biblio. [61]	ce travail	biblio. [61]	ce travail	biblio. [62]	ce travail	biblio. [63]	ce travail
modes internes								
v <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )	877(A <sub>1g</sub> )	877(A <sub>1g</sub> )	824(A <sub>g</sub> )	824(A <sub>g</sub> )	885(A <sub>1g</sub> )	879(A <sub>1g</sub> )	841	840
v <sub>2</sub> (E)	376(A <sub>1g</sub> ) 240(B <sub>2g</sub> )	378(A <sub>1g</sub> ) 240(B <sub>2g</sub> )	366(A <sub>g</sub> ) 210(B <sub>g</sub> )	365(A <sub>g</sub> ) 211(B <sub>g</sub> )	390(A <sub>1g</sub> )	399(A <sub>1g</sub> )	346 333	345 332
v <sub>3</sub> (F <sub>2</sub> )	819(B <sub>1g</sub> ) 785(E <sub>g</sub> )	818(B <sub>1g</sub> ) 786(E <sub>g</sub> )	784(A <sub>g</sub> ) 708(B <sub>g</sub> ) 645(B <sub>g</sub> )	713(B <sub>g</sub> ) 644(B <sub>g</sub> )	865(E <sub>g</sub> ) 830(B <sub>1g</sub> )	857(E <sub>g</sub> ) 824(B <sub>1g</sub> )	795 768	828 794 766
v <sub>4</sub> (F <sub>2</sub> )	478(B <sub>1g</sub> )	478(B <sub>1g</sub> )	459(B <sub>g</sub> ) 397(B <sub>g</sub> ) 329(A <sub>g</sub> )	329(A <sub>g</sub> )	490(B <sub>1g</sub> ) 427(E <sub>g</sub> )	490(B <sub>1g</sub> ) 428(E <sub>g</sub> )	425 413 386	446 412 385
modes de réseau	260 153 123	261,5 154 123	210 138 125 49	139 125 88 49	244 235 160 130	294 236 158 130	276 221	274 245 222 180 172 154 132 123 90 87 76 69 46

Tableau 16 : Valeur des fréquences de vibration (en cm<sup>-1</sup>) des orthovanadates et orthoarséniates de Bismuth et d'Europium

## 2. Les orthovanadates $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$

Sur la base de la solution solide de type scheelite, J. GHAMRI propose une attribution des différentes bandes de vibration observées sur les spectres des composés  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ . L'utilisation conjointe de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie de luminescence a montré au chapitre II, une meilleure concordance des résultats en considérant une structure quadratique de forme zircon pour laquelle le cation mixte  $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  occupe à 50% les sites 8c de symétrie  $C_{2v}$ . En considérant ces hypothèses structurales, nous proposons une attribution des bandes de vibration (tableau 17) pour le composé  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ , dont la composition est proche de la limite de la solution solide.

La figure 26 décrit les spectres de diffusion Raman de différentes compositions appartenant au domaine retenu ( $0,35 \leq x \leq 0,90$ ) et met en évidence :

→ pour les modes internes de l'ion  $\text{VO}_4^{3-}$

- un glissement monotone de la valeur de fréquence de la bande d'élongation symétrique  $\nu_s$  (V-O) de la phase quadratique de  $870 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Bi}_{0,35}\text{Eu}_{0,65}\text{VO}_4$  à  $856 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{VO}_4$ , ce qui caractérise effectivement l'évolution de la solution solide.

- l'apparition à partir de  $x = 0,76$  d'un faible massif relevé vers  $823 \text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons au mode d'élongation symétrique de l'anion  $\text{VO}_4^{3-}$  dans la phase monoclinique, son intensité relative augmentant avec des teneurs en Bismuth plus importantes.

- la décroissance de l'intensité relative des raies correspondantes aux composantes  $\nu_3$  et  $\nu_4(\text{F}_2)$  dans le domaine de fréquences  $350 - 450 \text{ cm}^{-1}$  jusqu'à leur extinction pour la composition  $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{VO}_4$ .

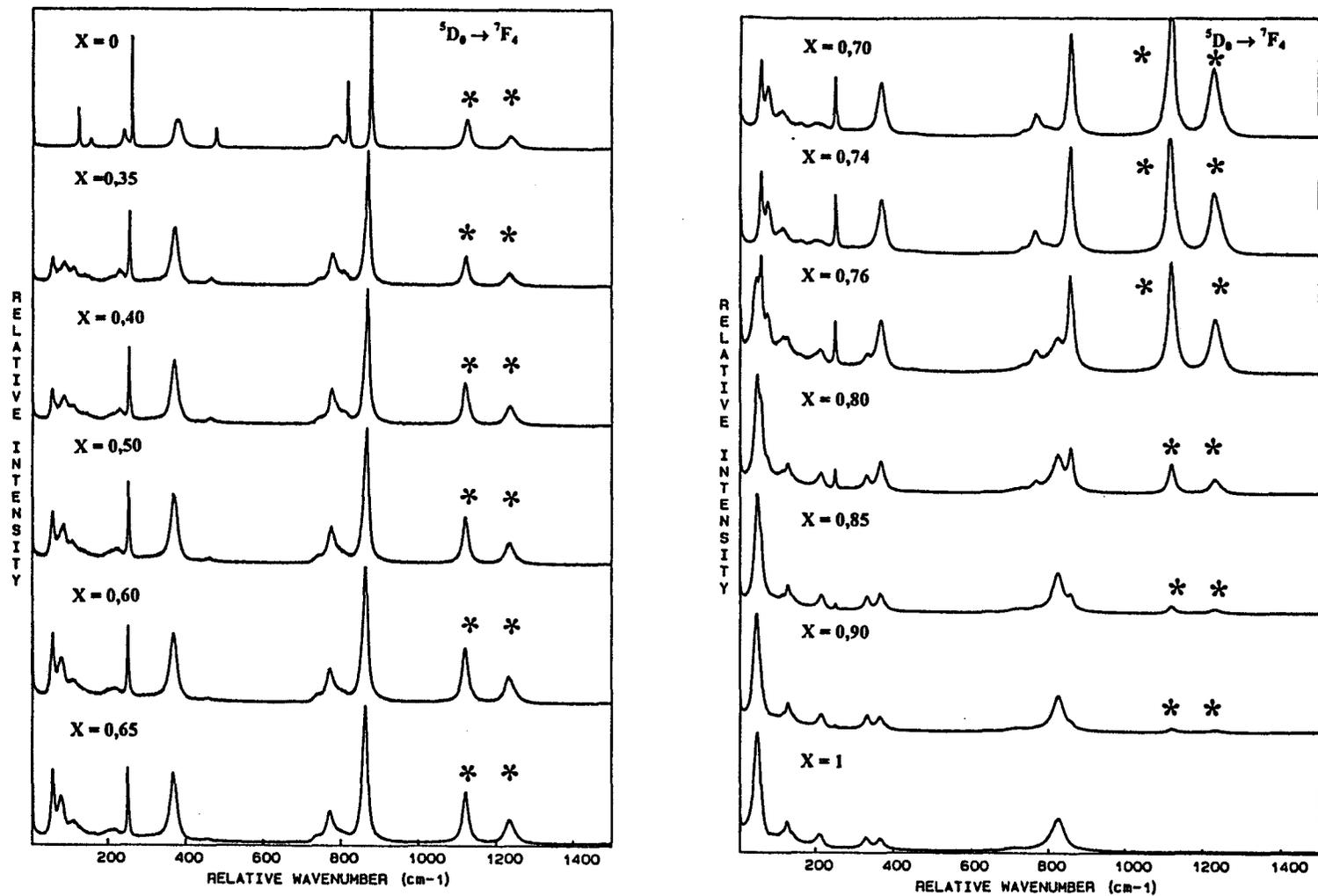


Fig.26 : Spectres de diffusion Raman à température ambiante de  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ ).

→ **Pour les modes externes de réseau**

- Un glissement vers les basses fréquences avec une diminution d'intensité de la raie située à  $260\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{EuVO}_4$ , elle est repérée à  $254\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Bi}_{0,35}\text{Eu}_{0,65}\text{VO}_4$  et à  $250\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ .

- L'évolution spectrale en fonction de  $x$  montre la croissance de deux raies relevées à  $56$  et  $85\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Bi}_{0,35}\text{Eu}_{0,65}\text{VO}_4$ , pouvant traduire le changement de site de l'Europium et du Bismuth par passage du site de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$  au site de symétrie  $C_{2v}$  du même groupe spatial  $I4_1/amd$  comme le suggère les résultats obtenus par spectrométrie de luminescence.

- La disparition des raies ou bandes caractéristiques de la phase quadratique suivie de l'apparition de nouvelles, relatives à la phase monoclinique à partir de  $x = 0,76$  et notamment du mode mou situé à  $47\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Bi}_{0,76}\text{Eu}_{0,24}\text{VO}_4$ .

	Groupe moléculaire $T_d$	Groupe de site $D_{2d}$	Groupe facteur $D_{4h}$	Valeur des fréquences en $cm^{-1}$
<b>modes internes</b>				
$\nu_1 [v_s(VO_4^{3-})]$	$A_1$	$A_1$	$A_{1g}$	859
$\nu_2 [\delta_s(VO_4^{3-})]$	$E$	$A_1$ $B_1$	$A_{1g}$ $B_{2g}$	368
$\nu_3 [v_{as}(VO_4^{3-})]$	$F_2$	$B_2$ $E$	$B_{1g}$ $E_g$	738 767
$\nu_4 [\delta_{as}(VO_4^{3-})]$	$F_2$	$B_2$ $E$	$B_{1g}$ $E_g$	448
<b>modes de réseau</b>				
		$3T(VO_4^{3-})$		
		$B_2 + E$	$B_{1g} + E_g$	250
		$3L(VO_4^{3-})$		208
		$A_2 + E$	$A_{2g} + E_g$	119
				76
		$3T(M^{3+})[en\ site\ C_{2v}]$		59
		$A_1 + B_1 + B_2$	$A_{1g} + B_{1g} + 2E_g$	

Tableau 17 : attribution du spectre de la composition  $Bi_{0,72}Eu_{0,28}VO_4$ .

### 3. Les arséniovanadates $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$

Pour chaque série de composés constituée d'arséniovanadates de Bismuth et d'Europium à teneur constante en Arsenic, nous mettons en évidence par spectrométrie de diffusion Raman trois domaines, le premier étant caractérisé par une solution solide de forme zircon, le deuxième par un mélange biphasé et le troisième soit par une solution solide de type fergusonite soit par une solution solide de type scheelite.

→ **solution solide de type zircon :**

Par comparaison avec les spectres de vibration de  $\text{EuAsO}_4$ ,  $\text{EuVO}_4$  et de  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$  (Figures 27a à 27e ) nous déduisons que la limite de la solution solide de type zircon varie de  $x = 0,70$  pour  $y = 0,10$  à  $x = 0,40$  pour  $y = 0,50$ .

L'évolution de la valeur de fréquence de la vibration d'élongation symétrique de  $\text{VO}_4^{3-}$  en fonction de  $x$ , taux de Bismuth pour les compositions où  $y = 0,10$  (Fig.28a) et  $y = 0,30$  (Fig.28b) est linéaire ce qui caractérise une solution solide.

La proximité des valeurs de fréquences des modes internes des ions  $\text{VO}_4^{3-}$  et  $\text{AsO}_4^{3-}$  (dans le domaine de fréquences  $700$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$  pour les vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique, et dans la région  $350 - 480 \text{ cm}^{-1}$  pour les déformations angulaires symétrique et antisymétrique), rend difficilement observables les bandes dues aux transitions de l'anion  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Cependant d'après les figures représentant l'évolution des spectres de diffusion Raman à taux de Bismuth et d'Europium constant pour quelques compositions, nous constatons en prenant  $\text{Bi}_{0,30}\text{Eu}_{0,70}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$  (Fig.29) comme exemple :

- Un glissement vers les basses fréquences et un élargissement de la raie située à  $870 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Bi}_{0,30}\text{Eu}_{0,70}\text{V}_{0,90}\text{As}_{0,10}\text{O}_4$ . L'élargissement traduit le recouvrement des bandes

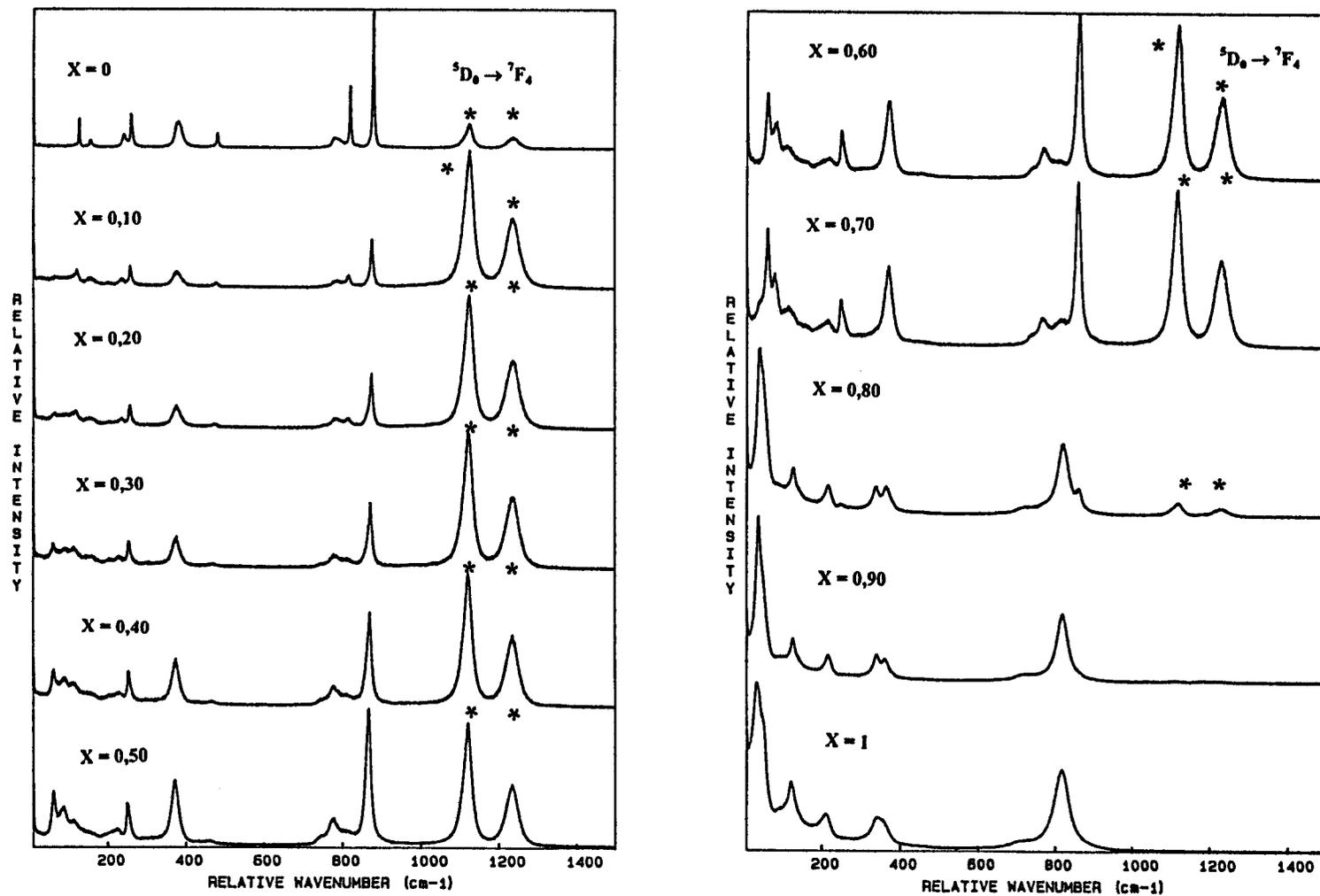


Fig.27a : Spectres de diffusion Raman à température ambiante de  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,90}\text{As}_{0,10}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ ).

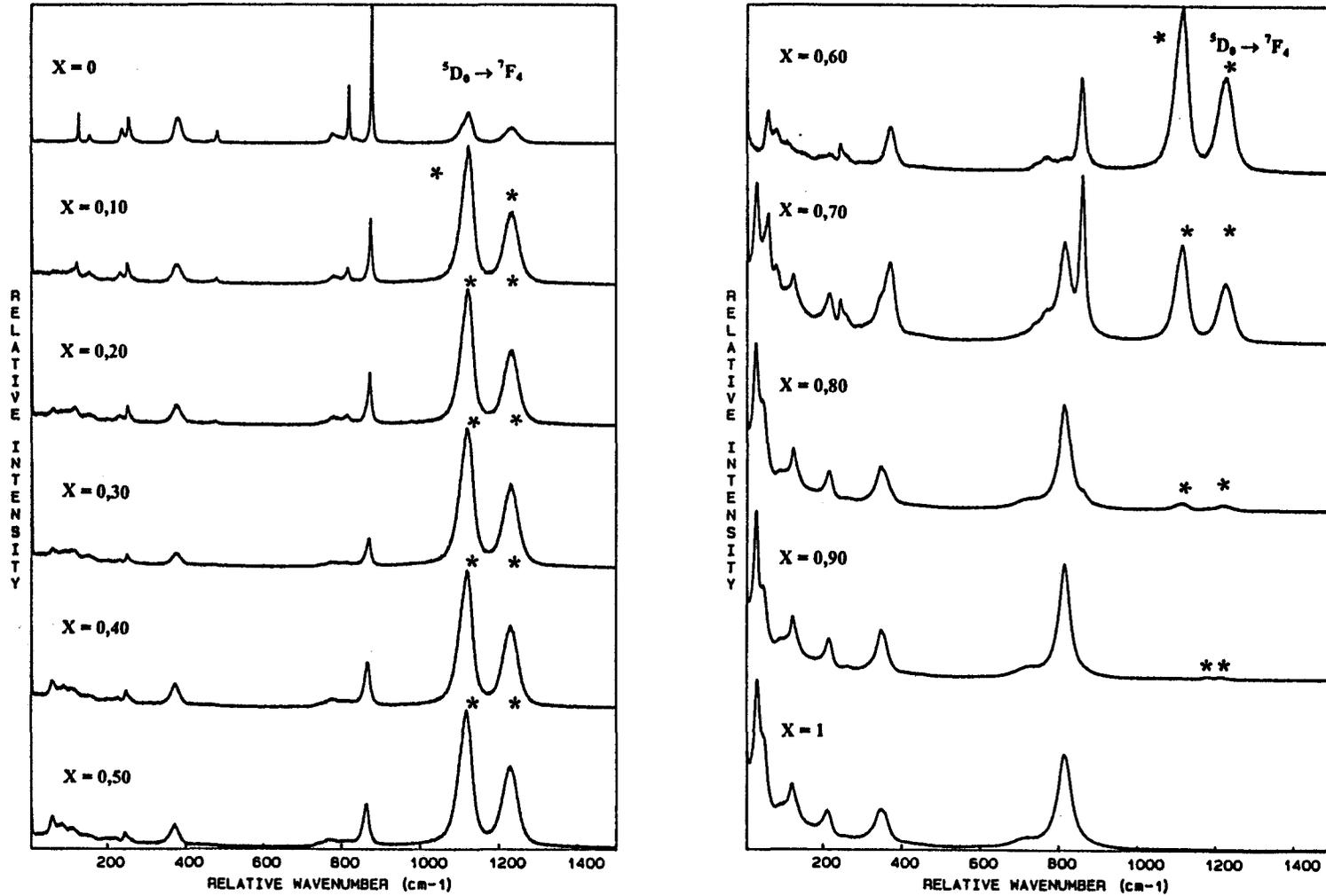


Fig.27b : Spectres de diffusion Raman à température ambiante de  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,80}\text{As}_{0,20}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ ).

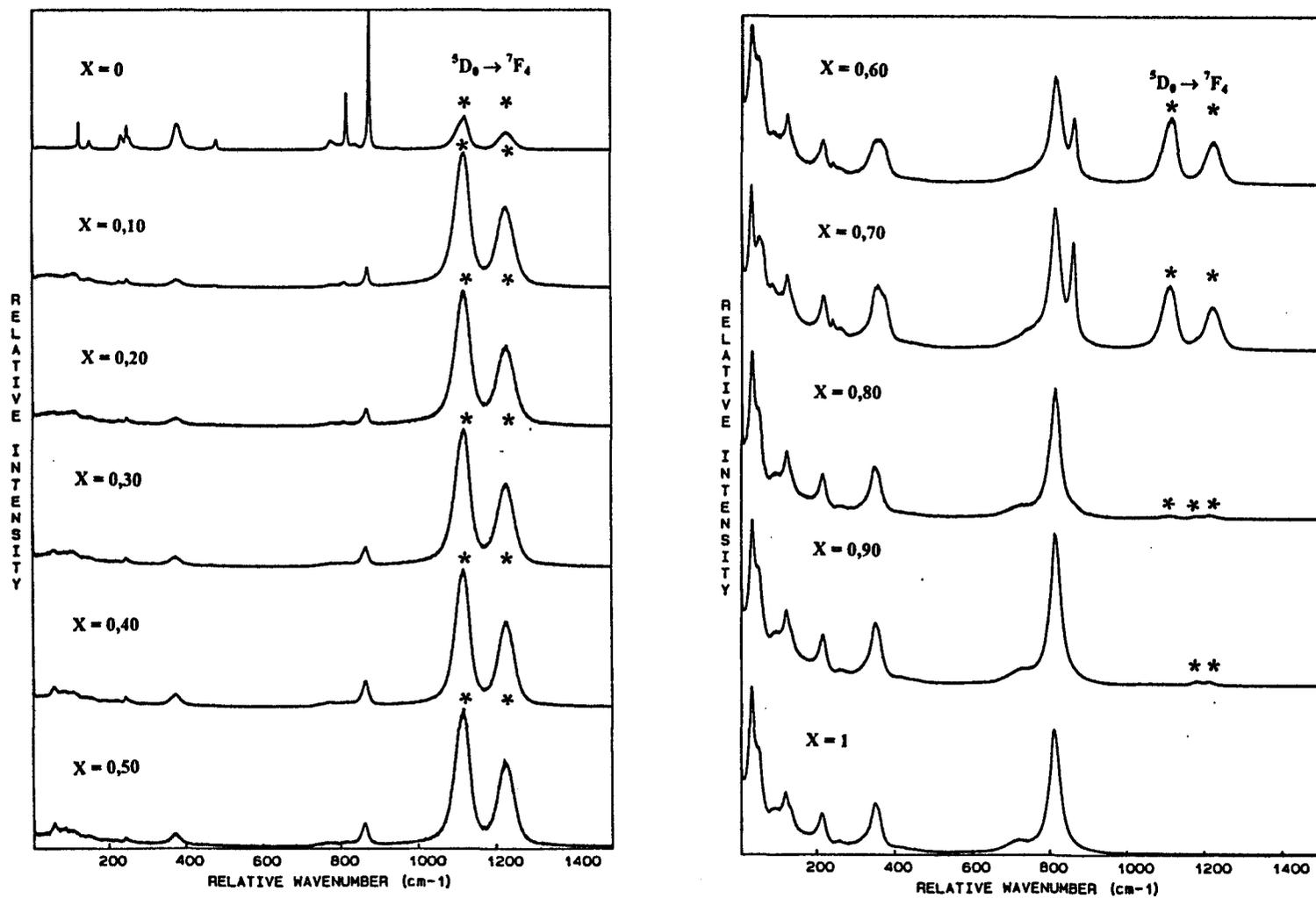


Fig.27c : Spectres de diffusion Raman à température ambiante de  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,70}\text{As}_{0,30}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ ).

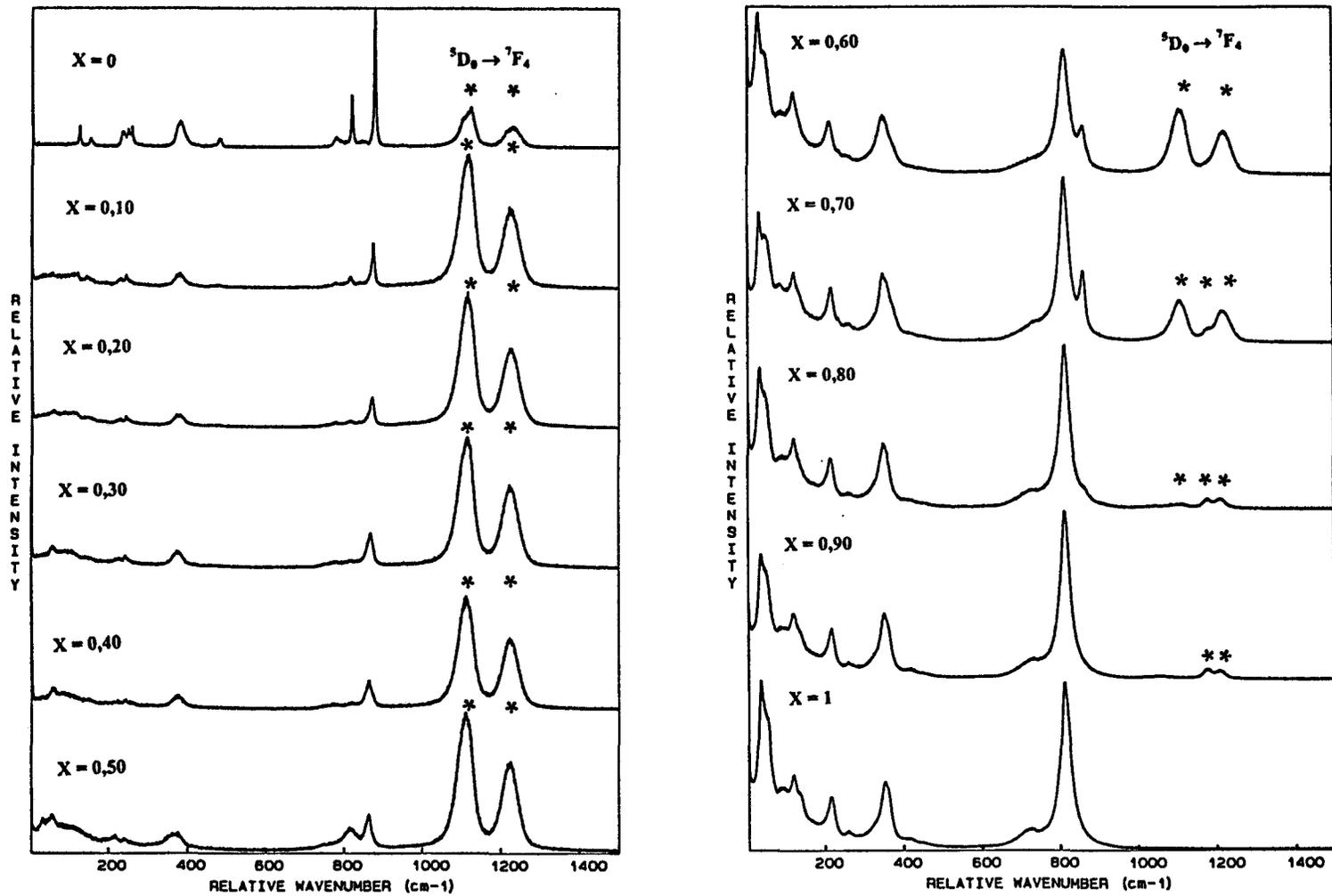


Fig.27d : Spectres de diffusion Raman à température ambiante de  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,60}\text{As}_{0,40}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ ).

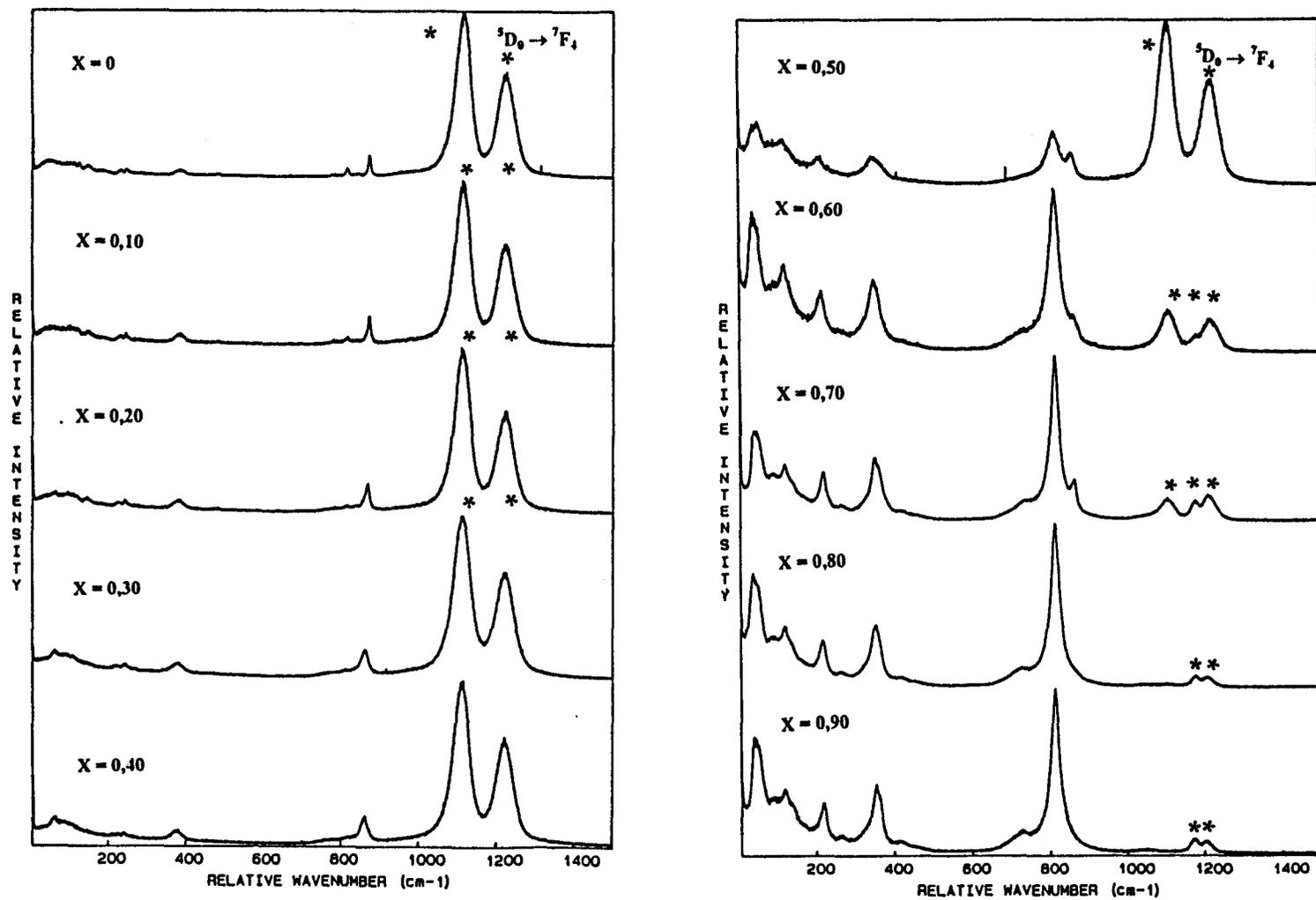


Fig.27e : Spectres de diffusion Raman à température ambiante de  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,50}\text{As}_{0,50}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ ).

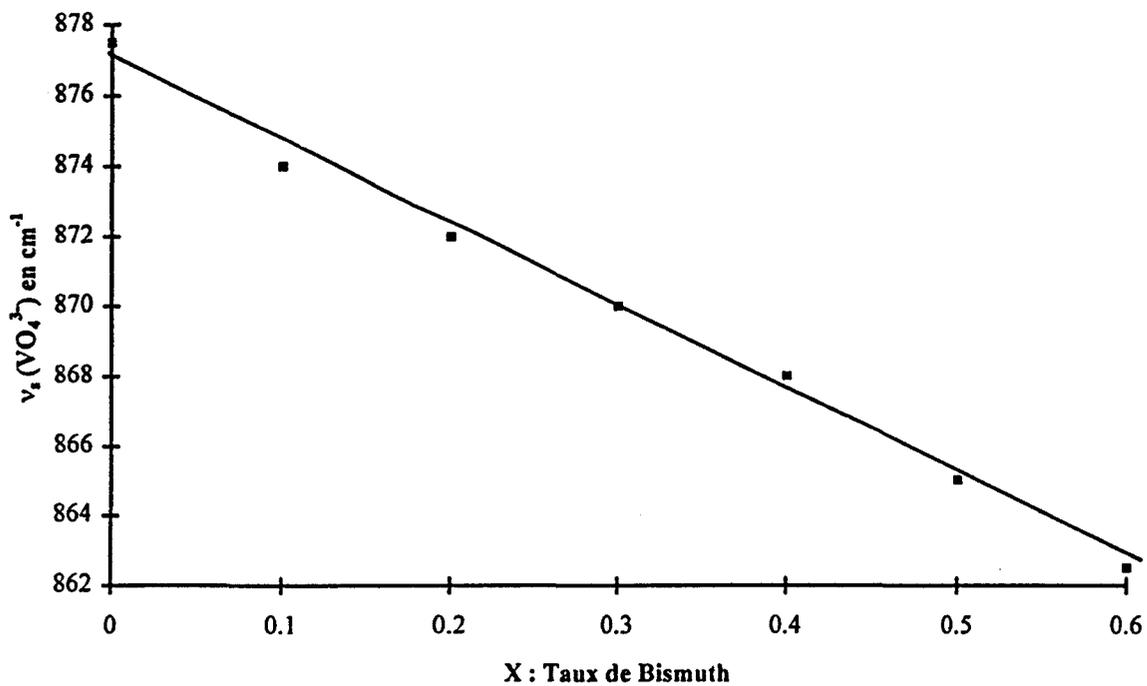


Fig.28a : Evolution de  $\nu_s(\text{VO}_4^{3-})$  en fonction du taux de Bismuth pour

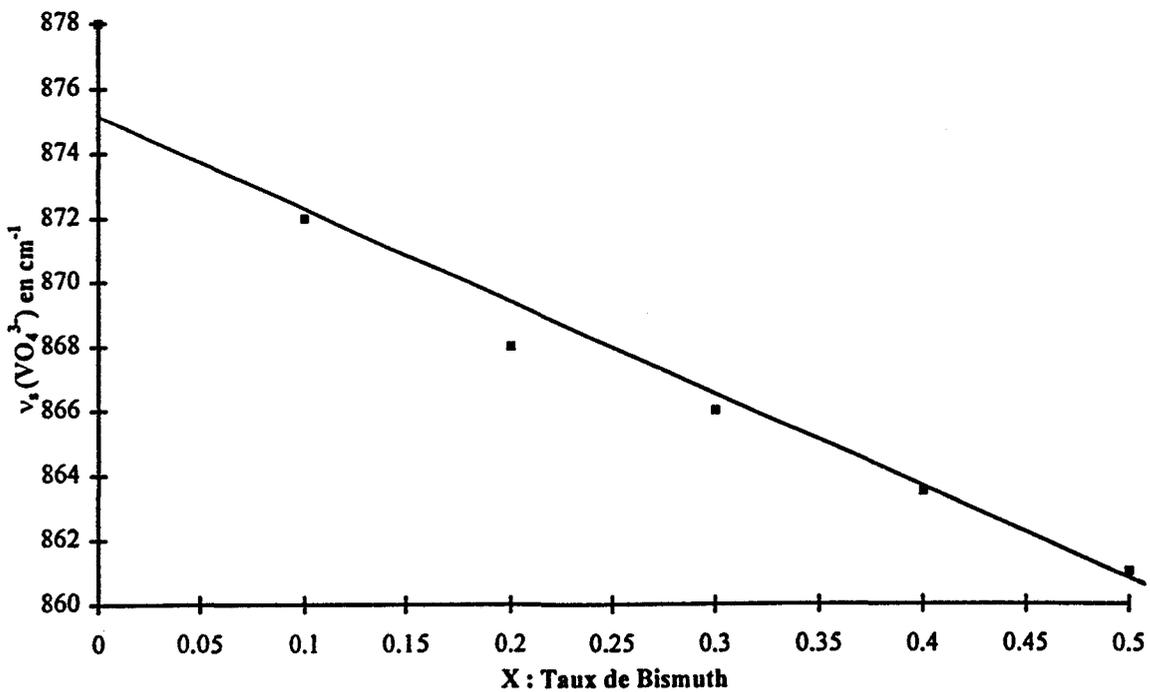
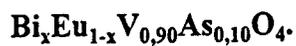
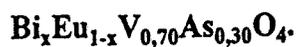


Fig.27b : Evolution de  $\nu_s(\text{VO}_4^{3-})$  en fonction du taux de Bismuth pour



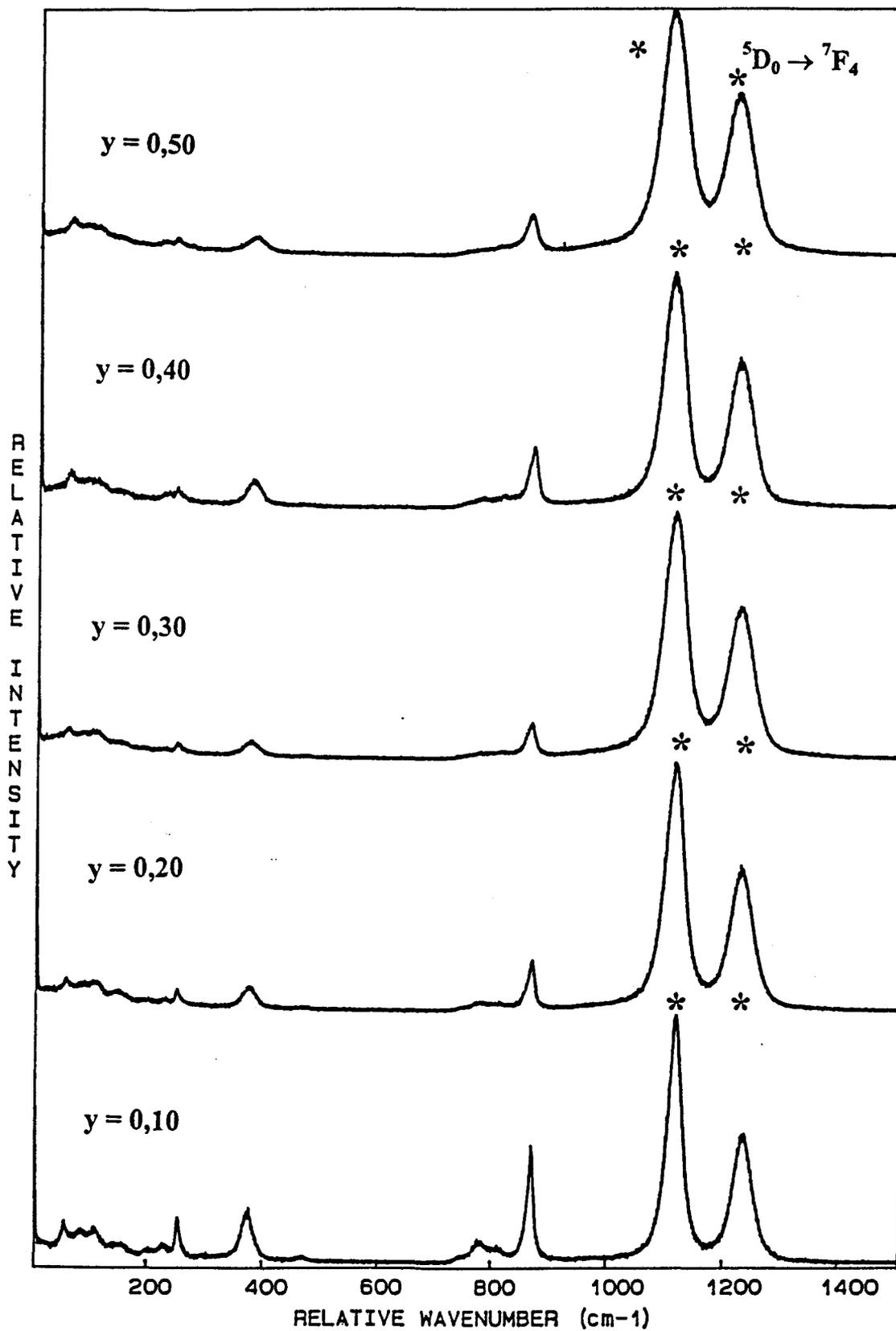


Fig.29 : Spectres de diffusion Raman à température ambiante de  $\text{Bi}_{0,30}\text{Eu}_{0,70}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$

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

correspondant aux vibrations d'élongation symétrique des liaisons Vanadium-Oxygène et Arsenic-Oxygène.

- Les mêmes remarques peuvent être faites pour les déformations angulaires  $\delta_s(0-V-O)$  et  $\delta_s(0-As-O)$ . Un épaulement, localisé à  $392\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Bi}_{0,30}\text{Eu}_{0,70}\text{V}_{0,50}\text{As}_{0,50}\text{O}_4$  apparaît lorsque le taux d'arsenic augmente, nous pouvons l'attribuer à  $\delta_s(O-As-O)$ .

→ **domaine biphasé :**

La figure 30 représente les spectres de  $\text{BiVO}_4$  à basse température (fergusonite) et à haute température (scheelite). Lors du passage de la phase fergusonite à la phase scheelite, nous constatons :

- **pour les modes internes de l'anion  $\text{VO}_4^{3-}$**

- un resserrement des deux composantes de la bande centrée à  $347\text{ cm}^{-1}$  qui sont relatives aux mouvements de déformations angulaires symétriques et antisymétrique. Le massif obtenu pour la phase haute température est alors situé à  $338\text{ cm}^{-1}$ .

- Un glissement et un élargissement de la bande relative à la composante  $\nu_2(E)$  qui passe de  $210\text{ cm}^{-1}$  à  $196\text{ cm}^{-1}$ .

- **pour les modes externes :**

- La disparition progressive du mode mou très intense dans la phase fergusonite, ce qui permet d'observer un mode de réseau localisé à  $34\text{ cm}^{-1}$  dans la forme scheelite.

- Un glissement vers les basses fréquences, accompagné d'un élargissement de la bande centrée à  $132\text{ cm}^{-1}$ .

La comparaison des spectres de  $\text{BiVO}_4$  avec ceux des figures 27a à 27e permet de conclure que la phase qui coexiste principalement avec la phase zircon est de structure fergusonite jusqu'à un taux d'Arsenic égal à 20% et est majoritairement de structure scheelite au delà. En

effet sur les spectres de vibration de  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,80}\text{As}_{0,20}\text{O}_4$  des raies à 815, 348, 123 et  $29\text{ cm}^{-1}$  apparaissent à partir de  $x = 0,70$ , elles son caractéristiques de la forme fergusonite de  $\text{BiVO}_4$ . Alors que pour  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,70}\text{As}_{0,30}\text{O}_4$  les nouvelles raies à 816 et  $87\text{ cm}^{-1}$  mettent en évidence la structure scheelite de  $\text{BiVO}_4$ . Au cours de la substitution progressive de l'Europium par le Bismuth ou du Vanadium par l'Arsenic, les raies relatives à la phase zircon disparaissent au profit de celles de la phase fergusonite pour des taux d'arsenic de 10% et 20%, et de la phase scheelite à partir de 30%.

L'évolution du rendement de luminescence au cours des différentes substitutions sera discutée au chapitre V.

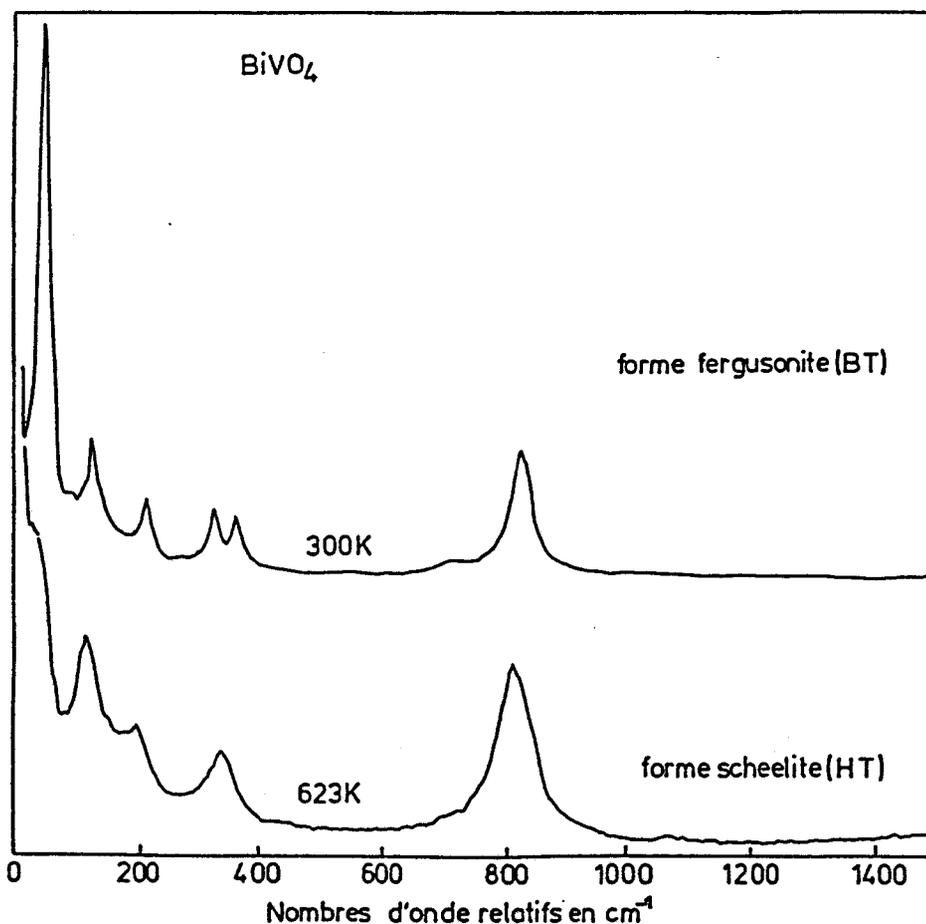


Fig.30 : Spectre de diffusion Raman des formes fergusonite et scheelite de  $\text{BiVO}_4$ .

#### 4. Etude de $\text{BiV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ en fonction de la température.

L'échantillon étudié est  $\text{BiV}_{0,70}\text{As}_{0,30}\text{O}_4$  qui possède une structure quadratique de type scheelite à température ambiante. La transition fergusonite - scheelite devant être située en dessous de celle - ci, l'étude a été réalisée lors d'un chauffage progressif de cet échantillon, de la température de l'azote liquide à la température ambiante.

La figure 32 représente l'évolution des spectres de diffusion Raman en fonction de la température et met en évidence une température de transition proche de  $-50^\circ\text{C}$ . Les modifications spectrales qui interviennent sont :

**- pour les modes internes :**

- un resserrement des deux composantes de la bande à  $350\text{ cm}^{-1}$  relatives aux modes de déformations angulaires de l'ion  $\text{VO}_4^{3-}$ .

**- pour les modes externes :**

- la disparition progressive du mode mou caractéristique de la phase fergusonite à  $46\text{ cm}^{-1}$  qui est substitué par un mode de réseau des ions polyatomiques ou monoatomiques.

- un glissement vers les basses fréquences de la bande centrée à  $134\text{ cm}^{-1}$  correspondant à des modes de réseau des ions polyatomiques ou monoatomiques. Ce glissement a été observé pour la transition fergusonite - scheelite de  $\text{BiVO}_4$ .

De façon similaire, les températures de transition de phase de  $\text{BiV}_{0,80}\text{As}_{0,20}\text{O}_4$  (Fig.31 de type fergusonite) et de  $\text{BiV}_{0,60}\text{As}_{0,40}\text{O}_4$  (Fig.33 de type scheelite à température ambiante) ont été estimés respectivement à  $75^\circ\text{C}$  et  $-90^\circ\text{C}$ . Le tableau 18 regroupe la température de la transition fergusonite-scheelite pour les différents composés étudiés

échantillons	Température déterminée par diffraction des rayons X	Température déterminée par spectrométrie Raman
y = 0		255 °C [19]
y = 0,10	170 °C	-
y = 0,20	110 °C	75 °C
y = 0,30	-	-50 °C
y = 0,40	-	-90 °C

**Tableau 18 : Température de la transition fergusonite-scheelite pour quelques échantillons  $\text{BiV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ .**

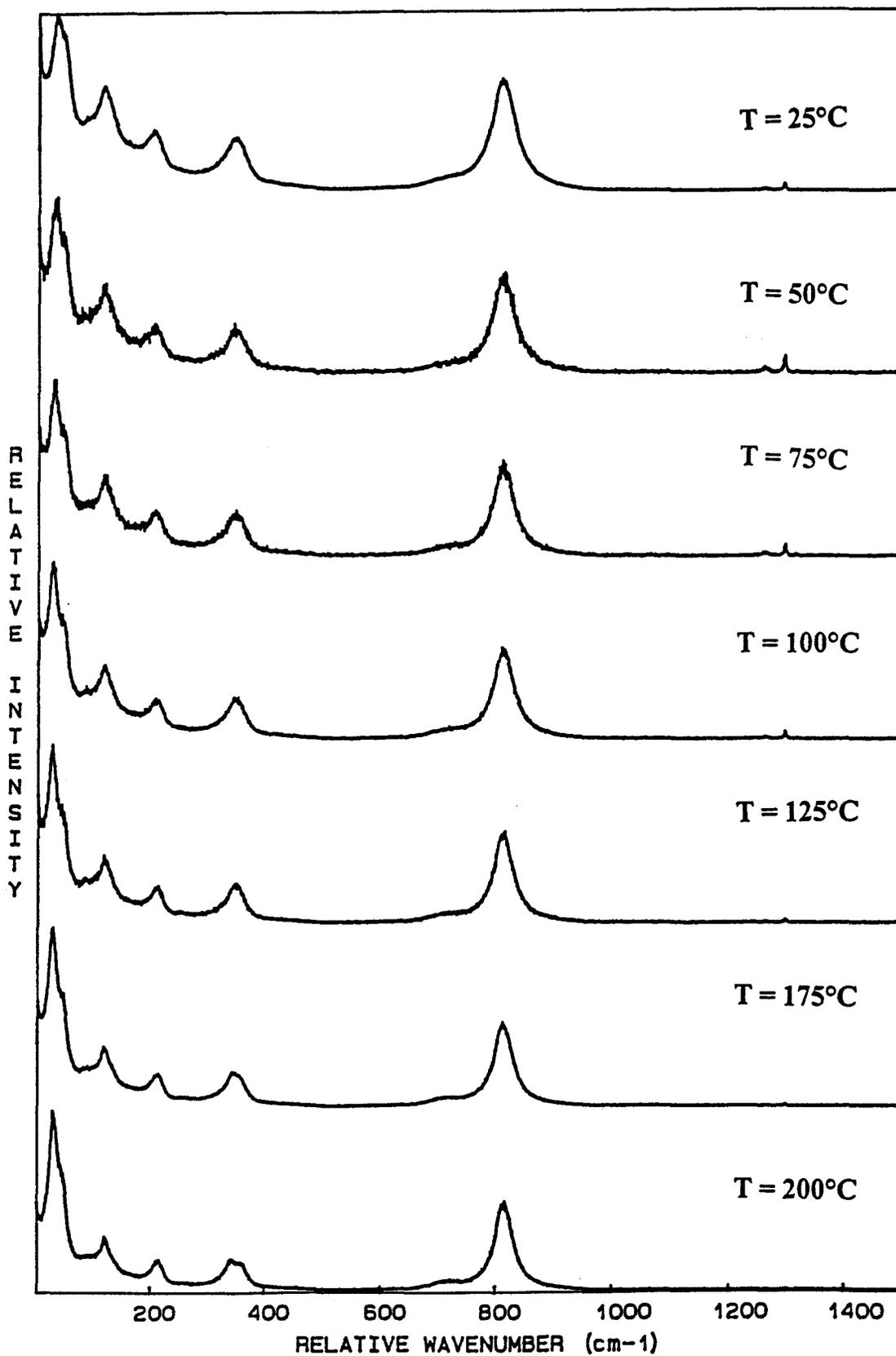
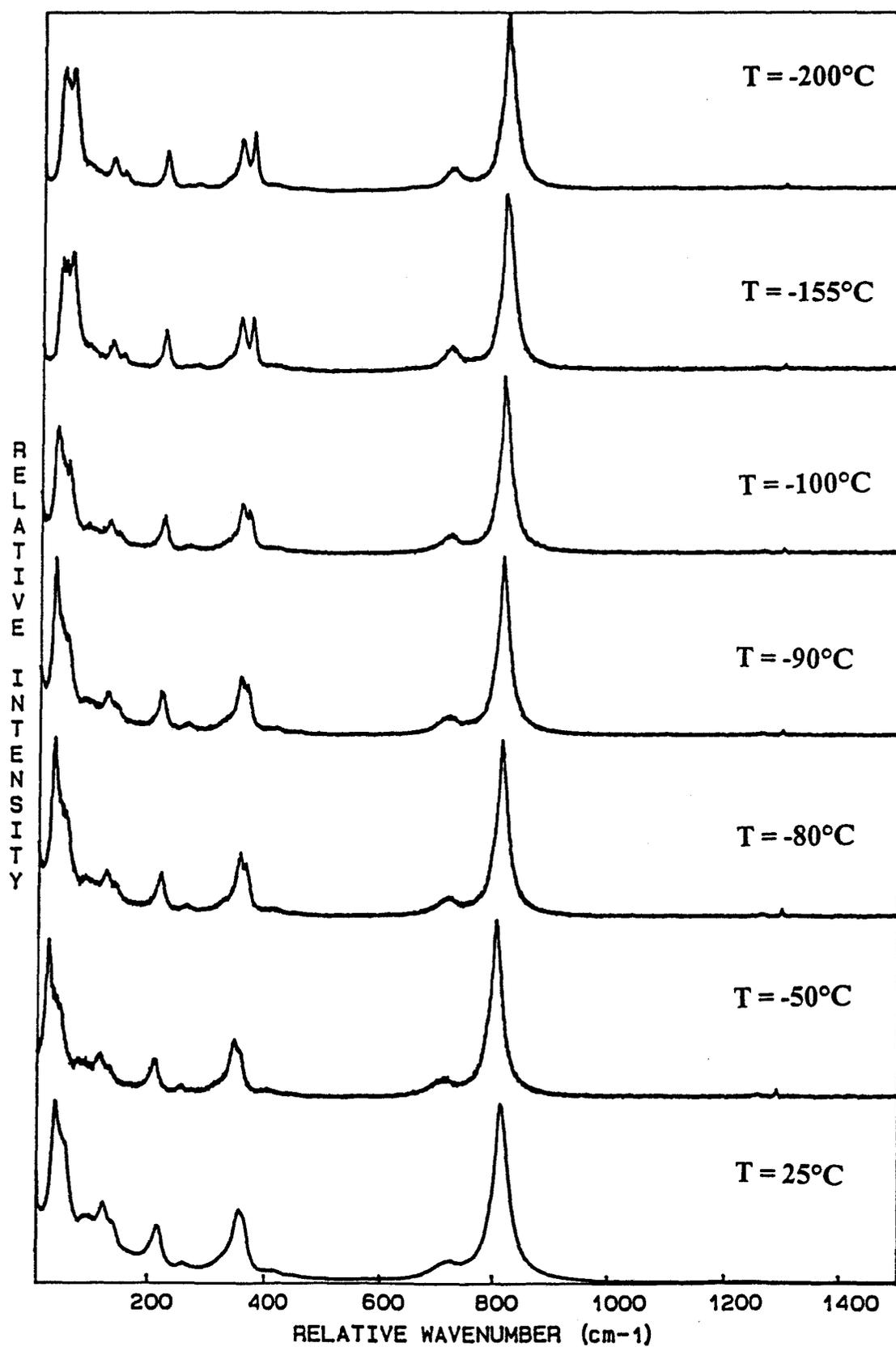
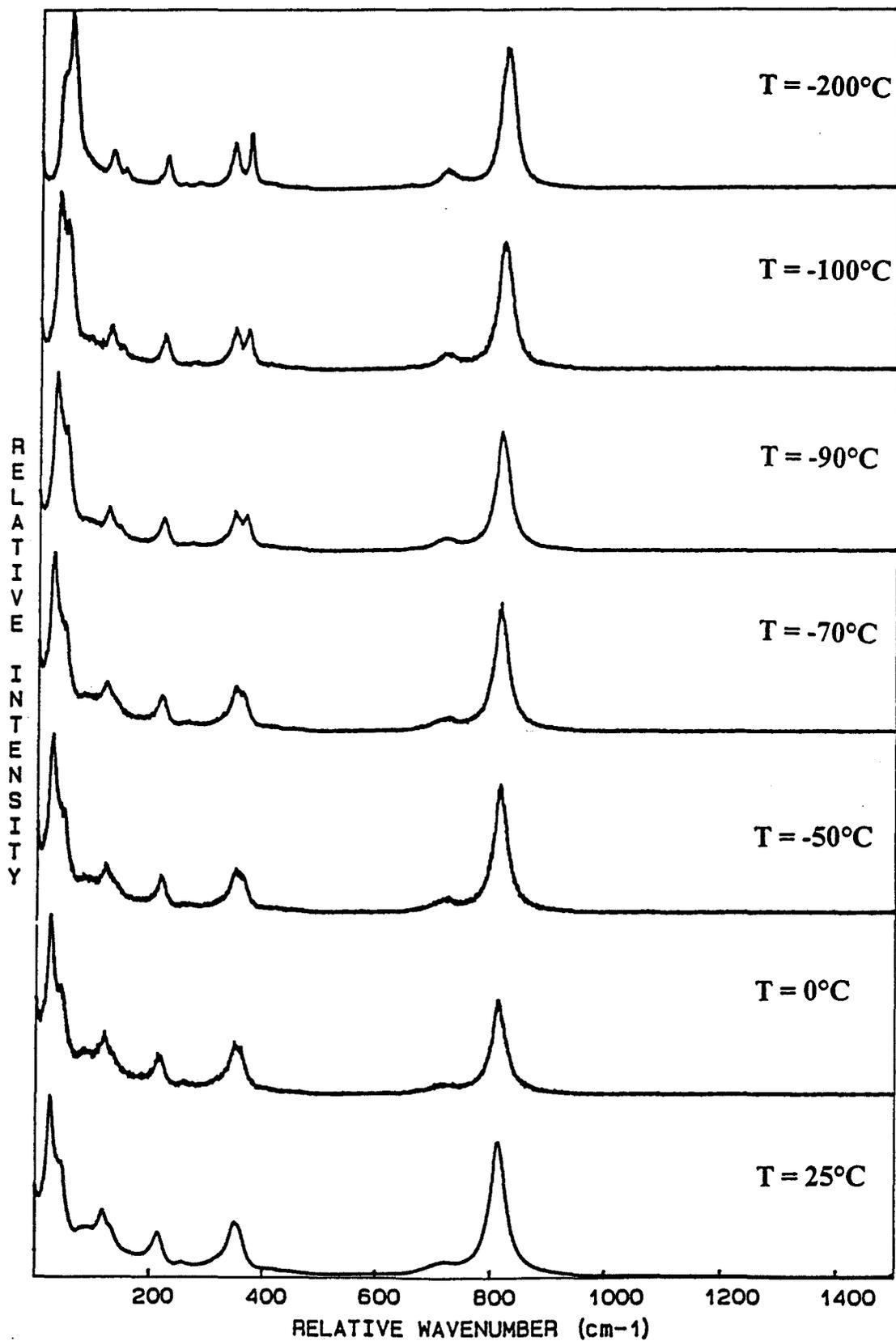


Fig. 31 : Evolution des spectres de diffusion Raman en fonction de la température du composé  $\text{BiV}_{0.80}\text{As}_{0.20}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ ).



**Fig.32 : Evolution des spectres de diffusion Raman en fonction de la température du composé  $\text{BiV}_{0.70}\text{As}_{0.30}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ ).**



**Fig.33 : Evolution des spectres de diffusion Raman en fonction de la température du composé  $\text{BiV}_{0.60}\text{As}_{0.40}\text{O}_4$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ ).**

## **CHAPITRE IV**

# **ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE LUMINESCENCE**

Les Terres Rares sont caractérisées par une configuration électronique particulière qui leur confère des propriétés optiques intéressantes. Les atomes de lanthanides possèdent une couche de valence en  $[4f^n 5d^{0 \text{ ou } 1} 6s^2]$ , qui est pour l'atome d'Europium ( $z = 63$ ) :  $4f^7 5d^0 6s^2$ , celle de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est  $4f^6 5d^0 6s^0$ . Ce sont les électrons 4f qui jouent un rôle capital dans l'observation de la luminescence.

## A. GENERALITES [64]

### I. Cas de l'ion libre.

La théorie consiste à trouver un hamiltonien  $H$  permettant la résolution de l'équation de Schrödinger :  $H\Psi = E\Psi$ , ce qui est rendu possible en utilisant l'approximation du champ central pour laquelle les électrons sont considérés indépendants les uns des autres. L'énergie d'un ion possédant  $N$  électrons externes et une charge  $Ze$  s'écrit :

$$H = H_{\text{conf}} + H_{\text{re}} + H_{\text{s.o}}$$

→  $H_{\text{conf}}$  représente l'énergie de configuration

$$H_{\text{conf}} = -\hbar^2/2m \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N Ze^2/r_i$$

où:  $-\hbar^2/2m \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$  correspond à l'énergie cinétique des électrons et

$-\sum_{i=1}^N Ze^2/r_i$  à l'énergie potentielle.

→  $H_{\text{re}}$  représente l'hamiltonien de répulsion entre électrons

$$H_{\text{re}} = \sum_{i>j}^N e^2/r_{ij}$$

où  $r_{ij}$  est la distance entre deux électrons  $i$  et  $j$ .



$H_{re}$  définit les termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$ ,  $2S+1$  est la multiplicité du terme. Les nombres quantiques  $L$  et  $S$  sont associés aux vecteurs moment angulaire orbital total  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  et moment angulaire de spin total  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$  où  $\vec{l}_i$  et  $\vec{s}_i$  sont respectivement les moments angulaire orbital et moment angulaire de spin d'un électron. Les projections des moments orbitaux  $L$  et  $S$  suivant la direction du champ magnétique sont notées  $L_J$  et  $M_J$ . Aux valeurs  $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  correspondent les lettres S, P, D, F... Chaque terme spectral  $^{2S+1}L$  est  $(2S+1)(2L+1)$  fois dégénéré.

$\rightarrow H_{s.o}$  : hamiltonien de spin orbite.

Dans l'hypothèse de Russell-Saunders où les électrons sont considérés comme des entités indépendantes, l'action du moment de spin  $\vec{S}$  sur le moment angulaire définit le couplage spin-orbite. Il décompose les termes  $^{2S+1}L$  en niveaux définis par  $^{2S+1}L_J$ ,  $J$  étant le nombre quantique total correspondant au vecteur moment angulaire.

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ,  $J$  peut prendre toutes les valeurs comprises entre  $|L - S|$  et  $|L + S|$ .

La figure 34 représente l'échelle énergétique des niveaux  $J$  pour tous les ions  $Ln^{3+}$  dans  $LaCl_3$ . Le couplage spin orbite permet de lever la dégénérescence de chaque terme  $^{2S+1}L$  pour donner  $(2S+1)$  niveaux caractérisés par le nombre quantique  $J$ , chaque terme  $^{2S+1}L_J$  reste  $(2J+1)$  fois dégénéré.

## II. L'ion dans un cristal.

Lorsque l'ion terre rare est introduit dans une matrice cristalline, il est soumis de la part des ions qui l'entourent, à un champ électrique interne appelé champ cristallin. En prenant en

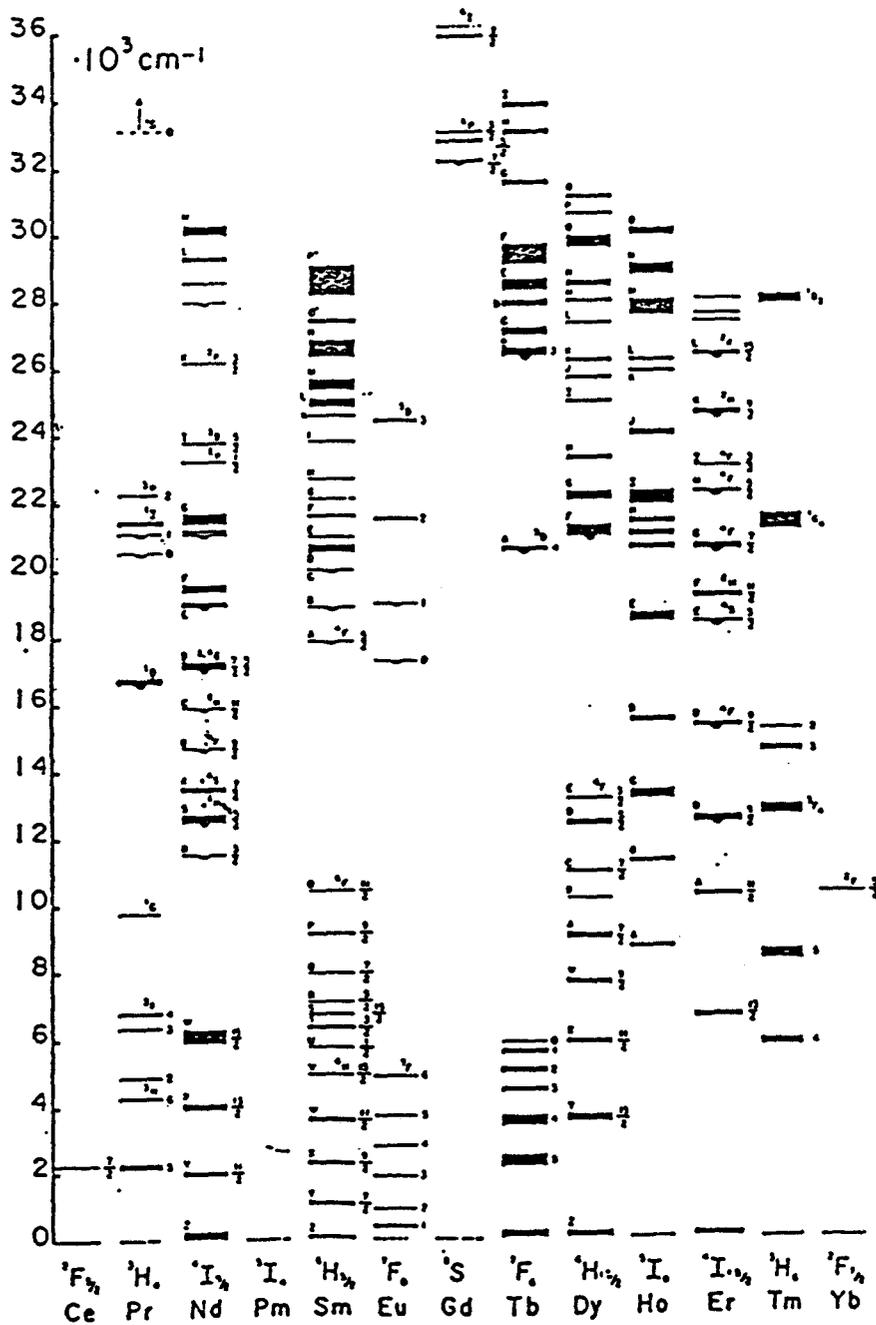


Fig.34 : Ordre des niveaux  $|SLJ\rangle$  des configuration  $4f^n$  de  $n = 1$  à  $n = 13$  [65].

considération l'effet de ce champ on ajoute un terme à l'hamiltonien de l'ion libre.

L'hamiltonien total s'écrit alors :

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_c$$

Cette perturbation  $H_c$  lève la dégénérescence des niveaux d'énergie  $^{2S+1}L_J$  en les décomposant en  $J + \frac{1}{2}$  sous niveaux maximum si  $N$  est impair et en  $2J + 1$  sous niveaux si  $N$  est pair, ce qui est le cas pour  $\text{Eu}^{3+}$ . Les grandeurs relatives des différents termes de l'hamiltonien relatif à l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  (Fig.35) sont de l'ordre de :

$$\rightarrow 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } H_{\text{conf}}$$

$$\rightarrow 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } H_{\text{re}}$$

$$\rightarrow 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } H_{\text{s.o.}}$$

$$\rightarrow 10^2 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } H_c$$

## **B LA LUMINESCENCE DE L'ION $\text{Eu}^{3+}$ DANS LES ARSENOVANADATES DE BISMUTH ET D'EUROPIUM**

La luminescence est un phénomène de transition entre des niveaux électroniques qui s'accompagne d'une émission lumineuse. Sa mise en évidence se fait aisément à l'aide d'une installation de spectrométrie de diffusion Raman. Pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , les transitions ont lieu entre les niveaux  $^5D_0$ ,  $^5D_1$  et  $^5D_2$  (le premier étant plus émetteur que le second lui même plus émetteur que le troisième) et les niveaux  $^7F_j$ .

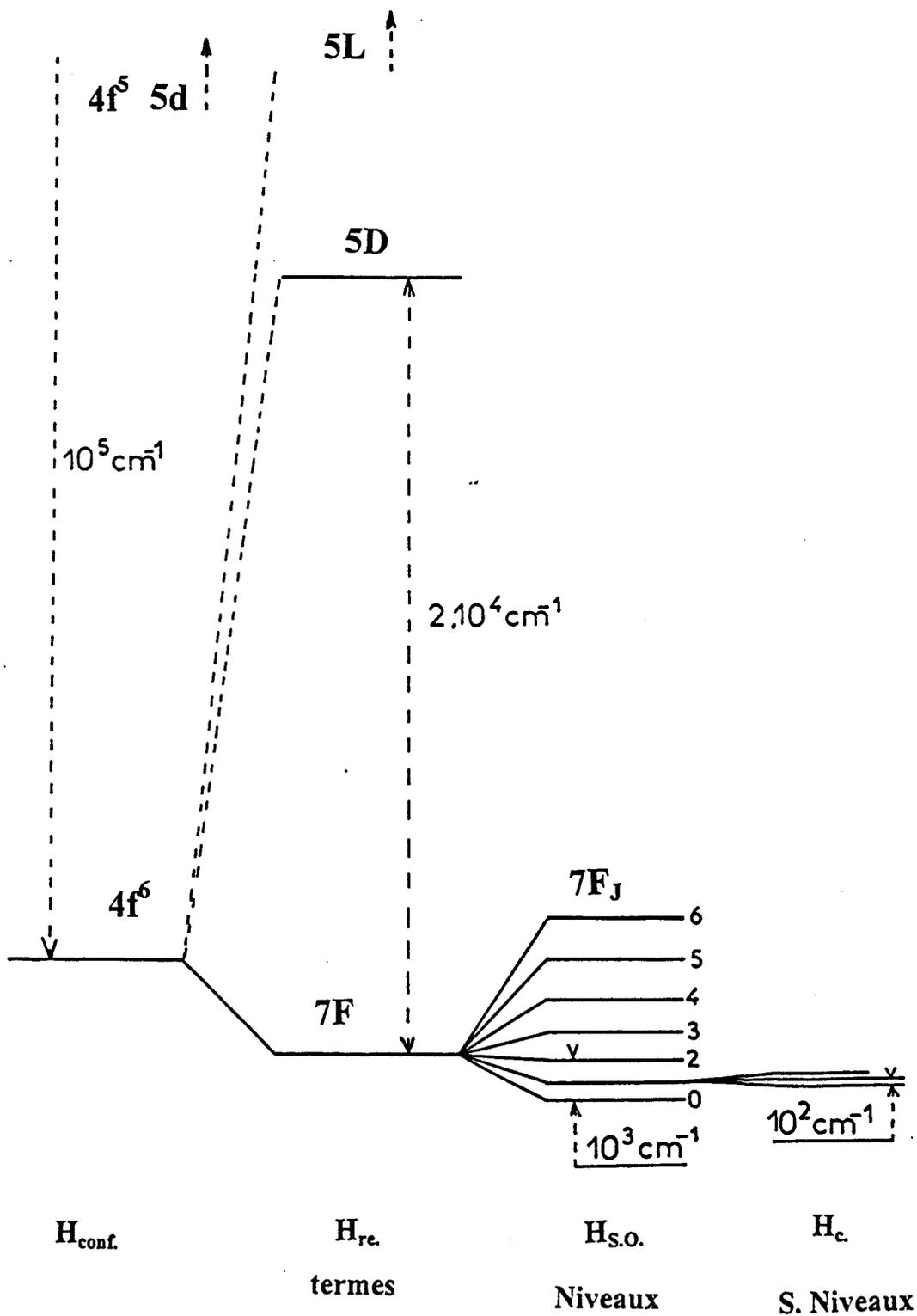


Fig.35 : Ordre de grandeur des principaux hamiltoniens intervenant dans la théorie des perturbations appliquée à la configuration  $4f^6$  de l'Europium [64].

# I. LES TRANSFERTS D'ENERGIE

Il est clair que si nous excitons un échantillon contenant des ions  $\text{Eu}^{3+}$  avec la radiation 647,1 nm ( $15453 \text{ cm}^{-1}$ ), nous n'avons pas suffisamment d'énergie pour peupler le niveau  $^5\text{D}_0$  ( $17200\text{-}17300 \text{ cm}^{-1}$ ) et par conséquent nous ne pouvons théoriquement pas observer le phénomène de luminescence, la quantité d'énergie manquante est de l'ordre de  $1750 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ . Or l'expérience montre que des transitions sont observées dans ces conditions opératoires avec une faible puissance laser (25mW), ce qui prouve que nous avons un apport d'énergie suffisant pour combler ce manque.

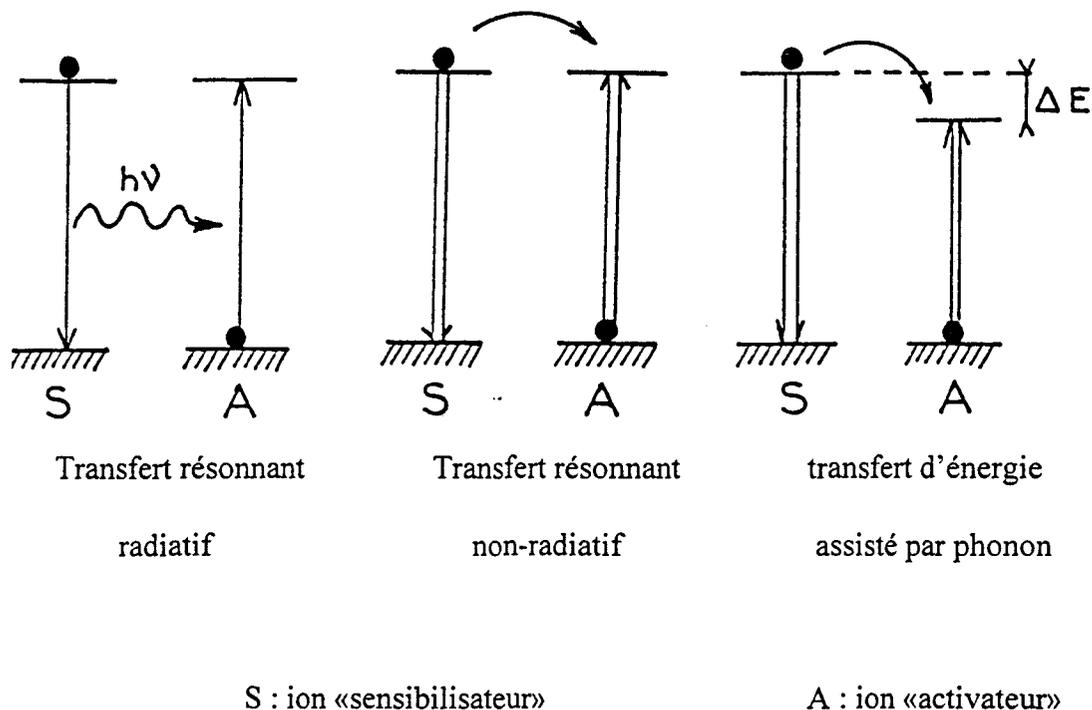
## 1. Généralités

Lors de l'absorption de la lumière excitatrice par un système d'ions, deux cas peuvent se présenter :

→ L'énergie excitatrice est absorbée par un centre luminescent puis est suivie d'une émission provenant de ce centre appelé activateur ou accepteur A.

→ L'énergie excitatrice est absorbée par un groupement ionique de la matrice ou par un ion introduit en faible quantité, appelé sensibilisateur S. Cette absorption peut être suivie d'un transfert d'énergie à un accepteur et l'énergie peut être réémise en partie par ce centre. Si les deux niveaux excités sont identiques le transfert est résonnant, sinon il est assisté par phonons. Nous dirons que nous avons un transfert radiatif si le transfert a lieu par interaction coulombienne entre toutes les particules chargées de S et de A. Cette forme de transfert est la plus plausible lorsque S et A sont éloignés au point que leurs nuages ne se chevauchent pas. Si ces nuages se chevauchent, un autre phénomène de transfert est possible par interaction

d'échange entre les électrons de S et A, dans ce cas nous sommes en présence d'un transfert dit non-radiatif, des électrons sont échangés entre S et A. La figure 36 illustre les différents transferts.



**Figure 36 : Niveaux d'énergie mis en jeu dans les différents types de transferts d'énergie élémentaire d'un ion «sensibilisateur» vers un ion «activateur» [1].**

## 2. Différents mécanismes possibles

Pour les arseniovanadates de Bismuth et d'Europium les principaux mécanismes à envisager sont les suivants :

→ **Transfert d'énergie entre terres rares [66]**

Afin d'exalter la luminescence de l'europium, il est fréquent d'incorporer au matériau une autre terre rare telle le samarium [67], l'erbium [68] ou encore le terbium [69].

L'augmentation du rendement de luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est alors provoqué par un

transfert d'énergie  $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ . Pour nos échantillons un transfert  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  est à rejeter, en effet pour qu'un tel phénomène se produise il faut que la distance Europium-Europium soit inférieure à 3,7 Å [70], or comme nous l'avons vu précédemment pour les composés  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ , elle est de l'ordre de 4 Å.

→ **Transfert d'énergie faisant intervenir le bismuth**

J. Ghamri [13] interprète l'exaltation de la luminescence de  $\text{Eu}^{3+}$  dans les composés  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$  par :

- un transfert  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ; ce type de mécanisme est mis en évidence par M. Wang *et al* dans des silicates préparés par la méthode sol-gel [71]. Le transfert  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  est aussi décrit par Blasse *et al* [72] et par Dexter [73].

- **Un transfert  $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  via  $\text{Bi}^{3+}$  :**

ce mécanisme est proposé par Datta [74] : l'énergie absorbée par la matrice est transférée aux ions  $\text{Bi}^{3+}$  qui jouent le rôle de sensibilisateur de l'émission de  $\text{Eu}^{3+}$  sous excitation de la matrice hôte. Lorsque la concentration en bismuth devient trop importante  $\text{Bi}^{3+}$  joue le rôle de centre tueur, la luminescence de l'euporium n'est alors plus observée. L'échange d'énergie entre l'anion  $\text{VO}_4^{3-}$  et le cation  $\text{Bi}^{3+}$  est étudié par Boulon [75], qui explique que le transfert s'effectue à l'aide des électrons  $6s^2$  du bismuth vers l'orbitale 3d de  $\text{V}^{5+}$ .

→ **Assistance par phonons :**

Bien que nous ne puissions pas exclure le rôle joué par le bismuth, dans notre cas nous ne retenons pas le mécanisme faisant intervenir  $\text{Bi}^{3+}$  comme mécanisme principal et ceci pour deux raisons :

- nous observons le phénomène dans des composés exempts de bismuth tels que  $\text{EuVO}_4$  (Fig.26) ou encore dans des échantillons du type  $\text{M}_3\text{Eu}(\text{XO}_4)_2$  (M = alcalins et X = P, V, As) [76].

- Pour un tel processus c'est la concentration en ion  $\text{Bi}^{3+}$  qui peut faire varier le rendement de luminescence de l'euporium, par conséquent lors de l'étude des arséniovanadates lorsque nous travaillons à un taux de bismuth et d'euporium constant le rendement de luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ne devrait pas varier or, ce n'est pas ce que nous observons comme le montre pour exemple la figure 37 pour un taux de bismuth de 60%. L'examen des spectres du pseudo-binaire  $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4 - \text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{AsO}_4$ , met en évidence une augmentation de la luminescence lorsque le taux de substitution du vanadium par l'arsenic s'élève jusqu'à 20% environ, puis une décroissance rapide pour des taux supérieurs. Ces observations semblent privilégier une assistance par phonons provenant de l'émission Raman de l'échantillon. La position en fréquence des modes internes de la matrice devient alors capitale. Dans notre cas, il faut que l'anion polyatomique de la matrice présente un mode de vibration vers  $860 - 870 \text{ cm}^{-1}$ , et si l'énergie apportée par sa première harmonique n'est pas suffisante, le complément doit se faire exactement à l'aide des modes de réseau. Ces conditions sont remplies avec des matrices à base de phosphates, vanadates et arséniates.

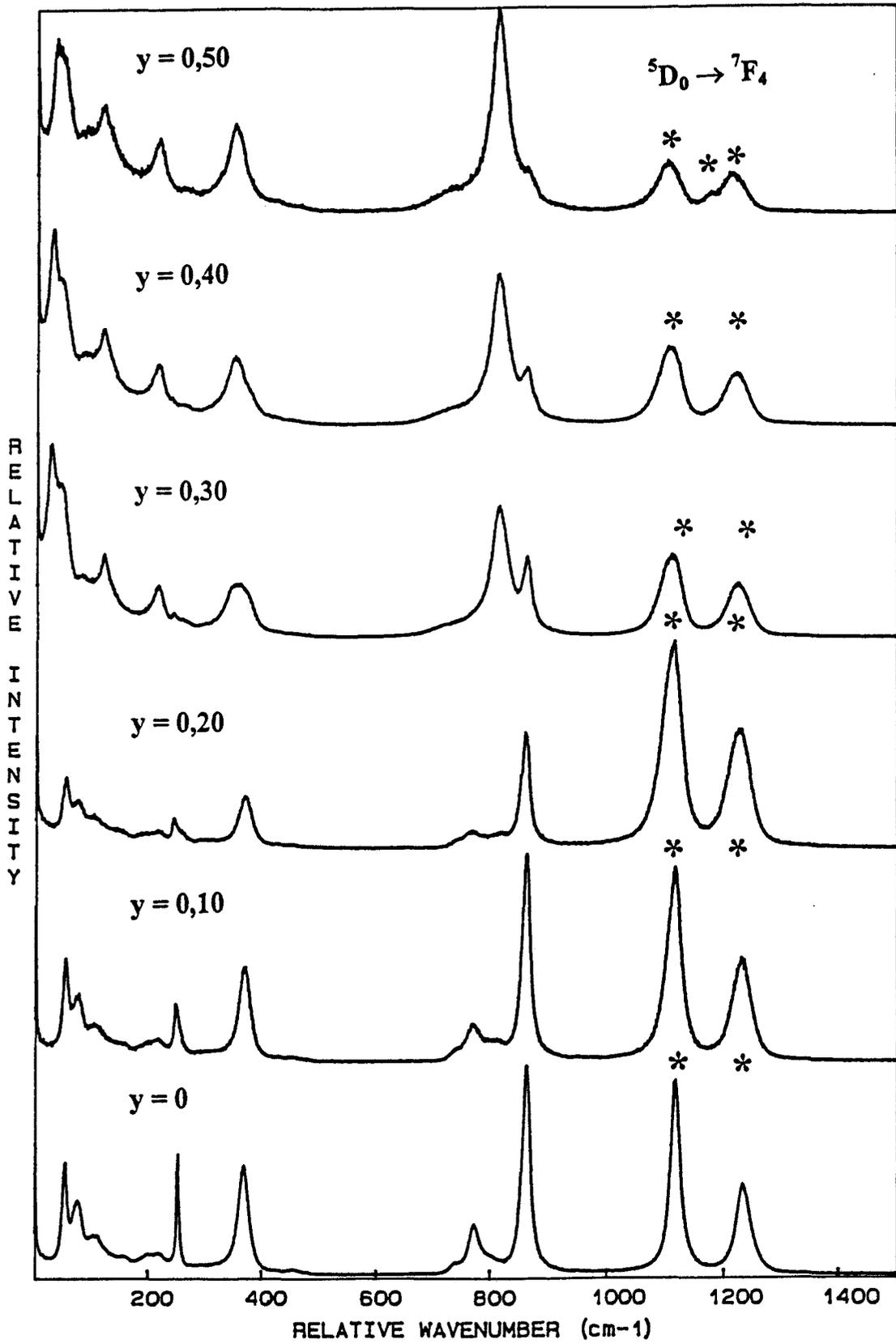


Fig.37 : Spectres de diffusion Raman et de luminescence de  $\text{Bi}_{0.50}\text{Eu}_{0.40}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$

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

## II NIVEAUX D'ENERGIE DE L'ION $\text{Eu}^{3+}$

A partir du spectre de luminescence des composés  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ , il nous est possible de déterminer les niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Nous donnerons les résultats obtenus pour deux composés cristallisant dans le système de groupe spatial  $I4_1/amd$  :  $\text{EuVO}_4$  (zircon) et  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ , l'euporium occupant respectivement un site de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$  et  $C_{2v}$  ainsi que pour un autre échantillon  $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{V}_{0,60}\text{As}_{0,40}\text{O}_4$  dont les raies de diffraction X sont indexées dans le système quadratique de groupe d'espace  $I4_1/a$  (scheelite).

### 1. Dénombrement des différents niveaux électroniques.

La formule de Bethe donne le caractère  $\chi_\alpha^J$  pour chaque valeur de J et pour une rotation d'un angle  $\alpha$  suivant la relation :

$$\chi_\alpha^J = \frac{\sin[(2J+1)\alpha/2]}{\sin[\alpha/2]}$$

Ces caractères obtenus pour le groupe ponctuel décrivant la symétrie du site occupé par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , il nous est maintenant possible de dénombrer les différentes représentations irréductibles caractérisant les niveaux électroniques, à l'aide de la relation :

$$n^{(\gamma)} = 1/g \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{*(\gamma)} \chi_\alpha^J$$

où :  $\rightarrow n^{(\gamma)}$  est le nombre de représentations irréductibles de type  $\gamma$ ,

$\rightarrow g$  est l'ordre du groupe ponctuel,

$\rightarrow g_i$  est le nombre d'éléments de la  $i^{\text{ème}}$  classe,

$\rightarrow k$  est le nombre de classes d'éléments conjugués,

$\rightarrow \chi_i^{*(\gamma)}$  est le caractère conjugué de la  $i^{\text{ème}}$  classe pour la représentation  $\gamma$ .

Les tableaux 19, 20 et 21 rassemblent l'ensemble des résultats du dénombrement pour les groupes ponctuels de symétrie  $S_4$ ,  $D_{2d}$  et  $C_{2v}$ .

$D_{2d}$	E	$2S_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2\sigma_d$
$\alpha$	0	$\pi/2$	$\pi$	$\pi$	$\pi$
$\chi_{\alpha^0}$	1	1	1	1	1
$\chi_{\alpha_1}$	3	1	-1	-1	-1
$\chi_{\alpha_2}$	5	-1	1	1	1
$\chi_{\alpha_3}$	7	-1	-1	-1	-1
$\chi_{\alpha^4}$	9	1	1	1	1

$S_4$	E	$S_4$	$C_2$	$S_4^3$
$\alpha$	0	$\pi/2$	$\pi$	$3\pi/2$
$\chi_{\alpha^0}$	1	1	1	1
$\chi_{\alpha_1}$	3	1	-1	1
$\chi_{\alpha_2}$	5	-1	1	-1
$\chi_{\alpha_3}$	7	-1	-1	-1
$\chi_{\alpha^4}$	9	1	1	1

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_d$
$\alpha$	0	$\pi$	$\pi$	$\pi$
$\chi_{\alpha^0}$	1	1	1	1
$\chi_{\alpha_1}$	3	-1	-1	-1
$\chi_{\alpha_2}$	5	1	1	1
$\chi_{\alpha_3}$	7	-1	-1	-1
$\chi_{\alpha^4}$	9	1	1	1

Tableau 19 : Application de la règle de Bethe aux différentes valeurs de J.

$D_{2d}$	E	$2S_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	1	-1	
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$T_z$
E	2	0	-2	0	0	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$

$S_4$	E	$S_4$	$C_2$	$2S_4^3$	
A	1	1	1	1	$R_z$
B	1	-1	1	-1	$T_z$
E	1	i	-1	-i	$(T_x, T_y), (R_x, R_y)$
	1	-i	-1	i	

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$T_z$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$T_x, R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	$T_y, R_x$

Tableau 20 : Tables de caractères des symétries de sites possibles de l'ion  $Eu^{3+}$  dans les composés exposés.

$D_{2d}$	
J = 0	$\Gamma = A_1$
J = 1	$\Gamma = A_2 + E$
J = 2	$\Gamma = A_1 + B_1 + B_2 + E$
J = 3	$\Gamma = A_2 + B_1 + B_2 + 2E$
J = 4	$\Gamma = 2A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E$

$S_4$	
J = 0	$\Gamma = A$
J = 1	$\Gamma = A + E$
J = 2	$\Gamma = A + 2B + E$
J = 3	$\Gamma = A + 2B + 2E$
J = 4	$\Gamma = 3A + 2B + 2E$

$C_{2v}$	
J = 0	$\Gamma = A_1$
J = 1	$\Gamma = A_2 + B_1 + B_2$
J = 2	$\Gamma = 2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
J = 3	$\Gamma = A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2$
J = 4	$\Gamma = 3A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2$

**Tableau 21 :Représentations irréductibles au niveau du champ cristallin pour les différentes valeurs de J.**

## 2. Règles de sélection

### Opérateurs pour les transitions électromagnétiques

Le groupe représentant la symétrie de l'atome libre est noté  $\hat{O}(3)$ , les représentations de ce groupe sont  $D_j^+$  (caractère de l'inversion positif) et  $D_j^-$  (caractère de l'inversion négatif). La radiation électromagnétique incidente est représentée par un potentiel  $\hat{A}(x, y, z) e^{i\omega t}$ , l'hamiltonien de la perturbation s'écrit

$$H' = - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$$

pour chaque électron ( $p$  = moment cinétique). Comme la longueur d'onde des radiations électromagnétiques est grande par rapport aux dimensions de l'atome, on supprime le terme dépendant du temps. On développe les composantes du potentiel en série de Taylor par rapport aux coordonnées  $x, y, z$ , en gardant seulement les termes du premier ordre :

$$A_x(x, y, z) = A_x^0 + x \left( \frac{\partial A_x}{\partial x} \right)_0 + y \left( \frac{\partial A_x}{\partial y} \right)_0 + z \left( \frac{\partial A_x}{\partial z} \right)_0$$

On montre ainsi que l'opérateur total est une somme de trois opérateurs. Le premier est simplement un vecteur  $\mathbf{r}$  de composantes  $x, y, z$  qui par le produit  $-\mathbf{er}$ , forme ce que l'on appelle l'opérateur dipolaire électrique. Le second a pour forme  $-\frac{e}{2mc} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})$ , et est par conséquent analogue aux opérateurs de moment angulaire. On l'appelle opérateur dipolaire magnétique car il est identique à l'opérateur moment magnétique.

### Règles de sélection imposées par la symétrie.

Les transitions radiatives entre deux niveaux sont dues à l'action d'un champ électromagnétique, l'opérateur qui lui est associé se décompose en première approximation en un opérateur dipolaire électrique qui se transforme comme un vecteur de coordonnées  $x, y$ , et  $z$  associé à l'atome et en un opérateur dipôle magnétique qui se transforme comme  $R_x, R_y$  et

$R_2$ . Pour qu'une transition entre deux niveaux 1 et 2 soit active, il faut que le produit direct  $\text{rep}_1 \times \text{rep}_2$  soit une des représentations associées à l'opérateur.

Transitions dipolaire électriques (D E) :

Pour qu'une transition dipolaire électrique soit permise entre deux niveaux 1 et 2 il faut que le produit direct  $(\text{Reps } 2) \otimes (\text{Reps op D E}) \otimes (\text{Reps } 1)$  contienne la représentation symétrique.

Les transitions dipolaires électriques sont interdites entre niveaux de même parité (gerade ou ungerade). Ceci signifie en particulier que les transitions dipolaires électriques sont interdites entre niveaux d'une même configuration. Par contre elles sont possibles entre niveaux appartenant à des configurations de parités opposées.

Ces transitions sont les plus intenses, et sont soumises aux règles de Laporte :

$$\Delta J \leq 6 \quad \text{avec } J=0 \rightarrow J=0 \text{ exclue}$$

Transition dipolaire magnétique D M :

Les transition dipolaires magnétiques sont soumises aux règles de sélection suivantes :

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{avec } J=0 \rightarrow J=0 \text{ exclue}$$

A l'inverse des transitions dipolaires électrique, les transitions de type dipôles magnétiques sont permises à l'intérieur d'une configuration ou entre configurations de même parité et interdites entre configurations de parités opposée.

En général, lorsque l'ion se trouve dans un cristal les règles précédentes de sélection ne sont pas toujours respectées.

### 3. Diagramme d'énergie de l'ion $\text{Eu}^{3+}$ .

Si nous considérons les transitions issues du niveau  $^5\text{D}_0$ , nous pouvons dresser le tableau ci-dessous pour le cation  $\text{Eu}^{3+}$  occupant des sites de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$  et  $\mathcal{S}_4$ .

$\mathcal{D}_{2d}$	$A_1 \times A_1 = A_1$ , inactive $A_1 \times A_2 = A_2$ , transition de type dipôle magnétique $A_1 \times B_1 = B_1$ , inactive $A_1 \times B_2 = B_2$ , transition de type dipôle électrique $A_1 \times E = E$ , transition de type dipôles électrique et magnétique.
$\mathcal{S}_4$	$A \times A = A$ , transition de type dipôle magnétique $A \times B = B$ , transition de type dipôle électrique $A \times E = E$ , transition de type dipôles électrique et magnétique.

**Tableau 22 : Produit  $\text{Rep1} \otimes \text{Rep2}$  pour un site de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$  ou  $\mathcal{S}_4$ .**

De ce tableau, il résulte que la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  est inactive pour un site de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$ , ce qui est parfaitement vérifié dans le cas de  $\text{EuVO}_4$  (Fig.38) pour lequel l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  occupe des sites de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$  et est interdite par les règles de sélection pour un site de symétrie  $\mathcal{S}_4$  puisque  $J=0 \rightarrow J=0$  exclue. Elle devient active pour  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  (Fig.38), limite de la solution solide de symétrie quadratique  $\text{Q}_1$  présente dans le diagramme binaire  $\text{EuVO}_4\text{-BiVO}_4$ . Ces observations confortent le choix de  $I4_1/amd$  comme groupe d'espace avec, comme nous l'avons vu au chapitre 2 un changement de site de l'euporium qui au cours de la substitution de Eu par Bi migre d'un site de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$  vers un site de symétrie  $\mathcal{C}_{2v}$ . En effet dans ce dernier cas la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  est autorisée par les règles de sélection, elle est de type dipôle électrique comme le montre le tableau 23.

$C_{2v}$	$A_1 \times A_1 = A_1$ , transition de type dipôle électrique $A_1 \times A_2 = A_2$ , transition de type dipôle magnétique $A_1 \times B_1 = B_1$ , transition de type dipôles électrique et magnétique $A_1 \times B_2 = B_2$ , transition de type dipôles électrique et magnétique.
----------	---

**Tableau 23 : Produit Rep1  $\otimes$  Rep2 pour un site de symétrie  $C_{2v}$ .**

En ce qui concerne  $Bi_{0,90}Eu_{0,10}V_{0,60}As_{0,40}O_4$  l'observation de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , incompatible avec un site de symétrie  $S_4$ , laisse penser que l'Europium se déplace très légèrement vers un site de symétrie  $C_2$  pour les mêmes raisons que celles évoquées lors de l'étude structurale de  $Bi_{0,72}Eu_{0,28}VO_4$ .

Le niveau  ${}^7F_0$  étant le niveau fondamental, son énergie est égale à  $0 \text{ cm}^{-1}$ . En utilisant la radiation  $647,1 \text{ nm}$  d'un laser  $Kr^+$ , nous obtenons la plupart des transitions issues du niveau  ${}^5D_0$  (Fig.39 et tableaux 24 et 25) ce qui nous permet d'établir le diagramme d'énergie dans le cristal de l'ion  $Eu^{3+}$ , comparable à celui établi par S. Ram avec une matrice sulfate [77]. Nos résultats sont pleinement confirmés lorsque nous irradiions nos échantillons avec des longueurs d'onde plus énergétiques telles que  $568,2 \text{ nm}$  (Fig.40),  $457,9 \text{ nm}$  (figures 41a à 41d) ou encore  $530,9 \text{ nm}$  (Fig.42).

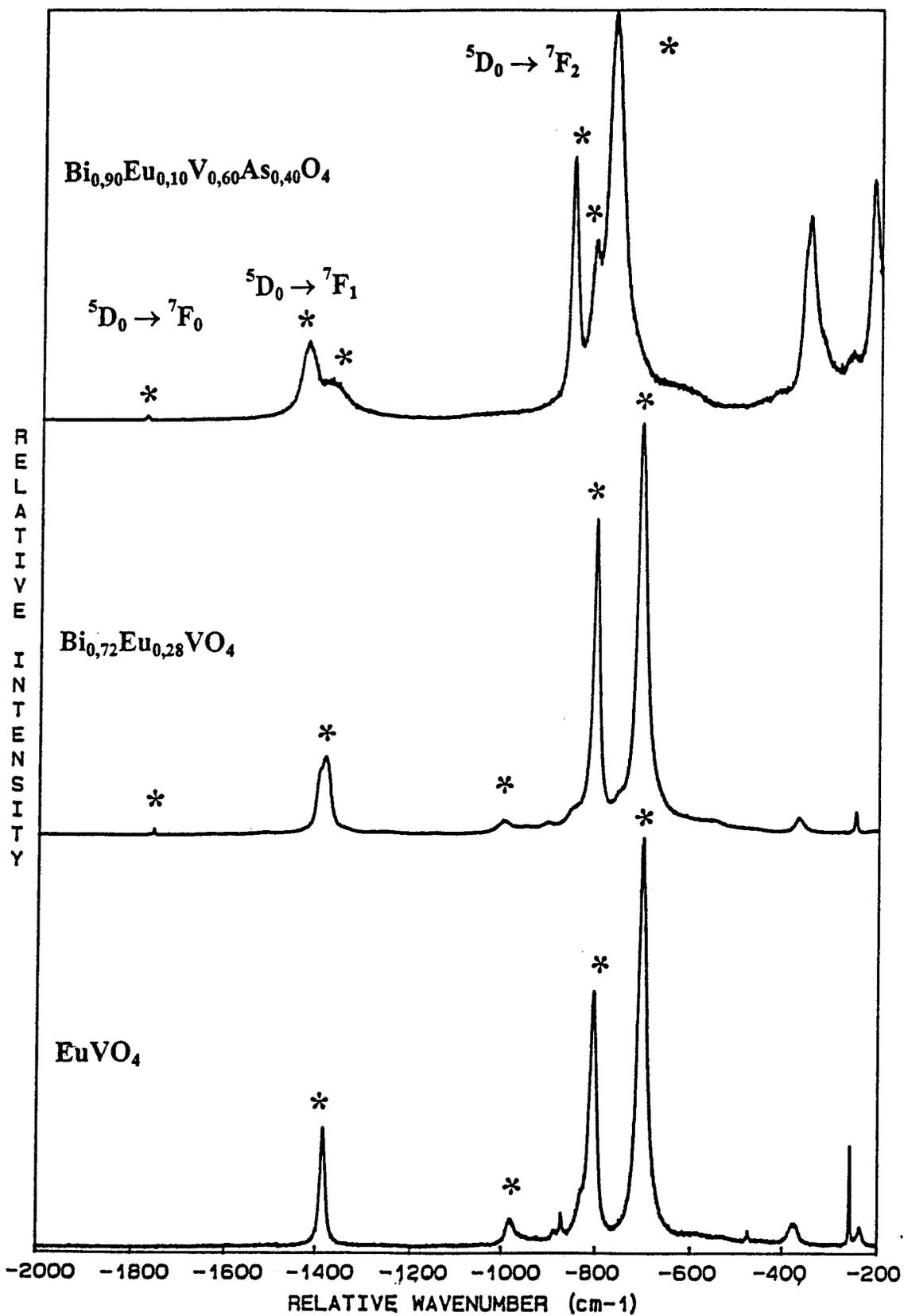


Fig.38 : Spectres de diffusion Raman anti-Stokes et de luminescence de quelques composés ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ ).

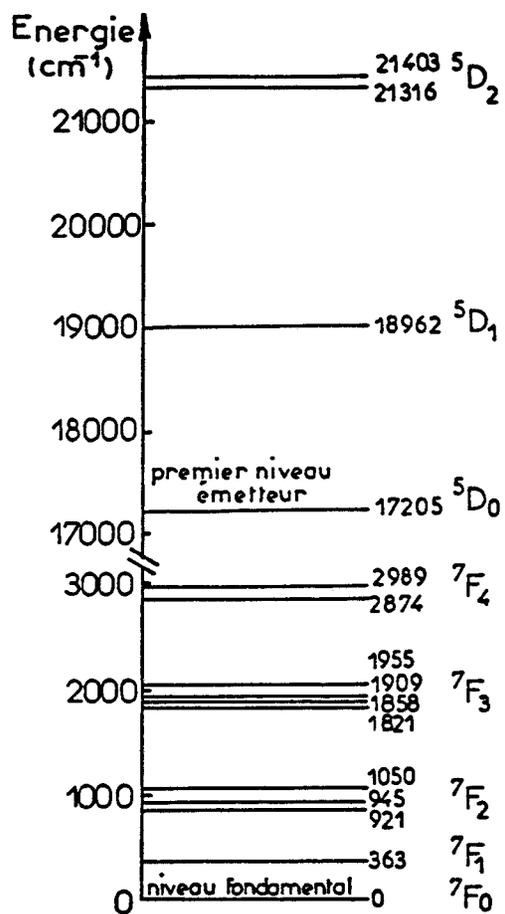


Fig.39 : Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{EuVO}_4$ .

Transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$	Energie de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ en $\text{cm}^{-1}$ .	Energie du niveau ${}^7F_J$ en $\text{cm}^{-1}$ .
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	17219	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	16886	332
	16868	350
	16798	420
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	16370	908
	16216	1002
	16092	1126
	16060	1158
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	15501 (faible)	1717
	15368	1850
	15335	1883
	15277	1941
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	14412	2806
	14372	2846
	14275	2943
	14238	2980

**Tableau 24 : Niveaux d'énergie de  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{V}_{0,60}\text{As}_{0,40}\text{O}_4$ .**

Transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$	Energie de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ en $\text{cm}^{-1}$ .	Energie du niveau ${}^7F_J$ en $\text{cm}^{-1}$ .
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	17200	0
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	16852	348
	16832	368
	16825	375
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	16254	946
	16205	995
	16157	1043
	16154	1046
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	15335	1865
	15306	1894
	15288	1912
	15247	1953
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	14333	2867
	14217	2983

**Tableau 25 : Niveaux d'énergie de  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ .**

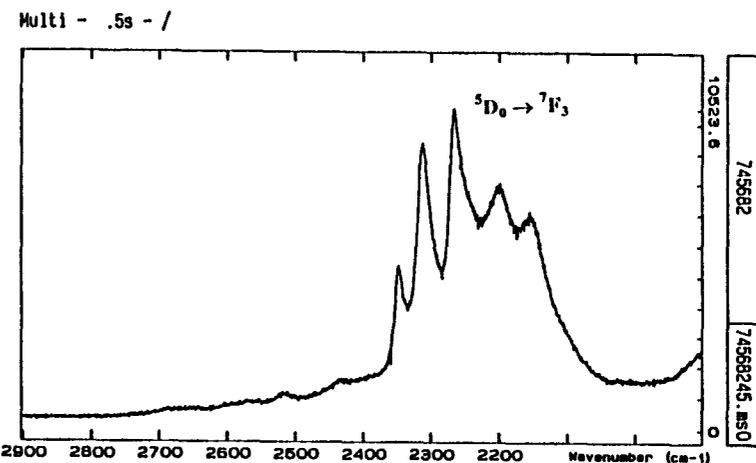
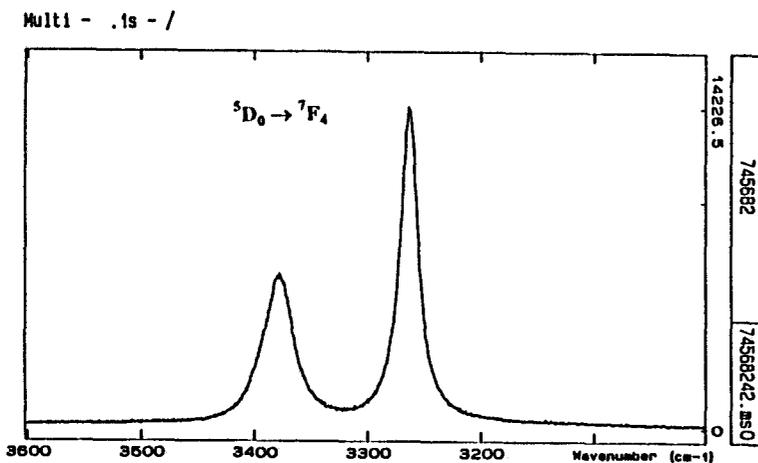
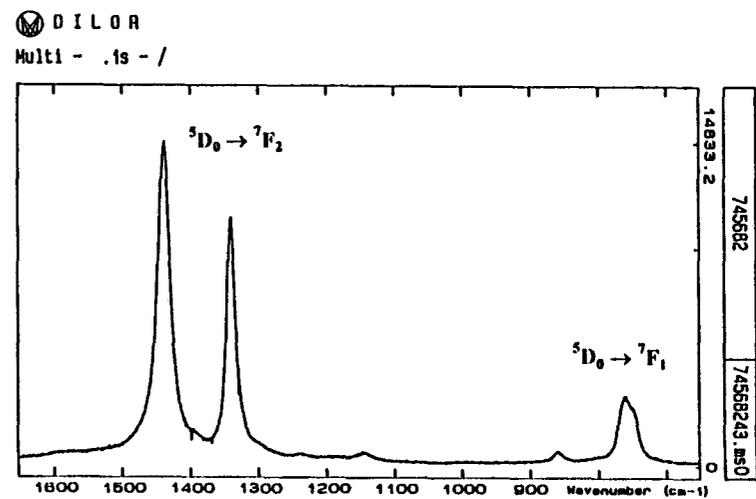
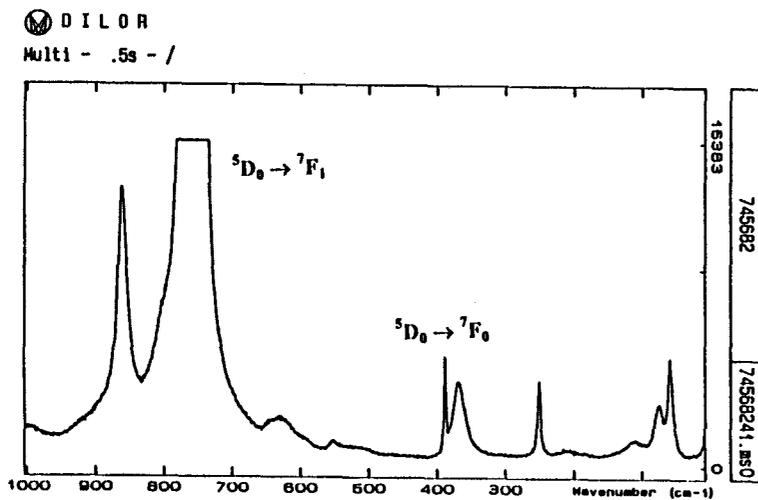


Fig.40 : Spectres de luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ ; mise en évidence des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 568,2 \text{ nm}$ ).

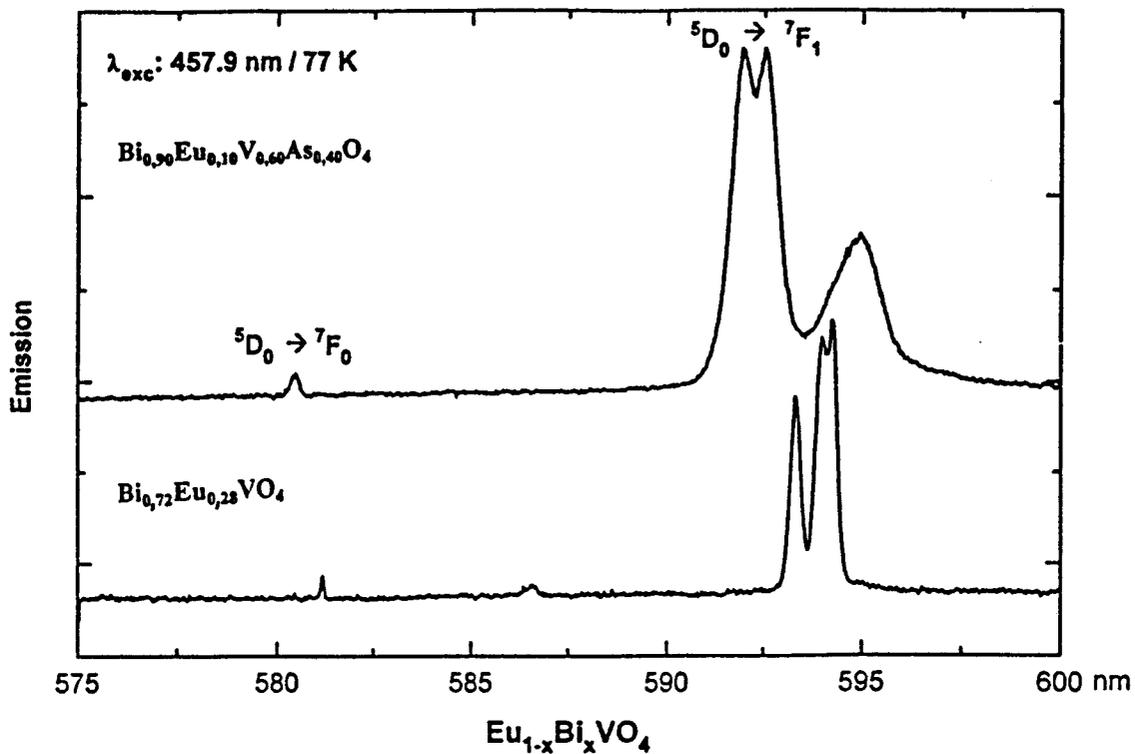


Fig.41a : Mise en évidence des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  et  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$   
 ( $\lambda_{\text{exc.}} = 457,9 \text{ nm}$ ).

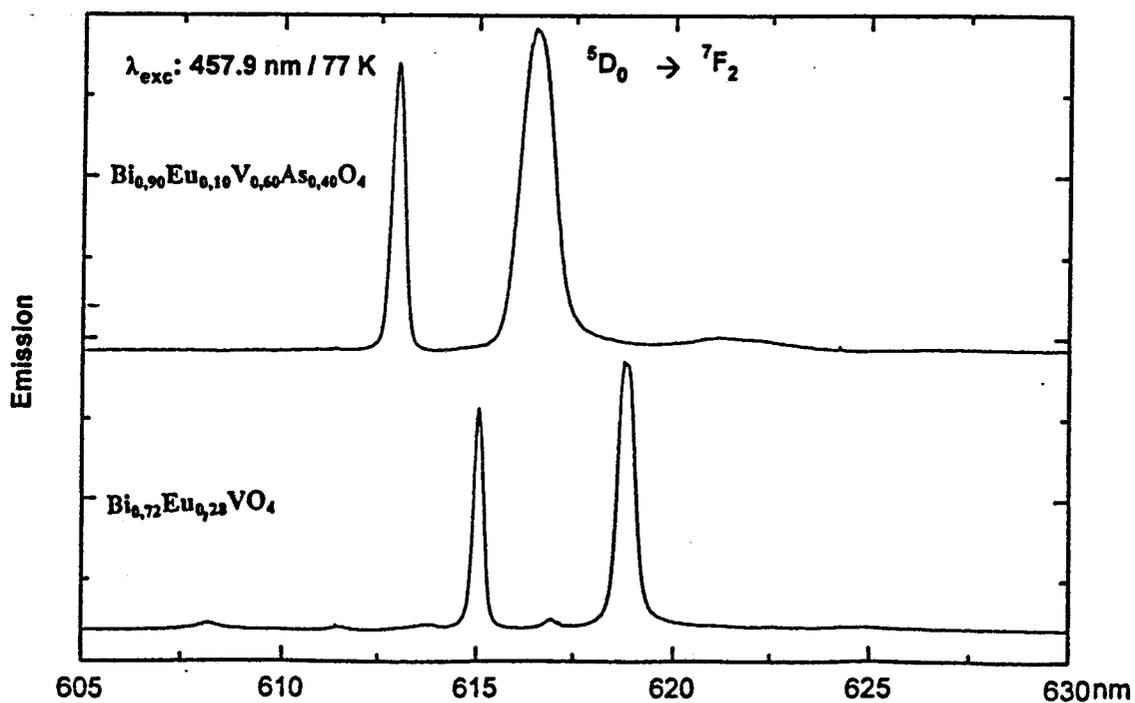


Fig.41b : Mise en évidence des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 457,9 \text{ nm}$ ).

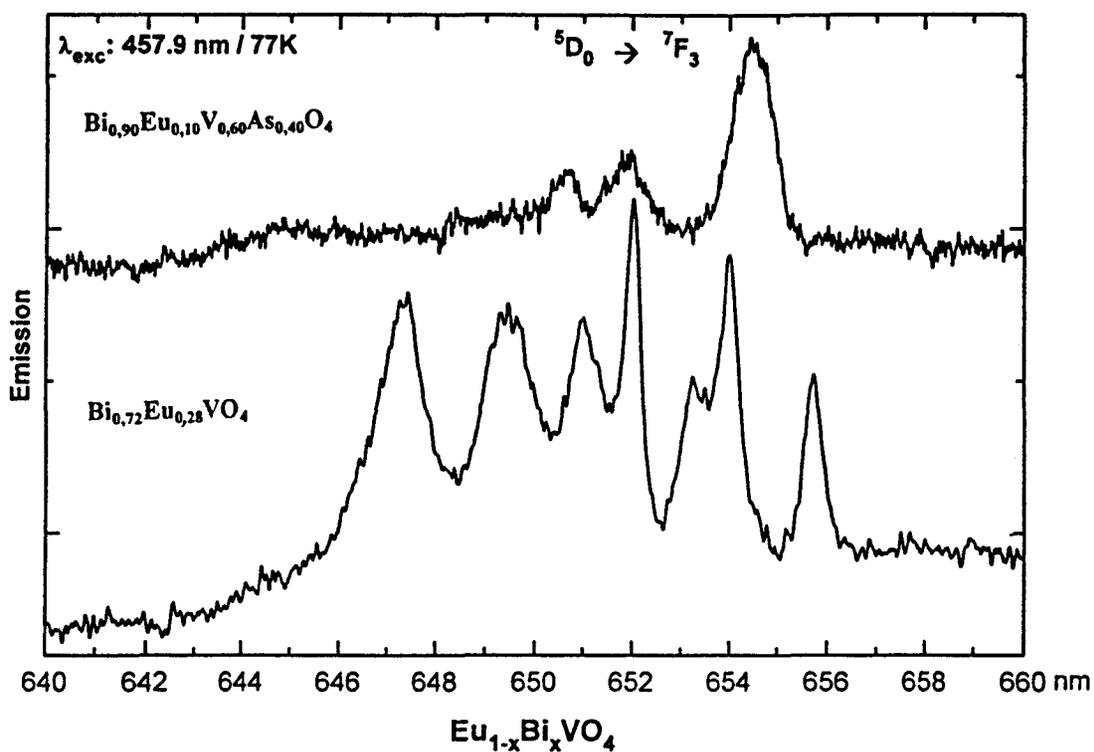


Fig.41c : Mise en évidence des transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 457,9 \text{ nm}$ ).

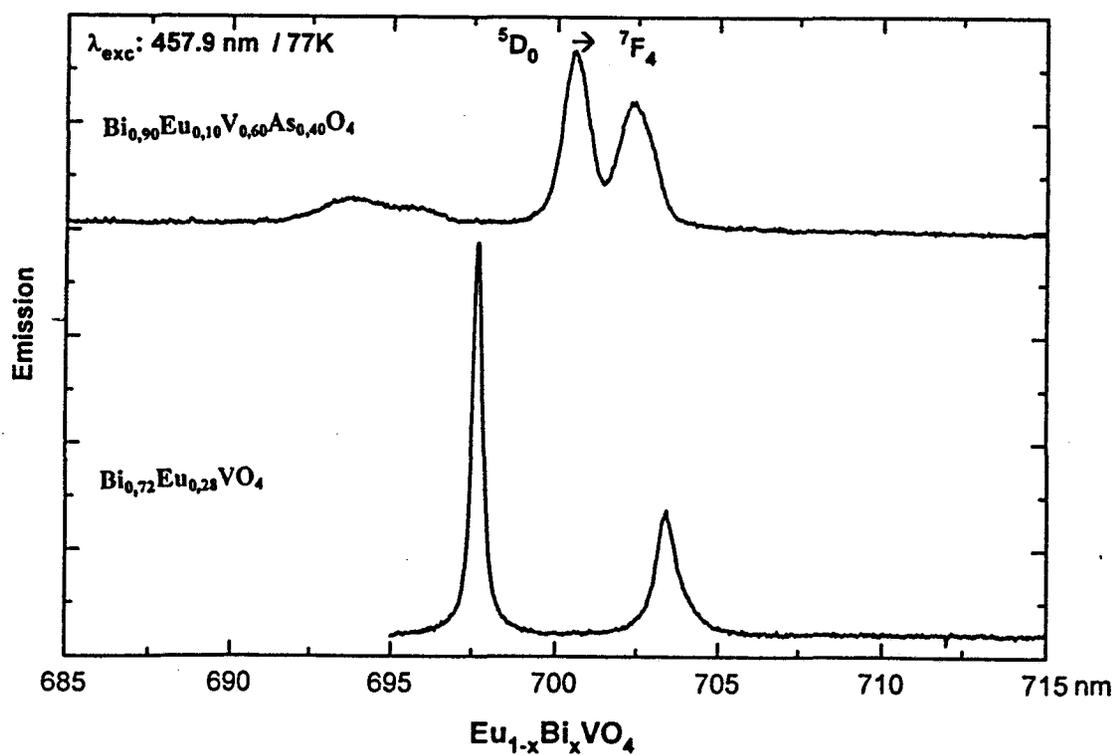


Fig.41c : Mise en évidence des transitions  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 457,9 \text{ nm}$ ).

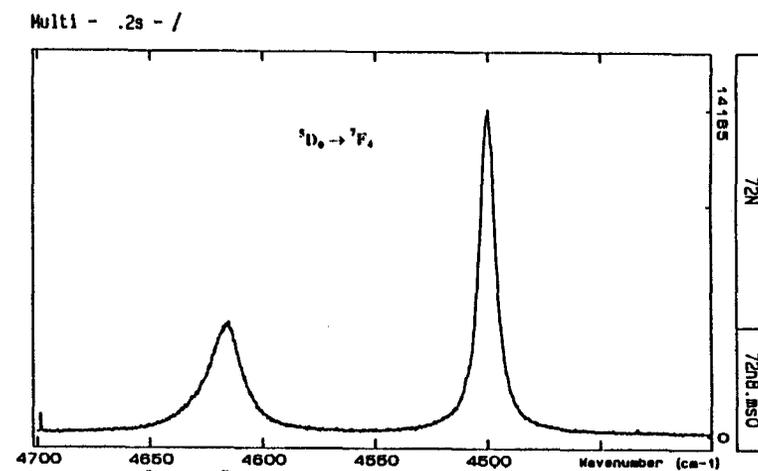
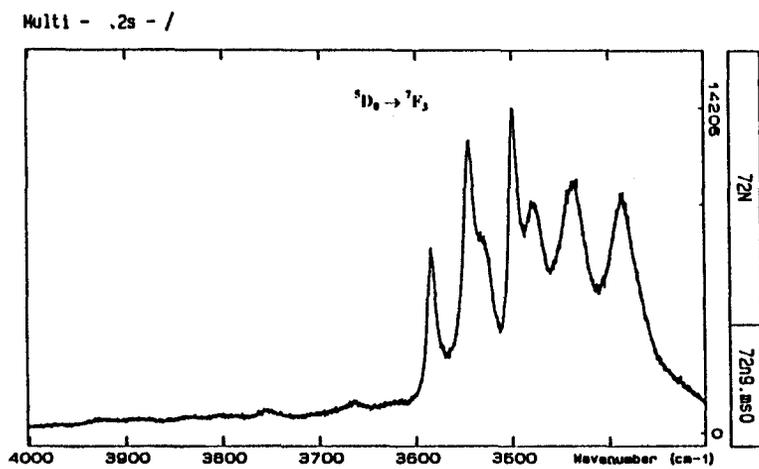
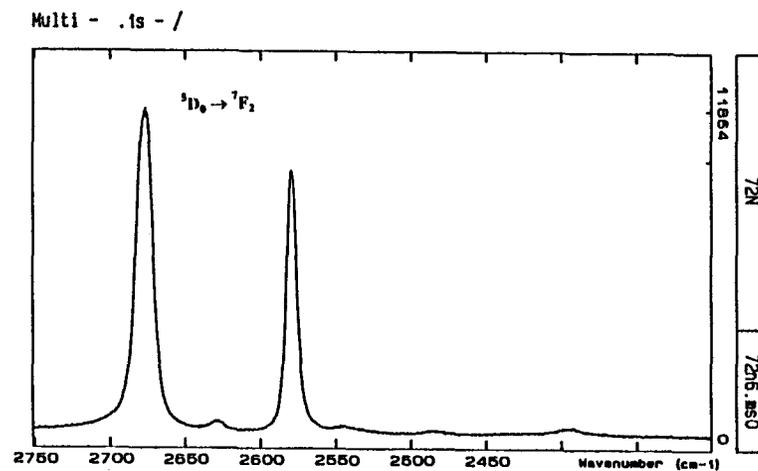
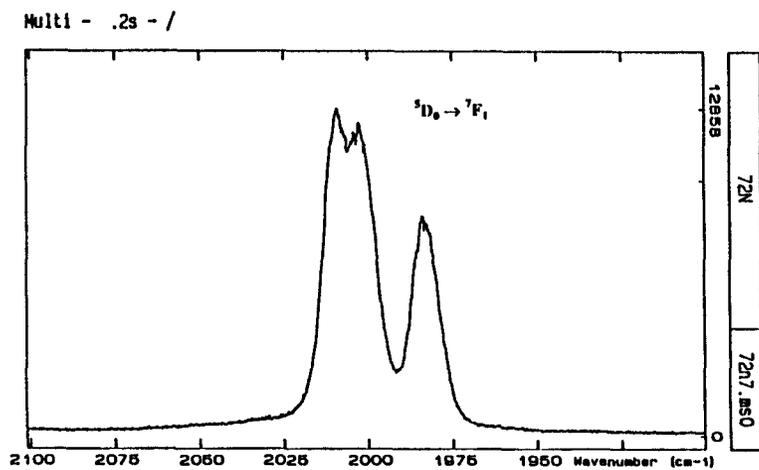


Fig.42 : Spectres de luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ ; mise en évidence des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $\lambda_{\text{exc.}} = 530,9 \text{ nm}$ ).

### III EVOLUTION DU RAPPORT $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)/I(\text{vibrations d'élongation})$

Nous avons défini le rendement  $R$  de luminescence comme étant le rapport de l'intensité des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  du cation  $\text{Eu}^{3+}$  et de l'intensité des vibrations d'élongation des anions  $\text{VO}_4^{3-}$  et  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

#### 1. Evolution en fonction de la longueur d'onde excitatrice.

L'échantillon  $\text{Bi}_{0,74}\text{Eu}_{0,26}\text{VO}_4$  correspond à la limite de la solution solide de type zircon dérivant de  $\text{EuVO}_4$ . Nous avons enregistré avec différentes raies excitatrices dans les mêmes conditions expérimentales pour chacune d'elles (excepté le temps de comptage qui est directement proportionnel à l'intensité du signal), les domaines relatifs aux mouvements d'élongations symétriques et antisymétriques vanadium-oxygène ainsi que celui correspondant aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  du cation  $\text{Eu}^{3+}$  observé à des longueurs d'onde proche de 700 nm. La figure 43 représente les enregistrements de ces deux domaines. Quelle que soit la raie excitatrice issue d'un laser à Argon ou Krypton ionisé, la puissance du faisceau laser est de l'ordre de 25 mW, les bandes caractérisant la diffusion Raman sont localisées aux mêmes valeurs de fréquences. La figure 44 représente le rapport  $R$  de l'aire sous pic du domaine des transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  à celle correspondant à la région des vibrations symétriques et antisymétriques de l'anion  $\text{VO}_4^{3-}$ . Nous constatons que pour des radiations dont l'énergie est largement suffisante pour peupler un ou plusieurs niveaux émetteurs, le rapport des intensités relatives des bandes caractérisant la luminescence à celle attribuées aux vibrations

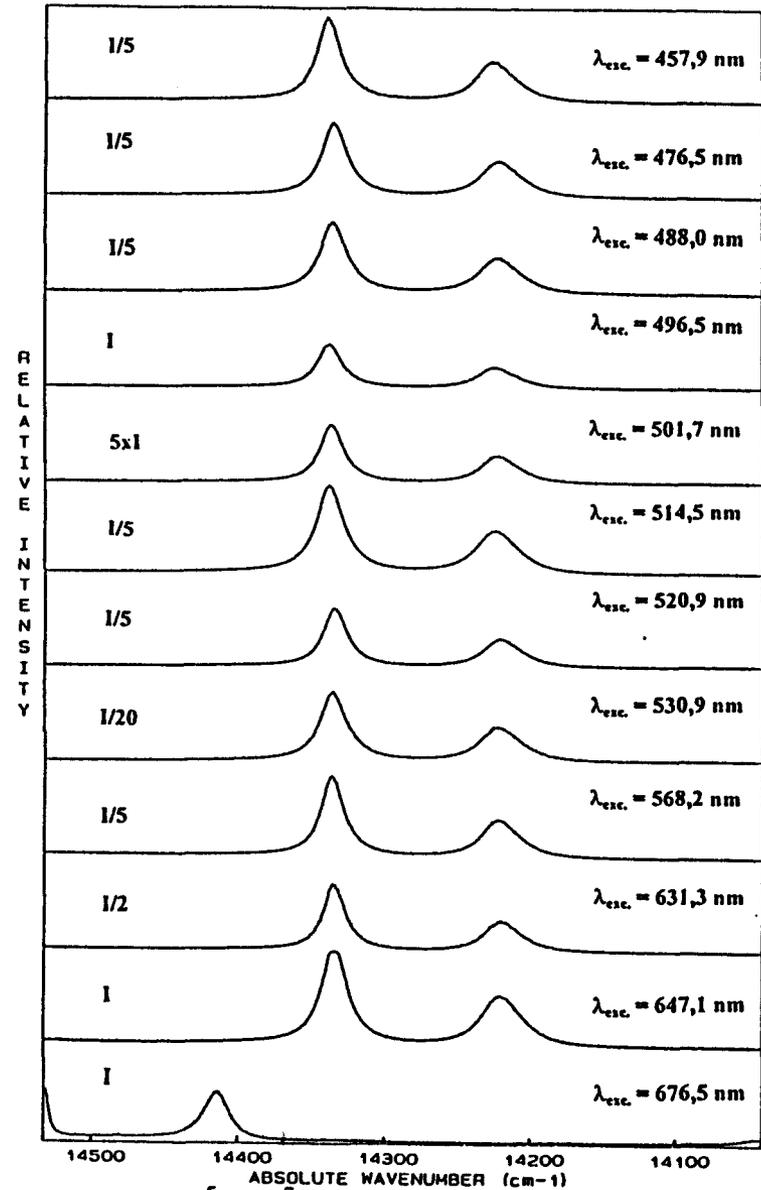
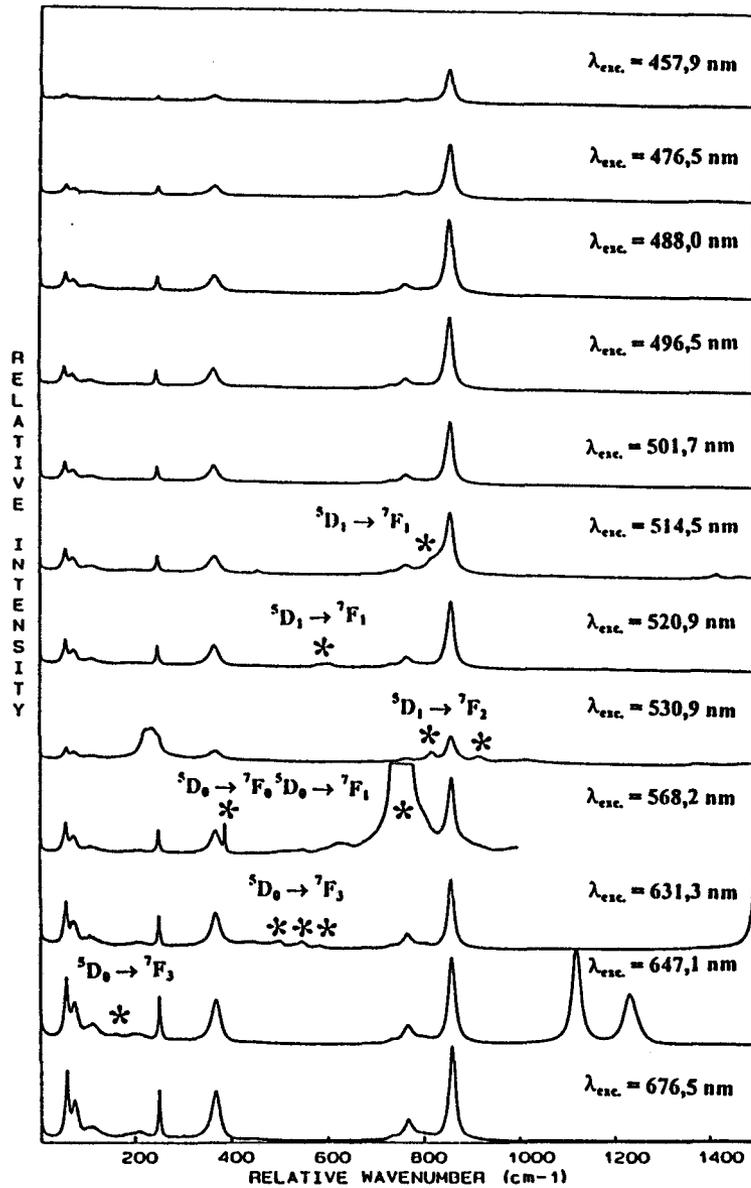


Fig.43 Evolution du spectre Raman de Bi<sub>0,74</sub>Eu<sub>0,26</sub>VO<sub>4</sub> et des transitions <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> en fonction de λ<sub>exc.</sub>

d'élongation, est anormalement faible (principalement pour les excitatrices situées à 501,7 et 496,5 nm). Nous observons une exaltation du phénomène de luminescence lorsque la longueur d'onde excitatrice se trouve en résonance ou très proche de celle-ci avec une transition  ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ , ceci est particulièrement marqué avec l'utilisation des radiations 530,9 et 457,9 nm comme raie excitatrice. Dans ces conditions expérimentales d'autres phénomènes peuvent accompagner la diffusion Raman, ce qui rend l'interprétation spectrale plus complexe.

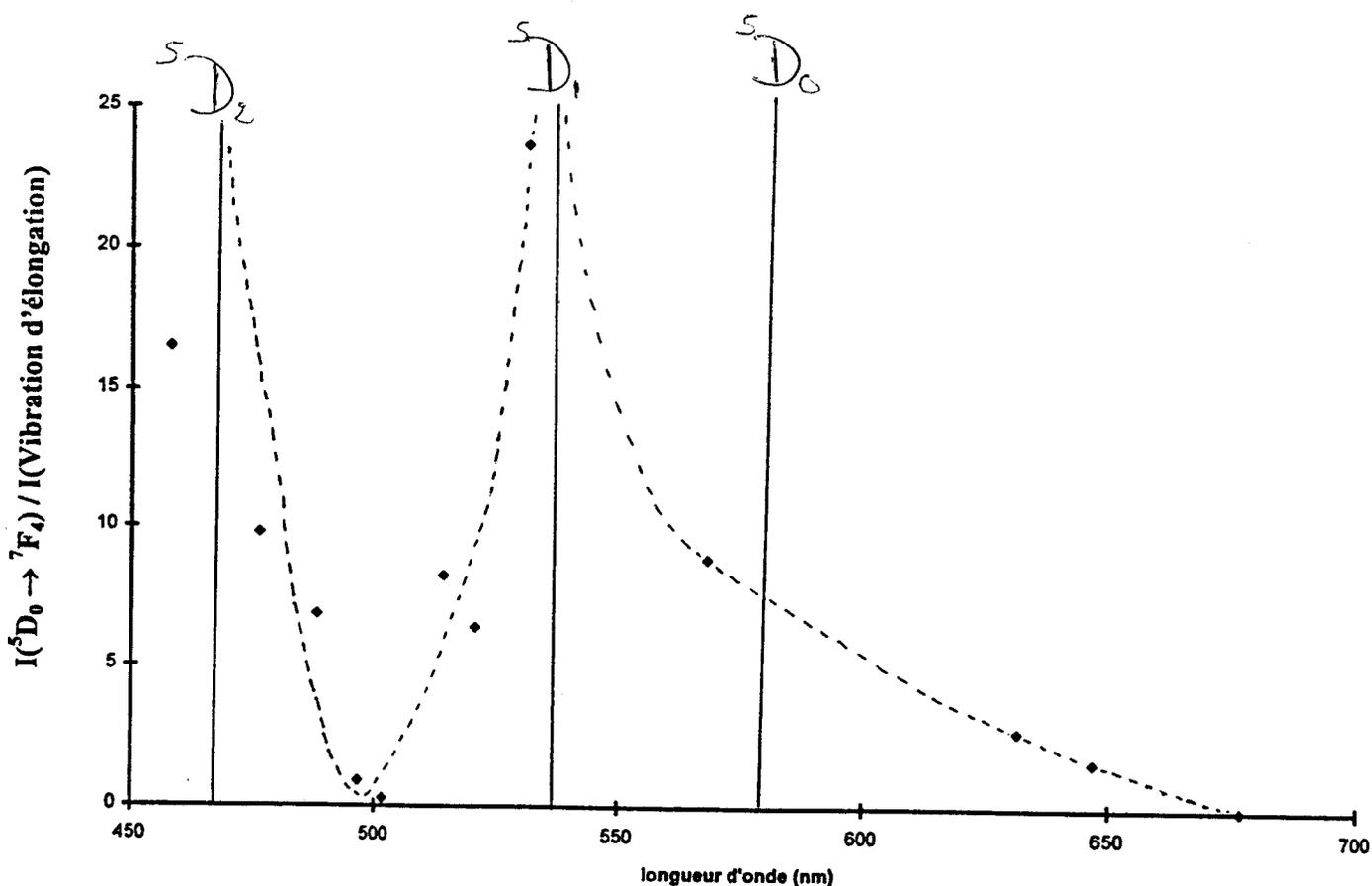


Fig.44 : Evolution du rapport  $R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4) / I(\text{vibrations d'élongation})$  en fonction de la longueur d'onde excitatrice.

Si nous ne pouvons pas exclure le rôle activateur du bismuth comme le suggèrent certains auteurs, dans notre cas il n'apparaît pas comme étant prédominant. Que l'énergie soit suffisante ou insuffisante ( $\lambda > 581$  nm), il est clair qu'il y a participation des modes de vibration pour l'obtention ou l'exaltation de la luminescence. Si l'accord est parfait pour combler ce manque d'énergie, nous observons un rendement maximal. Le profil d'excitation montre que la matrice joue un rôle capital dans un tel processus et conforte comme mécanisme principal celui de l'assistance par phonons.

## 2. Evolution en fonction du taux de Bismuth

Les figures 45a à 45f représente l'évolution du rapport R en fonction du taux de bismuth. Dans le cas des vanadates le rendement maximum se situe vers  $x = 0,74$ , limite de la solution solide de type zircon. en ce qui concerne les arséniovanadates nous constatons la présence de deux maxima et un rendement de luminescence qui est plus important que pour les vanadates seuls. Cette exaltation de la luminescence peut s'expliquer par la possibilité de plusieurs combinaison énergétiques capables d'amener les électrons sur le premier niveau émetteur. En effet à l'énergie apportée par la première harmonique de la vibration d'élongation vanadium - oxygène vient s'ajouter celle de la vibration d'élongation As-O (située vers  $810 \text{ cm}^{-1}$ ) combiné avec un mode de réseau localisé vers de  $150 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, dès que nous sommes dans un domaine biphasé, nous constatons une chute brutale du rendement de luminescence que ce soit pour les vanadates ou les arséniovanadates. Cette décroissance ne peut être attribuée à une mauvaise assistance par phonons puisque le manque d'énergie se trouve exactement comblé. Par contre, cette baisse du rendement coïncide avec l'apparition d'une autre phase qui sur le spectre de diffusion Raman se traduit par la modification des modes de réseau, correspondant à une structure de type  $\text{BiVO}_4$  car les nouvelles bandes sont larges et

localisées aux valeurs de fréquences attendues. Celle-ci est de structure fergusonite jusqu'à un taux de substitution du vanadium par l'arsenic égal à 20% et de structure scheelite au delà. Ce résultat est confirmé par les clichés de diffraction X. Il semblerait donc que cette seconde phase joue le rôle d'un "tueur" de luminescence.

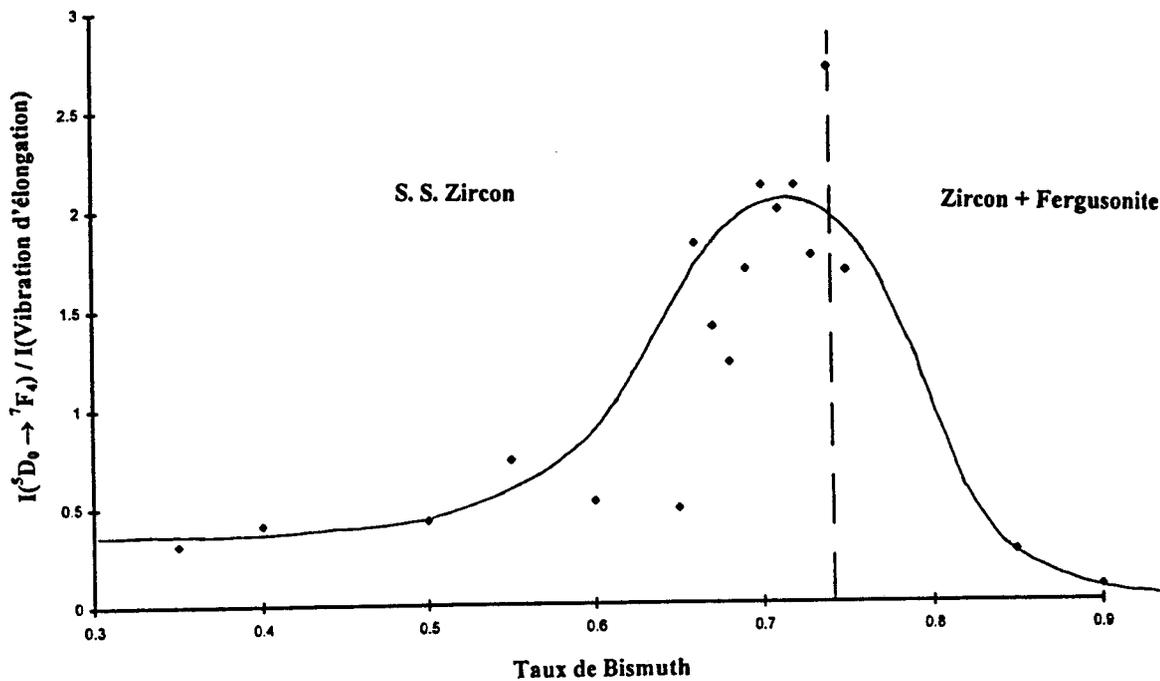


Fig. 45a : Evolution du Rapport  $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4) / I(\text{vibrations d'elongation})$  en fonction du taux de bismuth pour  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ .

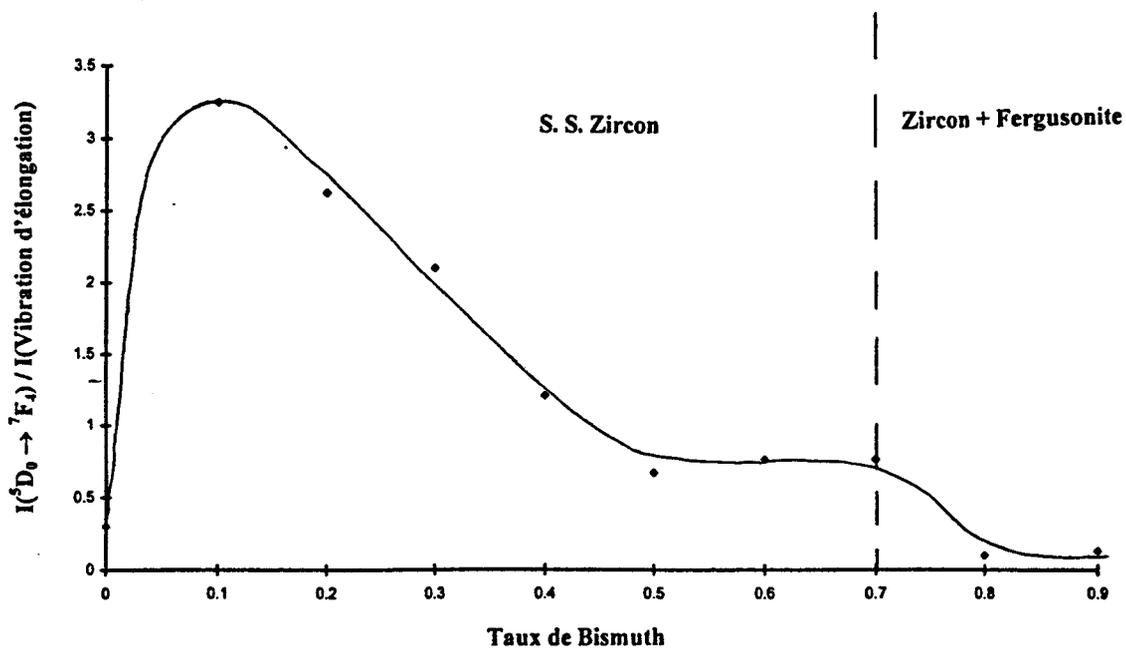


Fig. 45b : Evolution du Rapport  $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4) / I(\text{vibrations d'elongation})$  en fonction du taux de bismuth pour  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0.90}\text{As}_{0.10}\text{O}_4$ .

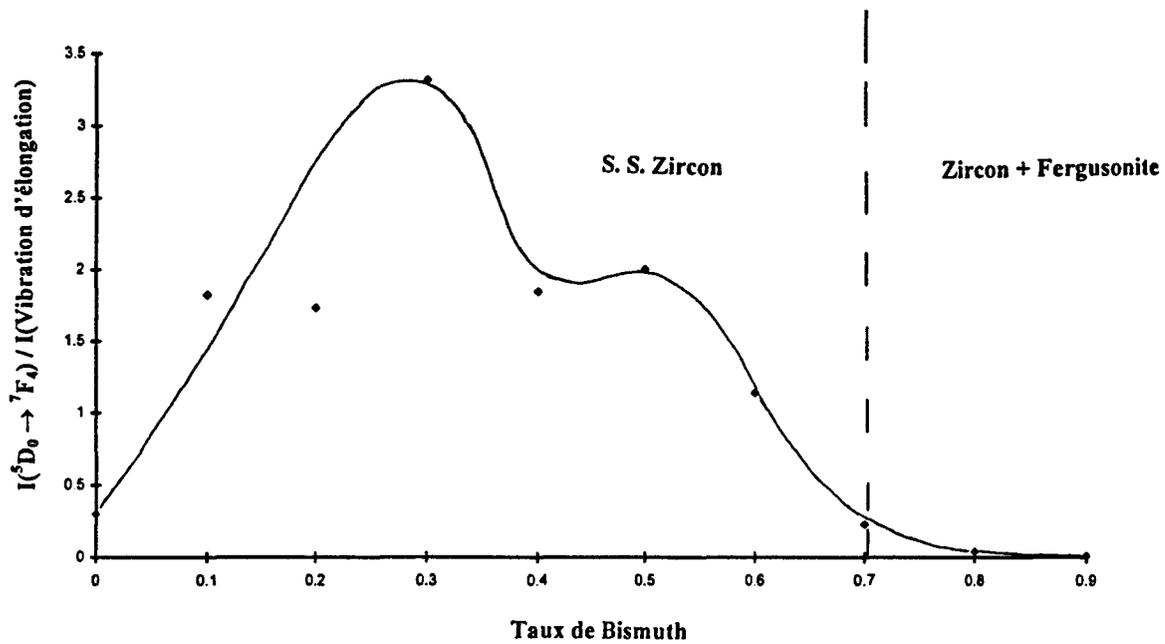


Fig.45c : Evolution du Rapport  $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4) / I(\text{vibrations d'elongation})$  en fonction du taux de bismuth pour  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,80}\text{As}_{0,20}\text{O}_4$ .

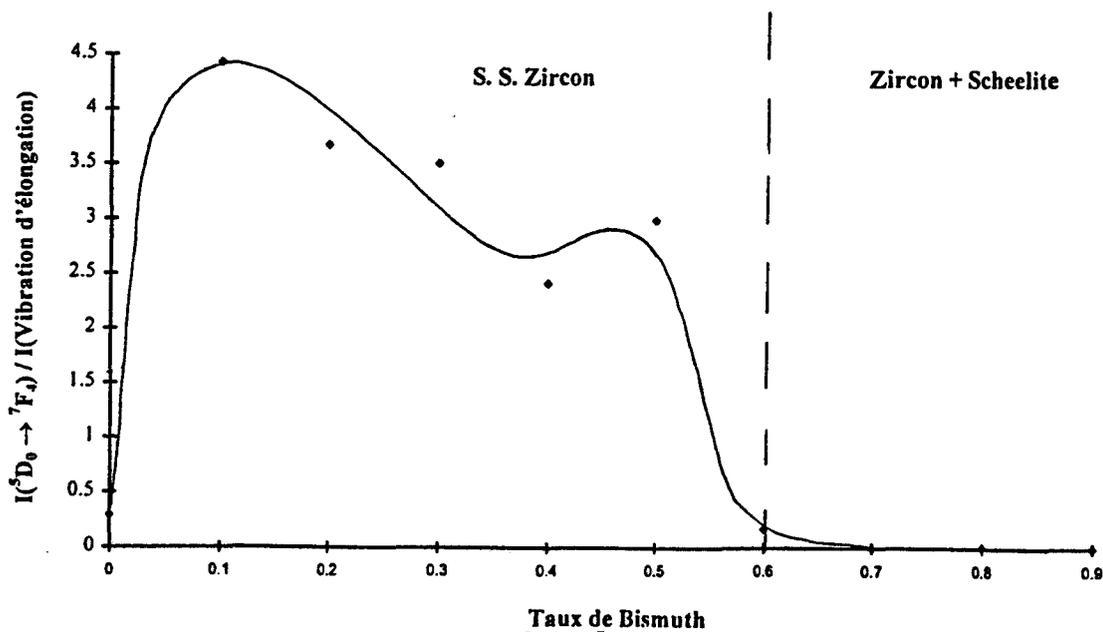


Fig.45d : Evolution du Rapport  $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4) / I(\text{vibrations d'elongation})$  en fonction du taux de bismuth pour  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,70}\text{As}_{0,30}\text{O}_4$ .

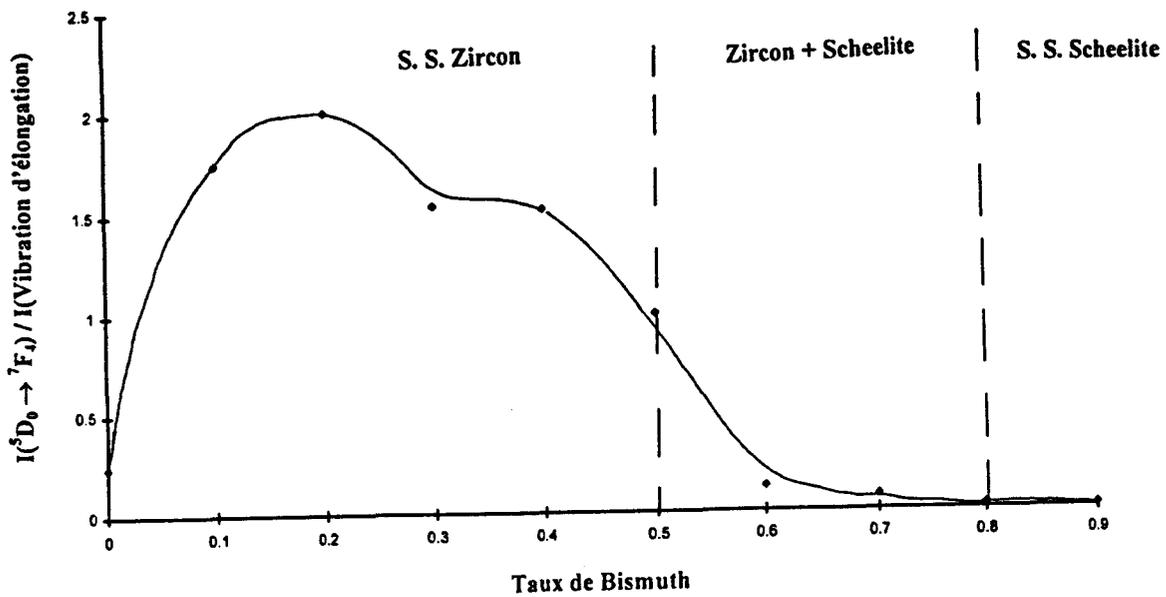


Fig.45e : Evolution du Rapport  $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4) / I(\text{vibrations d'elongation})$  en fonction du taux de bismuth pour  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,60}\text{As}_{0,40}\text{O}_4$ .

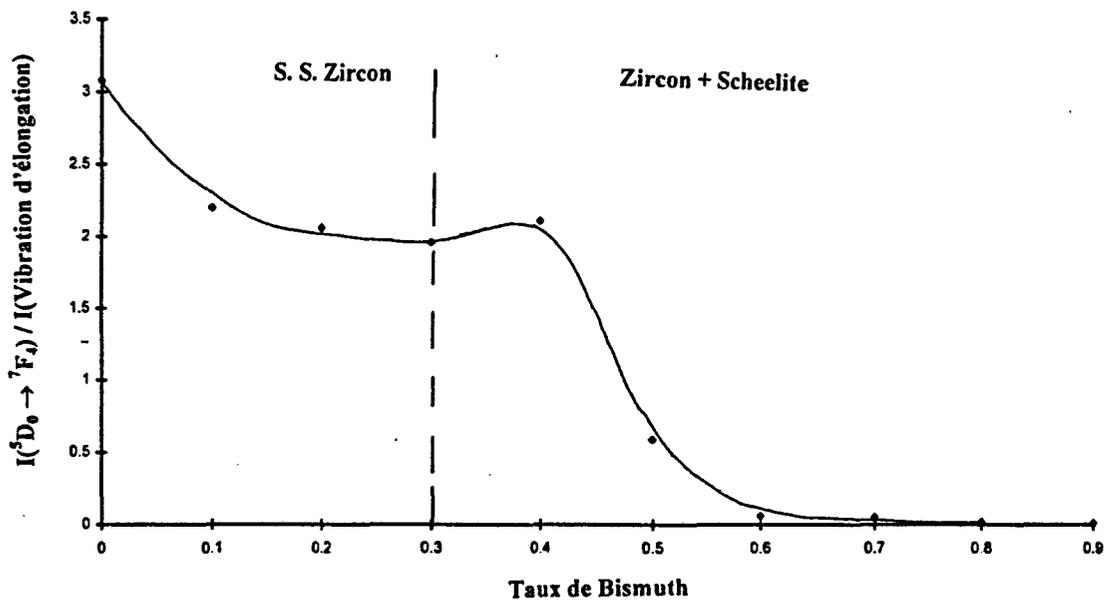


Fig.45e : Evolution du Rapport  $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4) / I(\text{vibrations d'elongation})$  en fonction du taux de bismuth pour  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{0,50}\text{As}_{0,50}\text{O}_4$ .

## **CHAPITRE V**

### **CALCUL DE CHAMP DE FORCE**

**DE  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$**

Afin de confirmer le choix de  $I4_1/amd$  comme groupe d'espace pour la solution solide de symétrie quadratique, nous avons entrepris un calcul de champs de force en utilisant une version modifiée du programme NCTB de Shimanouchi [76], les tableaux 26 et 27 rappellent les organigrammes des différents programmes. Le calcul a été réalisé pour la composition  $Bi_{0,72}Eu_{0,28}VO_4$ . Les deux groupes spatiaux  $I4_1/amd$  et  $I4_1/a$  ont été testés.

## I. PRINCIPE DE LA METHODE G-F [77].

**G** : Matrice inverse de l'énergie cinétique,

**F** : Matrice des constantes de force.

### 1. Energie cinétique

→ Coordonnées cartésiennes

Elles représentent les  $3N$  déplacements cartésiens des  $N$  atomes par rapport à leur position d'équilibre. Il s'agit d'une matrice colonne  $3N$  dont les premiers termes sont  $\Delta x_1$ ,  $\Delta y_1$  et  $\Delta z_1$ , déplacements de l'atome 1 dans les trois directions  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . L'énergie cinétique  $T$  se met alors sous la forme :

$$T = \frac{1}{2} \tilde{\xi} M \dot{\xi}$$

où  $\xi$  représente la matrice des coordonnées cartésiennes et  $M$  est une matrice diagonale dont les éléments sont les masses atomiques.

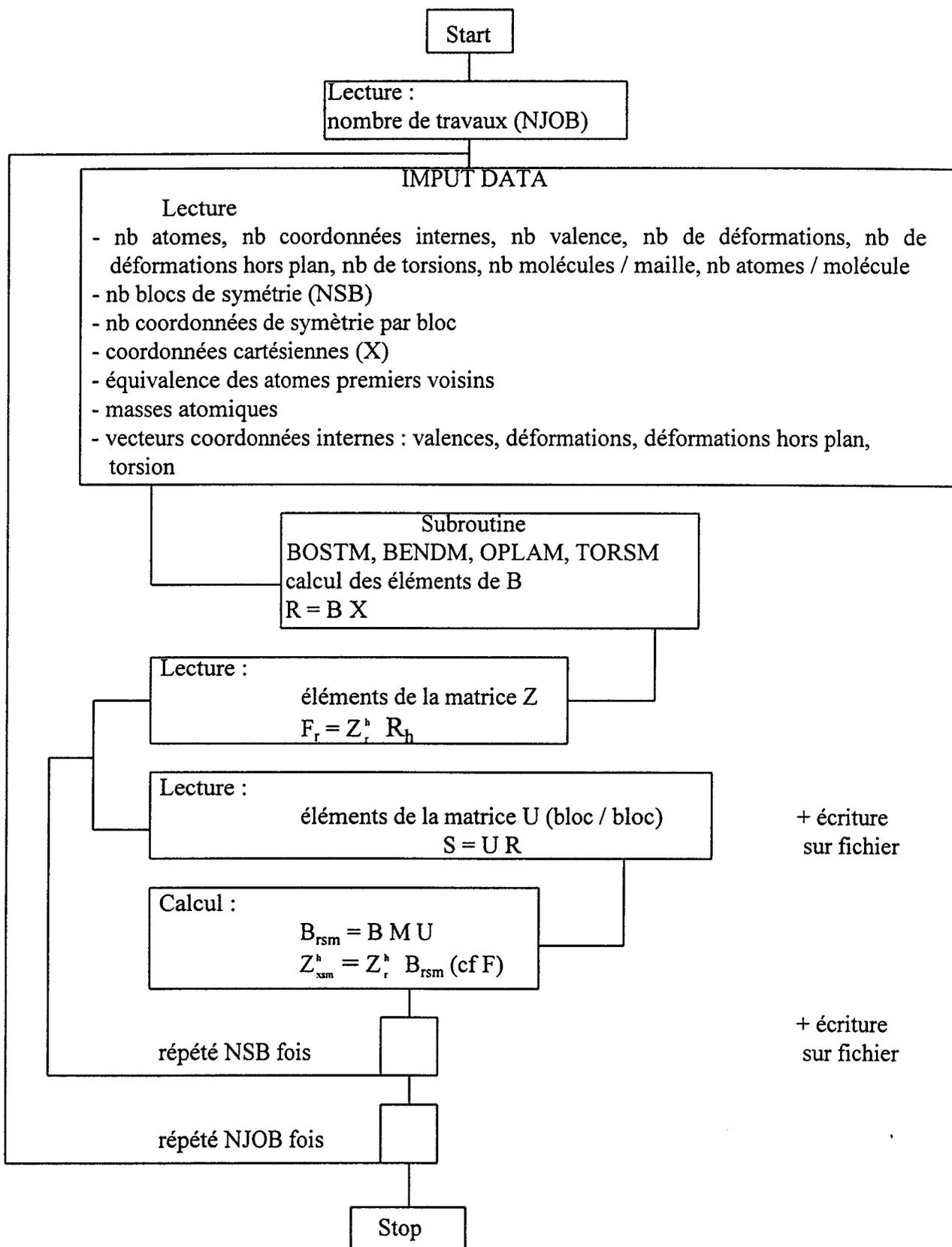


Tableau 26 : Organigramme du programme AXSMF.

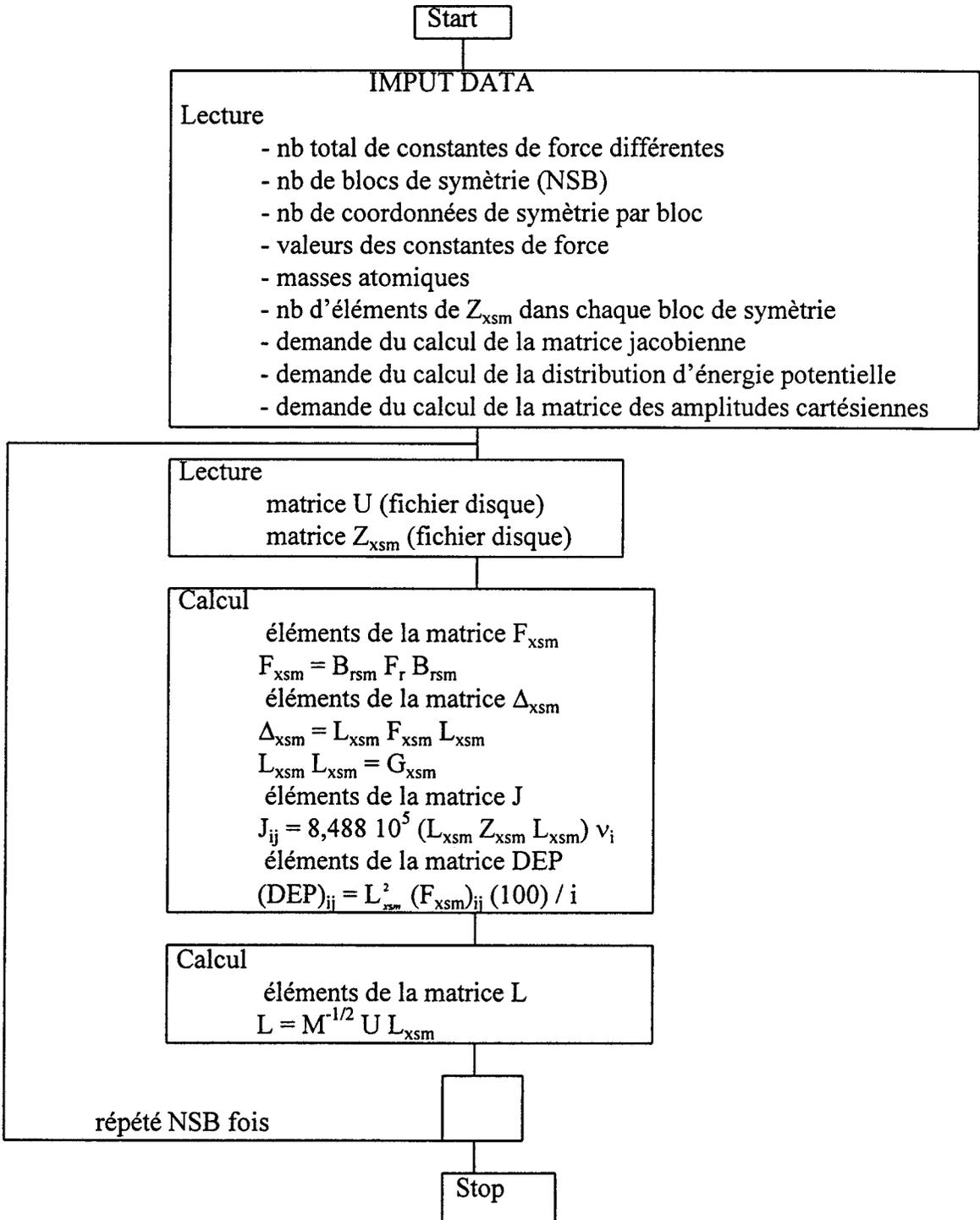


Tableau 27 : Organigramme du programme CARF.

$$M = \begin{bmatrix} m_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & . & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & . & m_N & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m_N & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m_N \end{bmatrix}$$

En introduisant la matrice des quantités de mouvement P l'expression de T devient :

$$T = \frac{1}{2} \tilde{P} M^{-1} P$$

→ **coordonnées internes**

Elles s'expriment sous la forme d'une combinaison linéaire des coordonnées cartésiennes :

$$\dot{S} = B \dot{\xi}$$

- S : matrice colonnes des 3N-6 coordonnées internes

- B : matrice de passage des coordonnées cartésiennes en coordonnées internes.

on a alors :  $T = \frac{1}{2} \tilde{P} B M^{-1} \tilde{B} P$  et  $B M^{-1} \tilde{B} = G$  Matrice inverse de l'énergie cinétique, cette matrice carrée 3N-6 est symétrique par rapport à la diagonale. En introduisant la matrice G, l'expression de T se met sous la forme :

$$2 T = \tilde{S} G^{-1} \dot{S}$$

## 2. Energie potentielle et équation séculaire

L'énergie d'une molécule potentielle est donnée au voisinage de la position d'équilibre par le développement de Taylor [80] :

$$V(q_i, q_j) = V_0 + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right) q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j$$

$q_i$  et  $q_j$  sont les coordonnées cartésiennes, pondérées par les masses.

$V_0$  : énergie potentielle du composé à l'équilibre est égale à zéro. A l'équilibre l'énergie  $V$  doit être minimum, on a donc annulation de la dérivée première  $\frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$ . Il ne reste donc (dans

l'approximation) harmonique) que :

$$V = \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j$$

On pose par définition  $\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$  comme la constante de force  $f_{ij}$  associée aux coordonnées cartésiennes, pondérées par les masses,  $q_i$  et  $q_j$ . L'énergie potentielle  $V$  est donnée par :

$$2V = \tilde{S} F S$$

-  $F$  : matrice des constantes de force,  $F$  est symétrique par rapport à la diagonale.

Afin d'éliminer les termes croisés, on introduit les coordonnées normales, ce qui conduit à :

$$S = \tilde{L} Q \text{ avec :}$$

-  $Q$  : matrice des coordonnées normales,

-  $L$  : matrice de passage des coordonnées internes aux coordonnées normales.

Les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle deviennent alors:

$$-2T = \dot{Q} \tilde{L} G^{-1} L \dot{Q}$$

$$- 2 V = \tilde{Q} \tilde{L} F L Q$$

Les résultats sont alors diagonaux. Les éléments de la matrice Q diagonalisent les deux quantités en même temps. On pose :

$$- \tilde{L} G^{-1} L = E \quad (1) \quad \text{avec } E : \text{matrice unité}$$

$$- \tilde{L} F L = \lambda \quad (2)$$

par combinaison de (1) et (2) on a :

$$- L^{-1} (G F) = L \lambda$$

les éléments de  $\lambda$  sont les valeurs propres de G F.

$$- G F L = L \lambda$$

Les valeurs propres  $\lambda_i$  sont liées au nombre d'onde des vibrations normales  $\bar{\nu}_i$  par la relation :

$$\rightarrow \lambda_i = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_i^2$$

Pour trouver les fréquences normales de vibration, il suffit de résoudre le déterminant séculaire de Wilson [81] :

$$- |G F - E \lambda_i| = 0$$

### 3. Distribution d'énergie potentielle

Pour une fréquence  $\lambda_i$  la répartition de l'énergie potentielle est donnée par la relation :

$$\rightarrow \lambda_i = \sum_i l_{ik}^2 f_{ii} + \sum_{i>j} l_{ik} l_{jk} f_{ij}$$

Les termes  $l_{ik}$  et  $l_{jk}$  représentent les éléments de la  $k^{\text{ième}}$  colonne de la matrice L, l'indice i étant relatif à la coordonnée interne  $s_i$ .

#### 4. les différents types de champs de force

→ **champ de force de valence simple (CFVS) :**

Un champ de force de valence est dit simple lorsqu'il ne fait intervenir aucune constante de force d'interaction, c'est à dire que la matrice F est supposée diagonale. Ce type de champ de force comprend deux cas. Dans le premier, seules les constantes de force de rappel sont prises en considération. Par contre dans le second cas connu sous le nom de champ de force modifié des constantes de force de répulsion entre atomes non liés s'ajoutent aux constantes de rappel. Nous avons alors un champ de force de type Urey-Bradley [82].

→ **Champ de force de valence généralisé (CFVG) :**

De tels champ de forces font intervenir des constantes de force dites d'interaction, éléments non diagonaux de la matrice F.

## II DETERMINATION DE LA MAILLE PRIMITIVE

Pour les deux structures possibles, zircon et scheelite, la maille est centrée et comprend quatre édifices formulaires. Afin de faciliter les calculs, nous considérerons que l'Europium se place en site de symétrie  $\mathcal{D}_{2d}$  dans le cas de la structure zircon et en site de symétrie  $S_4$  dans le cas de la structure scheelite. Afin de réaliser le calcul de champs de forces, il est nécessaire de déterminer la maille primitive de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ . Le motif est constitué de deux atomes de Vanadium, deux cations M et de huit atomes d'oxygènes. Pour la masse du cation nous avons pris un poids statistique ( $28\% m_{\text{Eu}} + 72\% m_{\text{Bi}}$ ).

→ Détermination des paramètres de maille :

La maille primitive est triclinique de groupe spatial  $P\bar{1}$ . Les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  de la maille I sont reliés aux vecteurs  $\vec{a}_p$ ,  $\vec{b}_p$  et  $\vec{c}_p$  de la maille primitive (figures 46a et 46b) par les relations suivantes :

$$\rightarrow \vec{a}_p = \vec{a}$$

$$\rightarrow \vec{b}_p = \vec{b}$$

$$\rightarrow \vec{c}_p = \frac{1}{2} \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{b} + \frac{1}{2} \vec{c}$$

$$\text{d'où : } \begin{bmatrix} \vec{a}_p \\ \vec{b}_p \\ \vec{c}_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{bmatrix}$$

Les paramètres de maille sont réunis dans le tableau ci-dessous :

Paramètres	Valeur
$a_p$	7,283Å
$b_p$	7,283Å
$c_p$	6,072Å
$\alpha$	53,151°
$\beta$	53,151°
$\gamma$	90°

Tableau 28 : Paramètres de la maille primitive.

→ Coordonnées fractionnaires des atomes du motif :

la matrice de passage des coordonnées des atomes de la maille P à la maille I est

$$\begin{bmatrix} x_p \\ y_p \\ z_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Pour chacun des groupes spatiaux; la description du motif en utilisant la carte de symétrie (x, y, z) se fait de la façon suivante :

atomes	zircon			scheelite		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Cation	0,625	0,875	0,75	0,625	0,375	0,75
Vanadium	0,875	0,625	0,25	0,875	0,125	0,25
oxygène1	0,7072	0,6351	0,5856	0,8651	0,2994	-0,0858
oxygène2	0,7072	0,2793	0,5856	1,2207	0,2863	-0,0858
oxygène3	0,86490	0,7928	-0,0856	0,7137	0,1349	0,5858
oxygène4	1,22070	0,7928	-0,0856	0,7005	-0,0221	0,5858

**Tableau 29 : Position des atomes du motif dans la maille primitive.**

Par application de la seconde carte de symétrie (-x, -y, -z), nous déduisons les coordonnées du second motif.

### III CALCUL DE CHAMP DE FORCE DE $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ .

Les coordonnées cartésiennes ont été déduites de la structure cristalline. Nous avons tenu compte des environnements de chaque atome de la maille primitive jusqu'à une distance de 5Å Comme nous l'avons vu au chapitre IV, pour les structures zircon et scheelite, nous

plaçons l'Europium respectivement dans un site de symétrie  $D_{2d}$  et  $S_4$ . Pour les modes normaux de vibration, nous obtenons les dénombrements suivants :

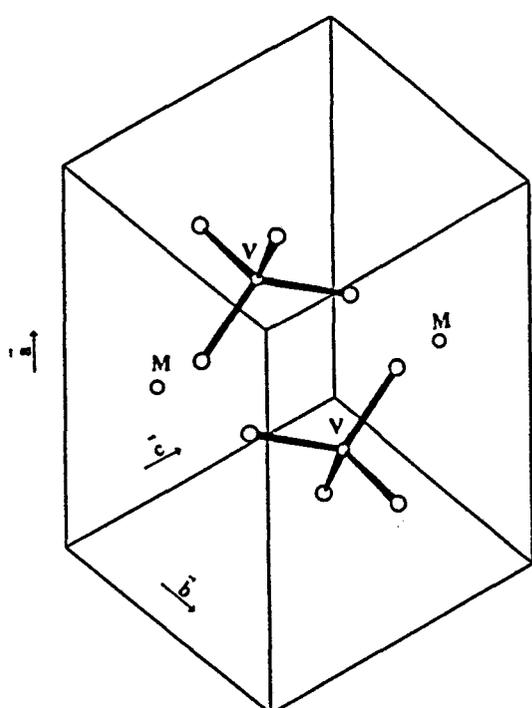
$$\rightarrow \Gamma_{\text{total}} = 2A_{1g} + 2A_{2g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g + A_{1u} + 4A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 5E_u \text{ (zircon)}$$

$$\rightarrow \Gamma_{\text{total}} = 3A_g + 5B_g + 10E_g + 5A_u + 3B_u + 10E_u \text{ (scheelite)}.$$

Après avoir éliminer les distances équivalentes nous en retenons finalement 62 dans le cas de la structure zircon et 76 pour la structure scheelite.

### 1. Définition des coordonnées internes et des constantes de force

Les élongations des liaisons V-O, les déformations d'angle O-V-O, les interactions non liantes : C...C, V...V, C...V, C...O, O...O d'anions différents ainsi que les interactions V...O d'anions différents constituent l'ensemble des coordonnées internes considérées dont les caractéristiques sont données dans les tableaux 30 et 31



- M : Cation
- V : Vanadium
- O : Oxygène

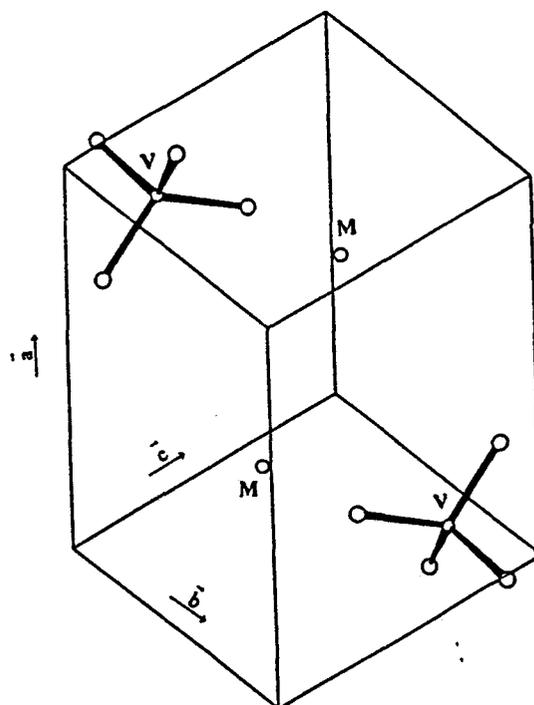


Fig.46a : Maille primitive de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  structure zircon.

Fig.46b : Maille primitive de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  structure scheelite.

Distance interatomique en Å	caractéristiques
1,686	liaison V-O de l'anion $\text{VO}_4^{3-}$
2,591	interaction O....O de l'anion $\text{VO}_4^{3-}$
2,832	
2,405	interaction Cation-Oxygène
2,499	
4,464	
4,708	
4,965	
2,866	interaction O....O d'anions différents
3,126	
3,482	
3,683	
3,911	
4,503	
4,513	
4,692	
4,971	
3,568	
3,901	
4,420	
4,830	
3,217	interaction Cation....Vanadium
3,981	
3,981	interaction Cation....Cation et Vanadium....Vanadium

**Tableau 30 : caractérisation des coordonnées internes de  $\text{VO}_4^{3-}$  (zircon).**

distance interatomique en Å	caractéristiques	
1,687	liaison V-O de l'anion $\text{VO}_4^{3-}$	
2,592	interaction O...O de l'anion $\text{VO}_4^{3-}$	
2,833		
2,406	interaction Cation...oxygène	
2,499		
4,426		
4,504		
4,671		
4,745		
4,965		
2,867		interaction O...O d'anions différents
3,070		
3,182		
3,483		
3,683		
3,914		
4,425		
4,513		
4,580		
4,694		
4,902		
3,569	interaction V...O d'anions différents	
3,856		
3,946		
4,426		
4,794		
4,867	interaction Cation...Vanadium	
3,217		
3,981	interaction Cation...Cation et Vanadium...Vanadium	
3,981		

Tableau 27 : caractérisation des coordonnées internes de  $\text{VO}_4^{3-}$  (scheelite).

Le champ de force retenu nous amène à retenir 31 constantes de forces dans l'hypothèse de la structure zircon ( $I4_1/amd$ ). Elles se répartissent de la façon suivante :

- 1 constantes de force pour la liaison V-O,
- 2 constantes de force pour la déformation angulaire O-V-O,
- 5 constantes de force pour les interactions cation....oxygène,
- 2 constantes de force pour les interactions liaison....angle d'un même anion,
- 2 constantes de force pour les interactions angle....angle d'un même anion,
- 9 constantes de force pour les interactions oxygène....oxygène d'anions

différents,

- 2 constantes de force pour les interactions cation....vanadium,
- 4 constantes de force pour les interactions vanadium....oxygène d'anions

différents,

- 1 constante de force pour les interactions cation....cation et
- 1 constante de force pour les interactions vanadium....vanadium.

Pour la structure scheelite ( $I4_1/a$ ), les 37 constantes de forces se répartissent de la manière qui suit :

- 1 constantes de force pour la liaison V-O,
- 2 constantes de force pour la déformation angulaire O-V-O,
- 2 constantes de force pour les interactions liaison....angle d'un même anion,
- 2 constantes de force pour les interactions angle....angle d'un même anion,
- 7 constantes de force pour les interactions cation....oxygène,

- 11 constantes de force pour les interactions oxygène....oxygène d'anions différents,
- 2 constantes de force pour les interactions cation....vanadium,
- 6 constantes de force pour les interactions vanadium....oxygène d'anions différents,
- 1 constante de force pour les interactions cation....cation et
- 1 constante de force pour les interactions vanadium....vanadium.

## **2. Résultats et discussion**

Les tableaux 32 et 33 regroupent respectivement les valeurs des constantes de force, les fréquences calculées et observées sur le spectre de diffusion Raman pour chacune des deux hypothèses testées. La distribution des énergies potentielles pour les groupes spatiaux  $I4_1/amd$  et  $I4_1/a$  est reportée respectivement aux tableaux 34 et 35. Seules les valeurs supérieures à 12% ont été prises en considération.

Constante de force	Valeur pour I4 <sub>1</sub> /amd	Valeur pour I4 <sub>1</sub> /a	Distance interatomique(Å)
f <sub>r</sub> (V-O)	5,10	6,25	1,687
f <sub>rr</sub>	1,20	1,56	2,591
f <sub>α</sub> (O-V-O)	1,13	1,45	2,832(O...O)
f <sub>αα</sub>	0,30	0,22	
f <sub>rα</sub>	0,23	0,48	
f <sub>i</sub> (C...O)	0,07	0,50	2,405
f <sub>i</sub> (O...O)	0,05	0,20	2,866
f <sub>i</sub> (C...V)	0,10	0,31	3,217
f <sub>i</sub> (V...O)	0,05	0,30	3,568
f <sub>i</sub> (C...C)	0,02	0,54	3,981
f <sub>i</sub> (V...V)	0,06	0,85	3,981

**Tableau 32 : Constantes de force (en mdyn/Å) pour Bi<sub>0,72</sub>Eu<sub>0,28</sub>VO<sub>4</sub>.**

	Fréquence calculée (I4 <sub>1</sub> /amd)	Fréquence calculée (I4 <sub>1</sub> /a)	Fréquence observée
Modes internes			
$\nu_1(\text{VO}_4^{3-})$	858(A <sub>1g</sub> )	860(A <sub>g</sub> )	860
$\nu_2(\text{VO}_4^{3-})$	370(A <sub>2g</sub> )	369(A <sub>g</sub> )	369
	252(B <sub>2g</sub> )	869(B <sub>g</sub> )	
$\nu_3(\text{VO}_4^{3-})$	731(B <sub>2g</sub> )	734(B <sub>g</sub> )	734
	772(E <sub>g</sub> )	766(E <sub>g</sub> )	767
$\nu_4(\text{VO}_4^{3-})$	250(B <sub>1g</sub> )	251(E <sub>g</sub> )	250
	449(E <sub>g</sub> )	454(B <sub>g</sub> )	444
modes de Réseau	688(A <sub>2g</sub> )	680(A <sub>g</sub> )	
		555(E <sub>g</sub> )	
	199(E <sub>g</sub> )	203(B <sub>g</sub> )	204
	180(E <sub>g</sub> )		
	120(B <sub>1g</sub> )	115(E <sub>g</sub> )	114
	74(E <sub>g</sub> )	80(E <sub>g</sub> )	76
	66(B <sub>1g</sub> )	60(B <sub>g</sub> )	59

Tableau 33 : Fréquences Raman observées et calculées en cm<sup>-1</sup> pour Bi<sub>0,72</sub>Eu<sub>0,28</sub>VO<sub>4</sub>.

Fréquence calculée (cm <sup>-1</sup> )	Fréquence observée (cm <sup>-1</sup> )	Σ PED
858(A <sub>1g</sub> )	860	63f <sub>r</sub> + 29f <sub>rr</sub>
370(A <sub>2g</sub> )	369	57f <sub>r</sub> + 78f <sub>α</sub> - 55f <sub>αα</sub>
252(B <sub>2g</sub> )		16f <sub>i</sub> (C....O) + 48f <sub>i</sub> (O....O) + 20f <sub>i</sub> (V....O) + 86f <sub>α</sub> - 71f <sub>αα</sub>
731(B <sub>2g</sub> )	734	94f <sub>r</sub> + 21f <sub>α</sub> - 12f <sub>ra</sub> - 13f <sub>rr</sub>
772(E <sub>g</sub> )	767	124f <sub>r</sub> - 29f <sub>rr</sub>
250(B <sub>1g</sub> )	250	16f <sub>i</sub> (C....O) + 14f <sub>i</sub> (O....O) + 8f <sub>α</sub> - 72f <sub>αα</sub>
449(E <sub>g</sub> )	444	16f <sub>i</sub> (O....O) + 60f <sub>α</sub> + 14f <sub>αα</sub>
688(A <sub>2g</sub> )		67f <sub>r</sub> + 16 f <sub>rr</sub>
199(E <sub>g</sub> )	204	18f <sub>i</sub> (C....O) + 48f <sub>i</sub> (O....O) + 22 f <sub>i</sub> (V....O)
180(E <sub>g</sub> )		34f <sub>i</sub> (C....O) + 60f <sub>i</sub> (O....O)
120(B <sub>1g</sub> )	114	35f <sub>i</sub> (C....O) + 79f <sub>i</sub> (O....O) + 33f <sub>i</sub> (C....V) - 72f <sub>i</sub> (V....O)
74(E <sub>g</sub> )	76	70f <sub>i</sub> (C....O) + 15f <sub>i</sub> (C....V)
66(B <sub>1g</sub> )	59	54f <sub>i</sub> (C....O) + 31f <sub>i</sub> (O....O) + 32f <sub>i</sub> (C....V) - 26f <sub>i</sub> (V....O)

**Tableau 34 : Distribution des énergies potentielles (G.S. : I4<sub>1</sub>/amd).**

Fréquence calculée (cm <sup>-1</sup> )	Fréquence observée (cm <sup>-1</sup> )	Σ PED
860(A <sub>g</sub> )	860	53f <sub>r</sub> + 15f <sub>i</sub> (M...O) + 17f <sub>i</sub> (O...O) + 15f <sub>ra</sub>
369(A <sub>g</sub> ) 869(B <sub>g</sub> )	369	41f <sub>i</sub> (O...O) + 18f <sub>i</sub> (V...O) + 103f <sub>α</sub> - 95f <sub>αα</sub> 51f <sub>r</sub> + 29f <sub>rr</sub> + 13f <sub>i</sub> (M...O)
734(B <sub>g</sub> ) 766(E <sub>g</sub> )	734 767	112f <sub>r</sub> + 26f <sub>α</sub> - 44f <sub>ra</sub> + 14f <sub>αα</sub> 144f <sub>r</sub> - 35f <sub>ra</sub>
251(E <sub>g</sub> )	250	16f <sub>r</sub> + 117f <sub>i</sub> (M...O) - 99f <sub>i</sub> (O...O) + 17f <sub>i</sub> (V...O) + 57f <sub>α</sub> - 25f <sub>ra</sub> + 34f <sub>αα</sub>
454(B <sub>g</sub> )	444	34f <sub>i</sub> (M...O) + 54f <sub>i</sub> (O...O)
680(A <sub>g</sub> ) 555(E <sub>g</sub> )		59f <sub>r</sub> + 35f <sub>rr</sub> + 21f <sub>α</sub> - 18f <sub>αα</sub> 12f <sub>r</sub> + 28f <sub>i</sub> (M...O) + 20f <sub>i</sub> (O...O) + 36f <sub>α</sub> - 18f <sub>ra</sub> + 22f <sub>αα</sub>
203(B <sub>g</sub> )	204	80f <sub>i</sub> (M...O) + 18f <sub>i</sub> (O...O) + 39f <sub>i</sub> (M...V) - 30 f <sub>i</sub> (V...V)
115(E <sub>g</sub> )	114	119f <sub>r</sub> - 29f <sub>rr</sub> + 193f <sub>i</sub> (M...O) - 35f <sub>i</sub> (O...O) + 139f <sub>i</sub> (M...V) + 286f <sub>i</sub> (V...O) - 21f <sub>i</sub> (M...M) - 465f <sub>i</sub> (V...V) + 229f <sub>α</sub> - 142f <sub>ra</sub> + 138f <sub>αα</sub>
80(E <sub>g</sub> )	76	290f <sub>i</sub> (M...O) - 26f <sub>i</sub> (O...O) - 205f <sub>i</sub> (M...M) - 188f <sub>i</sub> (V...V) + 85f <sub>α</sub> + 51f <sub>αα</sub>
60(B <sub>g</sub> )	59	60f <sub>r</sub> - 58f <sub>rr</sub> + 433f <sub>i</sub> (M...O) + 59f <sub>i</sub> (O...O) + 139f <sub>i</sub> (M...V) - 107f <sub>i</sub> (M...M) - 209f <sub>i</sub> (V...V) + 14f <sub>α</sub> - 24f <sub>ra</sub>

Tableau 31 : Distribution des énergies potentielles (G.S. : I4<sub>1</sub>/a).

Dans les deux cas nous, observons un bon accord entre les spectres de diffusion Raman simulé et observé. L'écart moyen entre les fréquences calculées et observées sur l'ensemble du spectre est d'environ 0,4%. Cependant nous observons quelques anomalies en ce qui concerne la structure de type scheelite :

→ La deuxième composante de la fréquence  $\nu_2(\text{VO}_4^{3-})$  est calculée à  $869 \text{ cm}^{-1}$ , nous obtenons donc un couplage de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui n'est pas possible.

→ Nous avons dû utiliser une constante de force principale qui a une valeur beaucoup plus élevée que celle reporté par Escobar et al [83] dans le cas de  $\text{EuVO}_4$ . En effet, il donne une constante de force  $f_r(\text{V-O})$  de  $5 \text{ m dyn}/\text{\AA}$ , valeur proche de celle que nous avons utilisée dans l'hypothèse de la structure Zircon.

→ Nous constatons une variation anormale des constantes de forces principalement Oxygène....Oxygène en fonction de la distance interatomique. En effet, nous ne pouvons pas suivre une variation linéaire, ce qui est le cas de  $I4_1/amd$ .

Ces observations confirment le choix de la structure zircon pour la solution solide de symétrie quadratique mise en évidence dans le diagramme binaire  $\text{EuVO}_4\text{-BiVO}_4$ .

## CONCLUSION DES TROIS DERNIERS CHAPITRES

→ l'étude par spectrométrie de diffusion Raman confirme les domaines d'existence des solution solide du système  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$  mis en évidence par diffraction des rayons X.

→ Les résultats obtenus par spectrométrie de luminescence montrent une exaltation plus importante de la luminescence de l'Europium dans le cas des arséniovanadates de Bismuth et d'Europium que dans le cas des vanadates seuls [84].

→ Le calcul de champ de force réalisé pour la composition  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  en utilisant une version modifiée du programme NCTB de Shimanouchi confirme le choix de  $I4_1/amd$  comme groupe spatial de la solution solide de symétrie quadratique  $Q_1$  [83].

## PERSPECTIVES

Des exemples dans la littérature montrent que l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  peut être incorporé à des matrices vitreuses afin de leur conférer des propriétés optiques [86-88]. De ce fait l'utilisation potentielle de nos matériaux en optique ou dans la fabrication des lasers nous a conduits à essayer de les insérer dans une matrice vitreuse. Le point de départ de notre étude étant les vanadates de Bismuth et d'Europium, nous avons essayé d'insérer  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  dans un mélange composé de 70% de  $\text{SiO}_2$  et 30% de  $\text{Na}_2\text{O}$  qui présente l'avantage d'être liquide à  $850^\circ\text{C}$  (Fig.47)

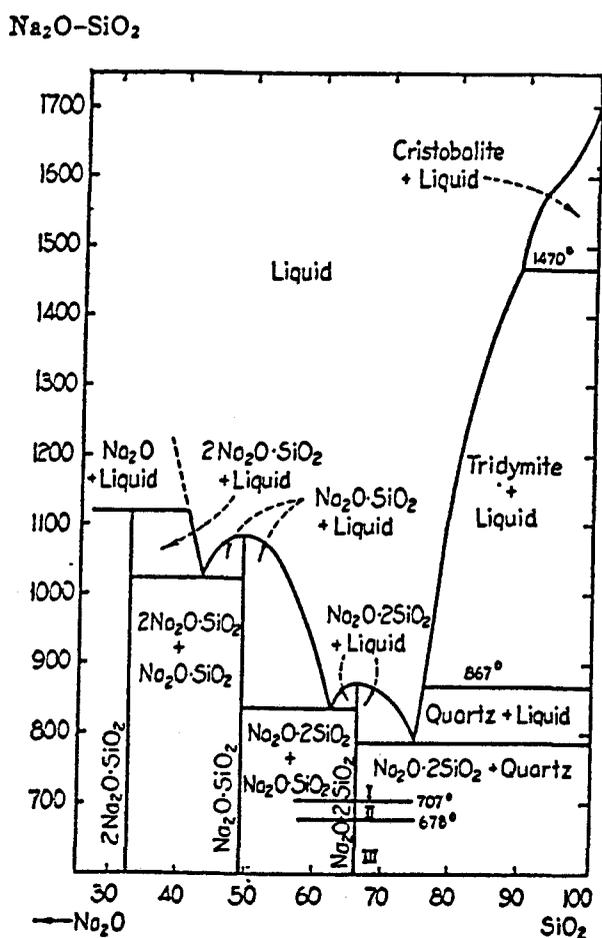


Fig.47 : Diagramme de phase  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$  d'après [89].

Les oxydes pesés dans les proportions stoechiométriques sont broyés dans un mortier en agate, le mélange réactionnel est ensuite porté à 900°C pendant plusieurs heures. Le verre est alors obtenu après trempe à l'eau.

#### **Taux de dopage compris entre 0% et 30% :**

Nous constatons l'absence de raie sur les clichés de diffraction de rayons X, nous avons donc la formation d'un composé amorphe, ceci est confirmé par l'analyse par spectrométrie de diffusion Raman. En effet nous obtenons des spectres de raies larges (Fig 48) et la présence d'une bande de basse fréquence, située à 44  $\text{cm}^{-1}$  pour un taux de dopage de 20%, appelé pic de Boson et qui traduit le désordre dans le matériaux [90]. Les transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  et  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  sont mises en évidence (Fig.49), le verre dopé conserve donc les propriétés de luminescence induites par l'Europium.

#### **Taux de dopage supérieur à 30% :**

A partir de 30% de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ , il n'est plus possible de l'insérer totalement. En effet à partir de ce taux de dopage, des raies relatives à  $\text{EuVO}_4$  apparaissent sur le diffractogramme X. La présence de  $\text{EuVO}_4$  est confirmée à la fois par la présence des raies à 877  $\text{cm}^{-1}$  et à 260  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre de diffusion Raman (Fig. 48).

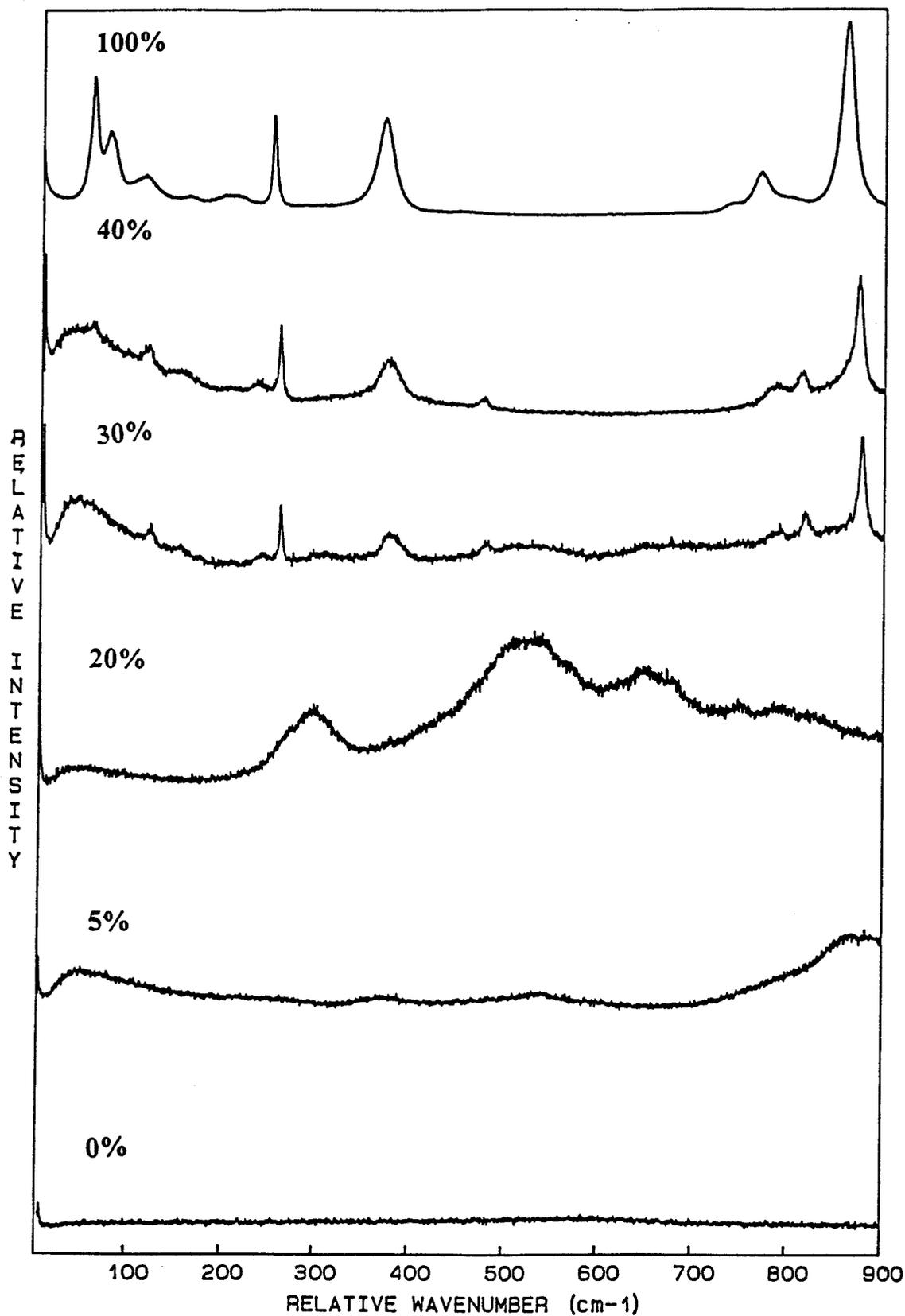


Fig.48 : Spectres de diffusion Raman à température ambiante de 70% SiO<sub>2</sub>, 30% Na<sub>2</sub>O

dopé par Bi<sub>0,72</sub>Eu<sub>0,28</sub>VO<sub>4</sub> (6-900 cm<sup>-1</sup>, λ<sub>exc.</sub> = 647,1 nm).

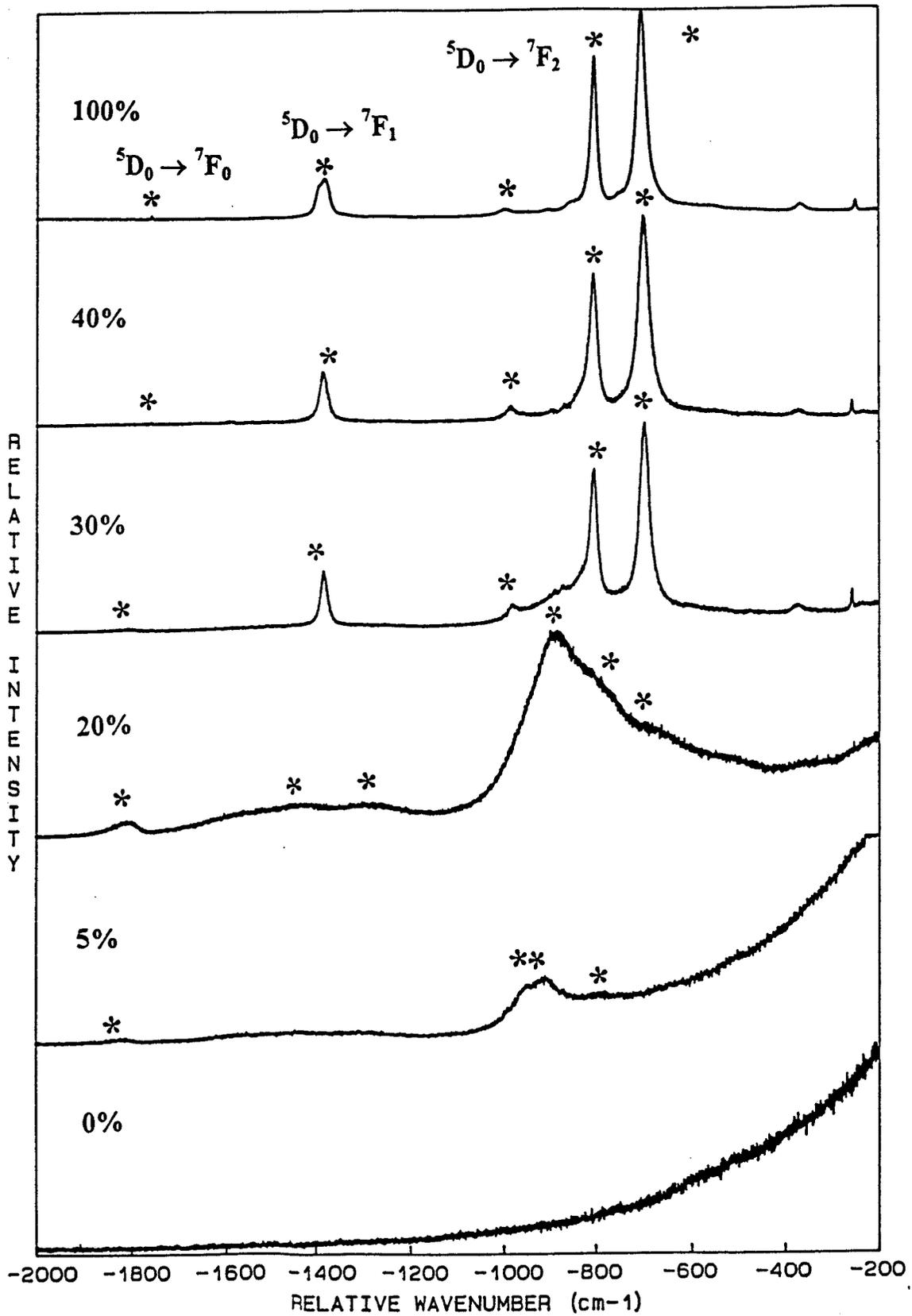
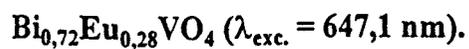


Fig.49 : Spectres de diffusion Raman anti - stokes 70%  $\text{SiO}_2$ , 30%  $\text{Na}_2\text{O}$  dopé par



## CONCLUSION GENERALE

Dans le but de développer des matériaux nouveaux utilisant les propriétés de la Terre Rare, nous avons entrepris l'étude du diagramme binaire  $\text{EuVO}_4\text{-BiVO}_4$  en limitant la substitution de l'Europium par le Bismuth à un taux compris entre 35% et 90%. Notre premier objectif qui était d'établir des conditions reproductibles de synthèse a été atteint, il nous a permis d'identifier un plus large domaine de solution solide de symétrie quadratique : sa limite supérieure nous était signalée à  $x = 0,60$ . Nos études par diffraction des rayons X, spectrométrie de diffusion Raman et de luminescence la localisent vers une valeur de  $x = 0,74$  ( $\text{Bi}_{0,74}\text{Eu}_{0,26}\text{VO}_4$ ).

L'analyse par diffraction X montre que cette composition cristallise dans une maille quadratique  $a = 7,2824\text{\AA}$  et  $c = 6,4303\text{\AA}$ . Deux groupes spatiaux  $I4_1/amd$  (zircon) et  $I4_1/a$  (scheelite) peuvent identifier la maille cristalline. Un affinement sur un échantillon finement broyé,  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ , en utilisant la méthode de Rietveld ne nous permet pas de fixer notre choix entre les formes zircon et scheelite. L'utilisation des spectrométries de diffusion Raman et de luminescence permet de trancher en faveur du groupe spatial  $I4_1/amd$ . L'existence de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  nous conduit à placer l'Europium dans un site de symétrie  $C_{2v}$  (8e) et non pas de symétrie  $D_{2d}$  (4b) comme dans  $\text{EuVO}_4$ . Le choix de  $I4_1/amd$  comme groupe spatial est confirmé par la réalisation d'un calcul de champ de force, pour la composition  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$ , en utilisant une version modifiée du programme NCTB de Shimanouchi.

Lors de l'étude du système binaire  $\text{BiVO}_4\text{-EuVO}_4$ , nous avons mis en évidence la luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  en irradiant nos échantillons à une longueur d'onde de 647,1nm.

Nous avons montré, que la mise en évidence des propriétés optiques de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , malgré un apport d'énergie insuffisant ( $15453 \text{ cm}^{-1}$ ) pour peupler le premier niveau émetteur ( $17200 \text{ cm}^{-1}$ ), est due au mécanisme d'assistance par phonons, phonons qui sont produits par la diffusion Raman. Dans le but d'optimiser ce rendement de luminescence, nous avons cherché à multiplier ces fréquences vibrationnelles pour obtenir une plus grande possibilité de combinaisons comblant de façon significative le manque d'énergie, en effectuant des substitutions partielles du Vanadium par l'Arsenic, ce qui nous a amené à l'étude du diagramme quaternaire  $\text{EuVO}_4$ -  $\text{BiVO}_4$ -  $\text{BiAsO}_4$ -  $\text{EuAsO}_4$ .

En plus de l'exaltation de la luminescence de l'Europium, la substitution du Vanadium par l'Arsenic nous a permis d'abaisser la température de transition fergusonite  $\rightarrow$  scheelite de  $\text{BiVO}_4$  et celle-ci est observée à l'ambiante dans le binaire  $\text{BiVO}_4$ -  $\text{BiAsO}_4$  pour un taux de substitution compris entre 25% et 27,5%.

Les premiers essais d'insertion de  $\text{Bi}_{0,72}\text{Eu}_{0,28}\text{VO}_4$  montrent que ce type de composés peut être utilisé comme dopant de matrice vitreuse.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] - F. AUZEL, *Opto*, 65, *Echo des Recherches* 143, 24-35, (1992).
- [2] - V. CHAN, *Pour la Science*, 217, 50, (1995).
- [3] - C. HSU and R.C. POWELL, *J. luminesc.*, 10, 273-293, (1975).
- [4] - D. VIVIEN, *Ann. Chim. Fr.*, 20, 211, (1995).
- [5] - I.H. ISMAILZADE, A.I. ALEKBEROV, R.M. ISMAILOV, and R.K. ASADOVA, *Ferroelectrics*, 23, 35-38, (1980).
- [6] - R.N.P. CHOUDHARY and K.L. YADAV, *J. mater. sci. lett.*, 11, 619-621, (1992).
- [7] - A.K. PRADHAN and R.N.P. CHOUDHARY, *J. mater. sci.*, 22, 2955-2958, (1987).
- [8] - R.N.P. CHOUDHARY and B.K. CHOUDHARY, *J. mater. sci. lett.*, 9, 394-396, (1990).
- [9] - J.W. HUR, H.C. LEE, M.S. JANG, D.H. YOO and H.K. KIM, *Ferroelectrics*, 109, 197-202, (1990).
- [10] - M.S. JANG, M.S. LEE, H.C. LEE, J.W. HUR and H.K. KIM, *Ferroelectrics*, 109, 185-190, (1990).
- [11] - L. BENARAFI, *Thèse d'Etat*, Rabat, (1985).
- [12] - A. MIZRAHI, *Thèse de Doctorat*, Lille I, (1996).
- [13] - J. GHAMRI, *Thèse de Doctorat*, Lille I, (1990).
- [14] - R.D. SHANNON, *Acta Cryst.*, A 32, 751, (1976).
- [15] - T. Lu and B.C.H. STEELE, *Solid State Ionics*, 339-342, (1986).
- [16] - A.T. ALDRED, *Acta Cryst.*, B40, 569, (1984).
- [17] - R.W.G. WYCKOFF, "Crystal Structures", 3, *interscience*, (1965).
- [18] - I.L. BOTTO and E.J. BARAN, *J. Less-Common Metals*, 83, 255-261, (1982).
- [19] - J.D. BIERLEIN and A.W. SLEIGHT, *Solid State Comm.*, 16, 69-70, (1975).

- [20] - J.W.E. MARIATHASAN, R.M. HAZEN and L.W. FINGER, *Phase Transitions*, 6, 165-174, (1986).
- [21] - A.W. SLEIGHT, H.Y. CHEN and A. FERRETTI, *Mater. Res Bull*, 14, 1581-1581, (1979).
- [22] - D. BEDLIVY and K. MEREITER, *Acta Cryst.*, B38, 1559-1561, (1982).
- [23] - C. ROSE and L. MOONEY, *Acta Cryst.*, 163-165, (1948).
- [24] - M.M. ABRAHAM, L.A. BOATNER, T.C. QUINBY, D.K. THOMAS and M. RAPPAZ, *Radioactive Waste Management*, 1 (2), 181-191, (1980).
- [25] - F.H. FIRSCHING, *J. Chem. Eng. Data*, 37, 497-499, (1992).
- [26] - P. CONFLANT, *Thèse de Troisième Cycle*, Lille I, (1975).
- [27] - J.W. KIM, F. KWANG-YONG, J.MIN-SU and K. HYUNG-KOOK, *Solid State Comm.*, 68 (3), 349, (1988).
- [28] - G. BLASSE and A. BRIL, *J. Luminesc.*, 3, 109, (1970).
- [29] - R.D. SHANNON and C.T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B25, 925, (1969).
- [30] - L. ELEGANT, *Techniques de l'Ingénieur*, R 3010.
- [31] - C. EYRAUD and A. ACCARY, *Techniques de l'Ingénieur*, P 1295, (1992).
- [32] - J.E. BAUERLE, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657, (1969).
- [33] - H.M. RIETVELD, *J. Appl. Cryst.*, 22, 1151-1152, (1967).
- [34] - H.M. RIETVELD, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65, (1969).
- [35] - R.A. YOUNG, "The Rietveld Method", *IUCr Monographs on Crystallography* 5, Oxford Science Publications, Oxford University Press, Edited by R.A. YOUNG, (1993).
- [36] - G.K. WERTHEIM, M.A. BUTLER, K.W. WEST and D.N.E. BUCHANAN, *Rev. Sci. Instrum.*, 45, 1369, (1974).

- [37] - G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI and F.P. RICCI, Nucl. Instrum., 3, 223-228, (1958).
- [38] - W.O. MILLIGAN and L.W. VERNON, J. Phys. Chem., 56, 145-148, (1956).
- [39] - M.M. HALL, V.G. VEERAGHAVAN, H. RUBIN and P.G. WINCHELL, J. Appl. Cryst., 10, 66, (1977).
- [40] - G. BLASSE, J. Solid State Chem., 2, 27, (1970).
- [41] - S.J. DUCLOS, A. JAYARAMAN, G.P. ESPINOSA, A.S. COOPER and R.G. MAINES, J. phys. Chem., 50, 769-775, (1989).
- [42] - B.C. CHAKOUMAKOS, M.M. ABRAHAM and L.A. BOATNER, J. Solid State Chem., 109, 197-202, (1994).
- [43] - W.I.F. DAVID and A.N. GLAZER, Phase Transitions, 1, 155-170, (1979).
- [44] - J.L. BLIN, A. LORRIAUX-RUBBENS, J.P. WIGNACOURT and F. WALLART, J. Mater. Chem, 6, 385-389, (1996).
- [45] - J.L. BLIN, E. ANTIC-FIDANCEV, A. LORRIAUX-RUBBENS, M. LEMAITRE-BLAISE, P. PORCHER and F. WALLART, Ann. Chim., soumise.
- [46] - J.L. BLIN, A. LORRIAUX-RUBBENS, M. DRACHE and F. WALLART, Ann.Chim., soumise
- [47] - F. JULLIARD, DEA, Lille I, (1996).
- [48] - M.H. BARON, M. BRIDOUX, J. CORSET, M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT, F. FILLAUX, B. MARCHON, E. PICQUENARD, O. POIZAT, A. REGIS. and M.C. VITORGE, Techniques de l'ingénieur, P2865 et P2866.
- [49] - K. NAKAMOTO, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 3<sup>ème</sup> édition, 142-143, (1976).
- [50] - S.D. ROSS, Inorganic and Raman spectra, Mc Graw Hill, New york, (1972).

- [51] - S. BHAGAVANTAM and T. VENTAKARAYNDU, Proc. Indian. Acad. Sc., A9, 224, (1939).
- [52] - R.S. HALFORD, J. Chem. Phys, 14, (1946).
- [53] - G. WALKER, Crycoolers, Plenum Press, New-York, (1983).
- [54] - A.K. PRADHAN, B.K. CHOUDHARY, R.N.P CHOUDHARY and B.E. WATTS, J. Mater. Sci. Lett., 7, 1094-1095, (1988).
- [55] - A.K. PRADHAN, R.N.P. CHOUDHARY and B.M. WANKLYN, Phys. Stat. Sol. (b), 139, 337-345, (1987).
- [56] - A.K. PRADHAN and R.N.P. CHOUDHARY, J. Mater. Sci. Lett., 6, 1-3, (1987).
- [57] - R.J. ELLIOT, R.T. HARTLEY, W. HAYES and S.R.P. SMITH, Proc. R. Soc., A328, 217, (1977).
- [58] - A. PINCZUK, B. WELBER and F.H. DACOL, Solid State Comm., 29, 515-518, (1979).
- [59] - M.S. JANG, H.L PARK, J.N. KIM, J.H. RO and Y.H. PARK, Jap. J. Appl. Phys., 24, 506-507, (1985).
- [60] - A. PINCZUK, G. BURNS and F.H. DACOL, Solid State Comm., 24, 163-165, (1977).
- [61] - A. LORRIAUX-RUBBENS, J. CORSET, J. GHAMRI and H. BAUSSART, Adv. Mater. Res., 1-2, 433-446, (1994).
- [62] - A.K. PRADHAN and R.N.P. CHOUDHARY, Ferroelectrics Lett., 6, 61-66, (1986).
- [63].- D.I. RONCAGLIA, I. L. BOTTO, E. J. BARAN, N. Jb. Miner. Mh, H.6, 249-253, (1993).
- [64] - P. CARO, Structure électronique des éléments de transition, L'atome dans le cristal, Presses universitaires de France, (1976).

- [65] - G.H. DIEKE, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, interscience, (1968).
- [66] - L.G. Van UITERT and L.F. HOHNSON, J. Chem. Phys., 44, 3514-3522, (1966).
- [67] - R. REISFELD and L. BOEHM, J. Solid State Chem., 4, 417-424, (1972).
- [68] - M.M. BROER, A.J. BRUCE and W.H. GRODKIEWICZ, J. Luminescence, 53, 15-18, (1992).
- [69] - B.C. JOSHI, J. Non-Cryst. Solids, 180, 217-220, (1995).
- [70] - L. SCHWARZ, B. FINKE, B. REIMER and A. KRÜGER, Experimentelle Technick der Physik, 39, 431-434, (1991).
- [71] - M. WANG, X. FAN and G. XIONG, J. Phys. Chem. Solids, 56, 859-862, (1995).
- [72] - G. BLASSE and A. BRIL, J. Chem. Phys., 47 (6), 1920, (1967).
- [73] - D.C. DEXTER, J. Chem. Phys., 21, 836, (1953).
- [74] - R.K. DATTA, J. Electrochem. Soc., Solid State Science, 114,537-578, (1967).
- [75] - G. BOULON, Thèse, Faculté des Sciences de Lyon, 1970.
- [76] - A. LORRIAUX-RUBBENS, J.L. BLIN, L. RGHIOUI, F. WALLART, J.P. WIGNACOURT, A. MIZRAHI, M. DRACHE and P. CONFLANT, Proceedings of the XIV<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy, edited by N.T. YU and X.Y. LI, J. Wiley & Sons, Hong Kong; August 22-26, 566-567, (1994).
- [77] - S. RAM, Journal of Raman Spectroscopy, 18, 1057-1063, (1987).
- [78] - T. SHIMANOUCI, Computer programs for NTC of polyatomic molecules (1968).
- [79] - J.C. DECIUS and P. HEXTER, Molecular Vibrations in Crystals, Mc Graw Hill New York, (1977).
- [80] - B. WOJTKOWIAK and M. CHABANEL, Spectrochimie moléculaire, Technique de Documentation, Paris, (1977).

- [81] - E.B. WILSON, J.C. DECIUS and P.C. CROSS, *Molecular vibrations*, Mc Graw Hill New York, (1955).
- [82] - H.C. UREY and C.A. BRADLEY, *Phys. Rev*, 38, (1931).
- [83] - M.E. ESCOBAR and E.J. BARAN, *Z. Naturforsch.*,35a, 1110, (1980).
- [84] - J.L. BLIN, A. LORRIAUX-RUBBENS, F. WALLART, M. DRACHE, P. CONFLANT, *J. Phys.*, à paraître.
- [85] - J.L. BLIN, A. LORRIAUX-RUBBENS, G. VERGOTEN, F. WALLART, *Proceedings of the XV<sup>th</sup> International Conference on Raman Spectroscopy*, edited by S.A. ASHER and P. STEIN, JOHN Wiley & Sons, Pittsburgh; August 11-16, 796-797, (1996).
- [86] - J.M. ARZEIAN and C.A. HOGARTH, *J. mater. sci.*, 26, 5353-5366, (1991).
- [87] - C. ANANTHAMOHAN, C.A. HOGARTH, C.R. THEOCHARIS and D. YEATES, *J. mater. sci.*, 25, 3956-3959, (1990).
- [88] - M.J. WEBER, E.J. SHARP and J.E. MILLER, *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 2275-2284, (1971).
- [89] - F.C. KRACEK, *J. Phys. Chem*, 34, 1588, (1930).
- [90] - J.L. ROUSSET, E. DUVAL, A. BOUKENTER, B. CHAMPAGNON, A. MONTEIL, *J. Non-Cryst. Solids*, 107, 27-34, (1988).

## **PUBLICATIONS**

**FOURTEENTH  
INTERNATIONAL CONFERENCE ON  
RAMAN SPECTROSCOPY**

Proceedings of the  
Fourteenth International Conference on  
Raman Spectroscopy  
22–26 August 1994  
Hong Kong

Edited by

**N.-T. Yu and X.-Y. Li**  
*The Hong Kong University of Science and Technology*

**John Wiley & Sons**  
Chichester · New York · Brisbane · Toronto · Singapore

### RAMAN SCATTERING OF VARIOUS MATRIXES CONTAINING $XO_4^{3-}$ TETRAHEDRAL ANIONS ( $X = P, V, As$ ) : INFLUENCE ON THE $Eu^{3+}$ LUMINESCENCE

A. Lorriaux - Rubbens<sup>1\*</sup>, J.L. Blin<sup>1</sup>, L. Rghioui<sup>1</sup>, F. Wallart<sup>1</sup>, J.P. Wignacourt<sup>2</sup>, A. Mizrahi<sup>2</sup>, M. Drache<sup>2</sup>, and P. Conflant<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, CNRS UPR A2631L, USTL, Bât. C5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Cristalochimie et Physicochimie du Solide, CNRS URA 452, USTL, ENSCL, B.P. 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

This work reports the synthesis and spectroscopic investigation of some materials with potential properties for applied physics. We have focussed our attention on matrix compounds with  $XO_4^{3-}$  tetrahedral anions ( $X = P, V, As$ ) associated with adjusted ratios of  $Eu^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  cations. The samples have been deliberately irradiated with the 647.1 nm exciting line of a  $Kr^+$  laser using a rather low power ( $\approx 25$  mW). The spectral resolution varies from 0.5 to 2  $cm^{-1}$  depending upon the relative intensity of the Stokes Raman scattering.

The exciting energy (15453  $cm^{-1}$ ) is obviously not sufficient for filling the first  $Eu^{3+}$  emission level  $^5D_0$  usually located in the energy range 17200 - 17300  $cm^{-1}$ . Figures 1 and 2 show luminescence bands that can be observed with a good intensity when compared to the Raman scattering lines. The selected exciting line position, in the  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  electronic transition region does not explain the remaining spectral bands. This effect is particularly enhanced when the studied matrixes exhibit vibrational bands in the spectral frequency range 850 - 920  $cm^{-1}$ : it can be interpreted as an energy contribution of the first harmonic of the stretching modes located in that particular frequency region, combined, if necessary, with a very low frequency grating mode. The various investigated matrixes with tetrahedral anions i.e.: orthophosphates, vanadates, arseniates or polyphosphates, display vibrational bands related to X-O stretching motions, in the required frequency range. In the literature [1,2], it is suggested that the presence of Bi atoms enhances the luminescence effect of Rare Earth ions, which is not the case in our Bi free compounds, showing anyway intense luminescence bands. We have nevertheless observed the  $Bi^{3+}$  fluorescence spectra, using the 457.9 nm exciting line on Europium free materials; it can be easily identified in the 1000 - 5000  $cm^{-1}$  range (479.87 - 593.86 nm) for  $K_3Bi(PO_4)_2$  and  $Rb_2CsBi(VO_4)_2$ . In all other cases, this fluorescence phenomenon is either very poor as in  $BiVO_4$  or too weak to be observed. Lead compounds  $K_{0.06}Pb_{2.88}Eu_{0.06}(VO_4)_2$  or Bismuth substituted compositions, exhibit very poor luminescence effects: in figure 2 the anti - Stokes V-O vibrational band at -828  $cm^{-1}$  is far more intense than the electronic transition lines. The tested cationic substitutions for Rare Earth ions yield several solid solution domains for Bi, Eu, VO, and

$Rb_2CsBi_xEu_{1-x}(VO_4)_2$ ; the components of the internal modes of the  $XO_4^{3-}$  anions either shift, or can be multiplied by the crystalline field effect thus being located in the frequency range favorable to the luminescence emission.

According to our experimental conditions, this can be interpreted as a phonon assistance phenomenon.

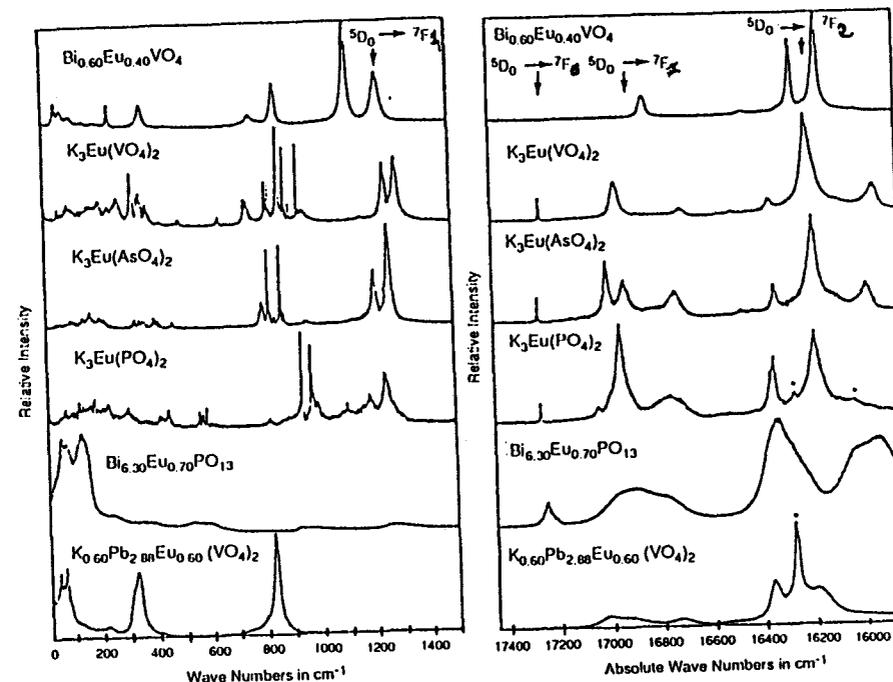


Figure 1

Figure 2

Fig. 1. Raman spectra and  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  luminescence bands of various matrixes containing  $Eu^{3+}$  cation, excited by the 647.1 nm radiation (power  $\approx 25$  mW).

Fig. 2.  $Eu^{3+}$  luminescence spectra of the same matrixes using the 647.1 nm exciting line (power  $\approx 25$  mW) in the anti - Stokes frequency range: -2000, -400  $cm^{-1}$ . The bands noted by \* are related to Raman anti - Stokes vibrations.

# Synthesis and structural investigation of the $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ scheelite phase: X-ray diffraction, Raman scattering and $\text{Eu}^{3+}$ luminescence

Jean Luc Blin,<sup>a</sup> Annick Lorriaux-Rubbens,<sup>\*a</sup> Francis Wallart<sup>a</sup> and Jean Pierre Wignacourt<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UPR CNRS A2631L, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bâtiment C5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>b</sup>Laboratoire de Cristallographie et de Physicochimie du Solide, URA CNRS 452, Université des Sciences et Technologies de Lille, Ecole Supérieure de Chimie de Lille, Boîte Postale 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

A previous investigation of  $\text{EuVO}_4$ - $\text{BiVO}_4$  binary system has indicated the existence of a solid-solution of  $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$  up to  $x=0.60$ , with a zircon-type structure. In this work we have reinvestigated the synthesis conditions, thus extending the upper limit to  $x=0.74$ . X-Ray diffraction techniques associated with Raman and luminescence spectroscopies have led to the unambiguous identification of the structural type as a scheelite model.

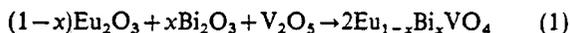
Rare-earth-metal ions are introduced as dopants in many systems because of their potential applications in communications or lasers technologies.<sup>1,2</sup> Partial rare-earth-metal substitutions have already been investigated in vanadate systems such as  $\text{Ln}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}$ ), mainly for their ferroelectric properties,<sup>3,4</sup> and also for  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence.<sup>5</sup>

In studies aimed at developing new materials, we have studied the binary diagram  $\text{EuVO}_4$ - $\text{BiVO}_4$  in a limited composition domain corresponding to a 35–90% bismuth for europium substitution. This particular limitation results from a previous investigation:<sup>5,6</sup> a maximum substitution ratio of 0.65 was then proposed; and near this limit, an interesting enhancement of the  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence was noted, but the synthesis problems were not completely clarified. On the basis of the structural results of the starting compounds  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{EuVO}_4$ ,<sup>7,8</sup> we have studied the reproducibility of the synthesis conditions, found the upper limit of the solid-solution domain, and have investigated the structure of the corresponding composition.

## Experimental

### Synthesis conditions

The studied compounds were obtained from the solid-state reaction of the appropriate proportions of decarbonated and dehydrated bismuth, europium and vanadium oxides, according to reaction (1).



The starting materials were ground and mixed in an agate mortar; the resulting mixture was then calcined at 850 °C in an aluminium crucible for several hours and then air quenched. After several intermediate regrindings, the completeness of the reaction was checked by powder X-ray diffraction (XRD).

### Powder diffraction

Room-temperature diffraction patterns were obtained from a Guinier de Wolff camera, using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation (0.154178 nm).  $\text{NH}_4\text{Br}$  was introduced as an internal standard, and allowed the indexation of the pattern, the refinement of the lattice parameters and the identification of the solid-solution limit.

The Rietveld refinement of the structure was made from a powder sample; the data was taken on a Siemens D5000 diffractometer equipped with a Cu anode, a back monochromator and a rotating sample holder (2 mm depth) in the range  $8 < 2\theta < 120^\circ$ , with a scanning step of 0.02°.

### Molecular spectroscopy

Raman scattering and luminescence spectra were recorded on a computerized RT30 Dilor spectrometer, consisting of three dispersive stages (800 mm focal length) in an additive optical scheme, each stage having a plane holographic grating with 1800 lines per mm. This apparatus is equipped with two different laser sources, *i.e.* ionised argon and krypton (2025 Spectra Physics), thus giving access to a set of exciting lines. The detector is a photomultiplier (Hamatsu R943 02) with an AsGa photocathode cooled by the Peltier effect.<sup>9</sup> In order to investigate polycrystalline compounds, we chose the 647.1 nm exciting line of the  $\text{Kr}^+$  laser with 25 mW power at the sample. The spectrum obtained at 0.7  $\text{cm}^{-1}$  resolution is recorded in the spectral range 6–1500  $\text{cm}^{-1}$ .

## Results

### X-Ray diffraction analysis

We have investigated samples within a composition range  $0.35 < x < 0.90$ , using 0.05 steps for  $x$ , and identified two different behaviours: first, a tetragonal solid-solution is unambiguously observed for  $0.35 < x < 0.70$  (domain 1); then, in the range  $0.75 < x < 0.90$ , a biphasic mixture of the previous tetragonal phase and a monoclinic one, is noted (domain 2). X-Ray patterns of domain 2 compositions were the key to this identification:<sup>10</sup> we used mixtures of constant  $\text{NH}_4\text{Br}$  mass ( $m_1$ ), as an internal standard, and a constant mass  $m_2$  of a sample of a given composition  $x$ ; then a non-saturated  $\text{NH}_4\text{Br}$  diffraction line is used as a reference, and the evolution of a selected reflection of the monoclinic phase is plotted *versus*  $x$ . The desired limit point,  $x=0.74$ , is obtained when  $I(\text{monoclinic})/I(\text{standard})=0$ , *i.e.* when the tetragonal phase is pure (Fig. 1). This was confirmed by a specific sample preparation, and the corresponding compound  $\text{Eu}_{0.26}\text{Bi}_{0.74}\text{VO}_4$  has the following lattice parameters:  $a=7.282(2)$  Å and  $c=6.430(2)$  Å. This new limit, which is quite different from the literature,<sup>5</sup> results explicitly from the longer synthesis time: 1½ weeks at 850 °C, thus leading to complete reaction.

Several attempts at preparing single crystals of  $\text{Eu}_{0.26}\text{Bi}_{0.74}\text{VO}_4$  have failed; thus we decided to investigate the structure from a powder sample, using the Rietveld method. In order to avoid any composition problems, we selected a sample ( $x=0.72$ ) just below the limit of the solid-solution. According to the literature,  $\text{EuVO}_4$  presents a tetragonal structure of the zircon-type,<sup>7</sup> space group  $I4_1/amd(D_{4h}^{19})$ , with

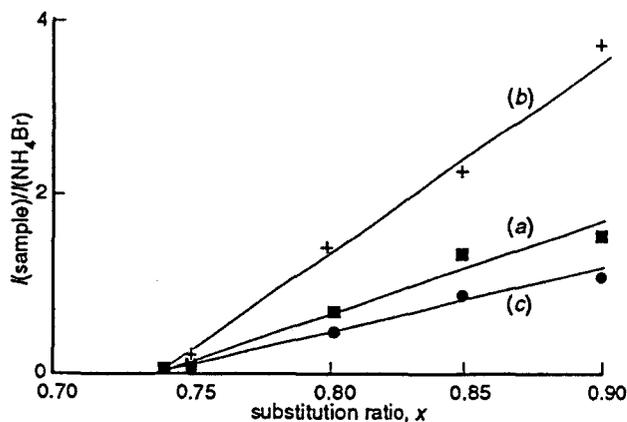


Fig. 1 Determination of the solid-solution limit from the X-ray patterns: (a)  $I(\text{sample})/I_1(\text{NH}_4\text{Br})$ ; (b)  $I(\text{sample})/I_2(\text{NH}_4\text{Br})$ ; (c),  $I(\text{sample})/I_3(\text{NH}_4\text{Br})$  [ $I_1(\text{NH}_4\text{Br})$ =most intense line of  $\text{NH}_4\text{Br}$ ;  $I_2(\text{NH}_4\text{Br})$ =less intense line of  $\text{NH}_4\text{Br}$ ;  $I_3(\text{NH}_4\text{Br})=I_1(\text{NH}_4\text{Br})+I_2(\text{NH}_4\text{Br})$ ]

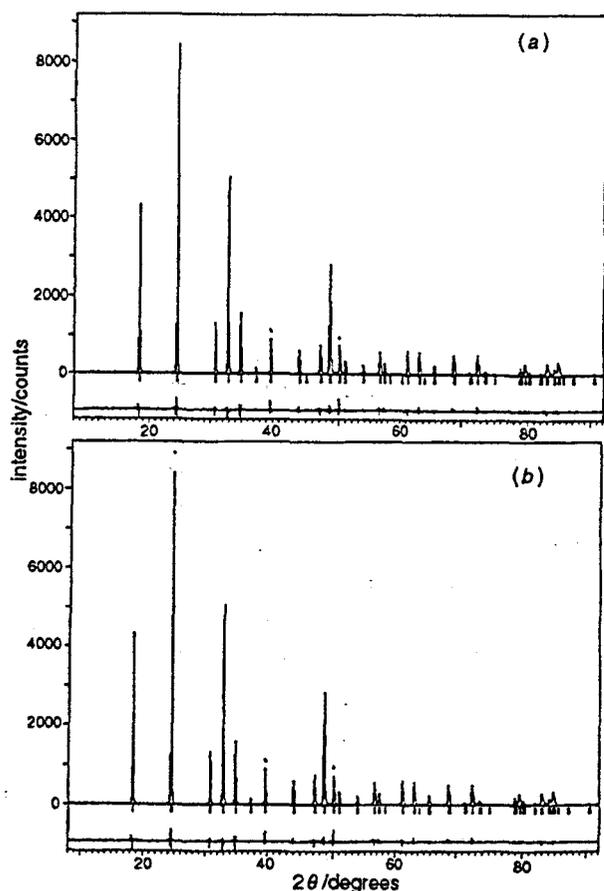


Fig. 2 Computed Rietveld diffraction profiles compared with experimental data for the  $\text{Eu}_{0.28}\text{Bi}_{0.72}\text{VO}_4$  composition: (a) in the  $I4_1/a$  space group; (b) in the  $I4_1/amd$  space group

Table 1 Atomic fractional coordinates and thermal coefficients for the two possible tetragonal cells

	$I4_1/amd$					$I4_1/a$			
	$X/a$	$Y/b$	$Z/c$	$B/\text{Å}^2$		$X/a$	$Y/b$	$Z/c$	$B/\text{Å}^2$
72% Bi 28% Eu	0.0	0.75	0.625	0.39(2)	72% Bi 28% Eu	0.0	0.25	0.625	0.39(2)
4b					4b				
V	0.0	0.75	0.125	0.32(6)	V	0.0	0.25	0.125	0.31(7)
4a					4a				
O	0.1779(7)	0.25	0.0428(8)	0.6(1)	O	0.1778(7)	0.743(6)	0.0429(8)	0.5(2)
16h					16f				

lattice parameters  $a=7.2373(2)$  Å,  $c=6.3661(3)$  Å and  $Z=4$ . As for  $\text{BiVO}_4$ , at room temperature, the structure is monoclinic,<sup>7</sup> space group  $I2/b$  ( $C_{2h}^6$ ), fergusonite type,  $a=5.196(1)$  Å,  $b=11.704(2)$  Å,  $c=5.093(2)$  Å,  $\beta=90.38(2)^\circ$ ,  $Z=4$ . Both phases present a high-temperature variety, the scheelite-type structure,<sup>11,12</sup> tetragonal, in the space group  $I4_1/a$  ( $C_{4h}^6$ ). The data refinement was performed for the two tetragonal possibilities, Fig. 2(a) and (b), and a good fit between the experimental and simulated data is noted in both cases; the cell parameters are then  $a=7.28296(9)$  Å and  $c=6.43407(10)$  Å. The corresponding structural features are given in Table 1.

The only difference results from the oxygen position, in a special (0.25) or a general position, but even in the latter case, the deviation compensates for the difference. The reliability factors (Table 2) are very similar in both models, and no clear conclusion about the space group can be made at this stage.

#### Structural information from molecular spectroscopy

In the composition range  $0 < x < 0.74$ , Raman spectra of  $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$  samples (Fig. 3) show in the frequency range  $6\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  some spectral modifications in the low-frequency region (lattice modes) as well as in the typical internal modes such as the V—O stretching motions in the frequency range  $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ . Such a change may be due to a space group modification directly linked to the composition.

When  $x$  is close to the maximum value of 0.74, the Raman spectra can be interpreted in the  $C_{4h}^6$  factor group; this is confirmed by the luminescence spectra of the corresponding samples irradiated with the 568.2 nm excitation line (Fig. 4) where the transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  is noted at  $398\text{ cm}^{-1}$ . As a matter of fact, this band is absent for  $\text{EuVO}_4$ , in good agreement with the selection rules, when Eu is located in the site 4b ( $D_{2d}$ ), space group  $I4_1/amd$ . But it is observed when the bismuth content is increased, which implies a symmetry change for the Eu/Bi sites, related to a space group modification. The location of the mixed cation in the site 4b ( $S_4$ ) of the  $I4_1/a$  space group, verifies the selection rules and fits the other electronic transitions, such as  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  which is noted between  $1100$  and  $1300\text{ cm}^{-1}$  under the 647.1 nm exciting line.

These preliminary results obtained from Raman and luminescence spectroscopies, allow the selection of a space group compatible with the scheelite form, and corresponding to a stabilisation of the high-temperature forms of  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{EuVO}_4$ , which both have this structural type.<sup>11,12</sup>

Table 2 Final reliability factors for the refinement using the Rietveld method

	$I4_1/amd$ space group	$I4_1/a$ space group
$R_p$ (%)	14.6	14.6
$R_{wp}$ (%)	18.5	18.5
$R_{exp}$ (%)	13.46	13.45
$\chi^2$	1.88	1.88
$R_{bragg}$ (%)	3.82	3.84
$R_f$ (%)	2.52	2.61

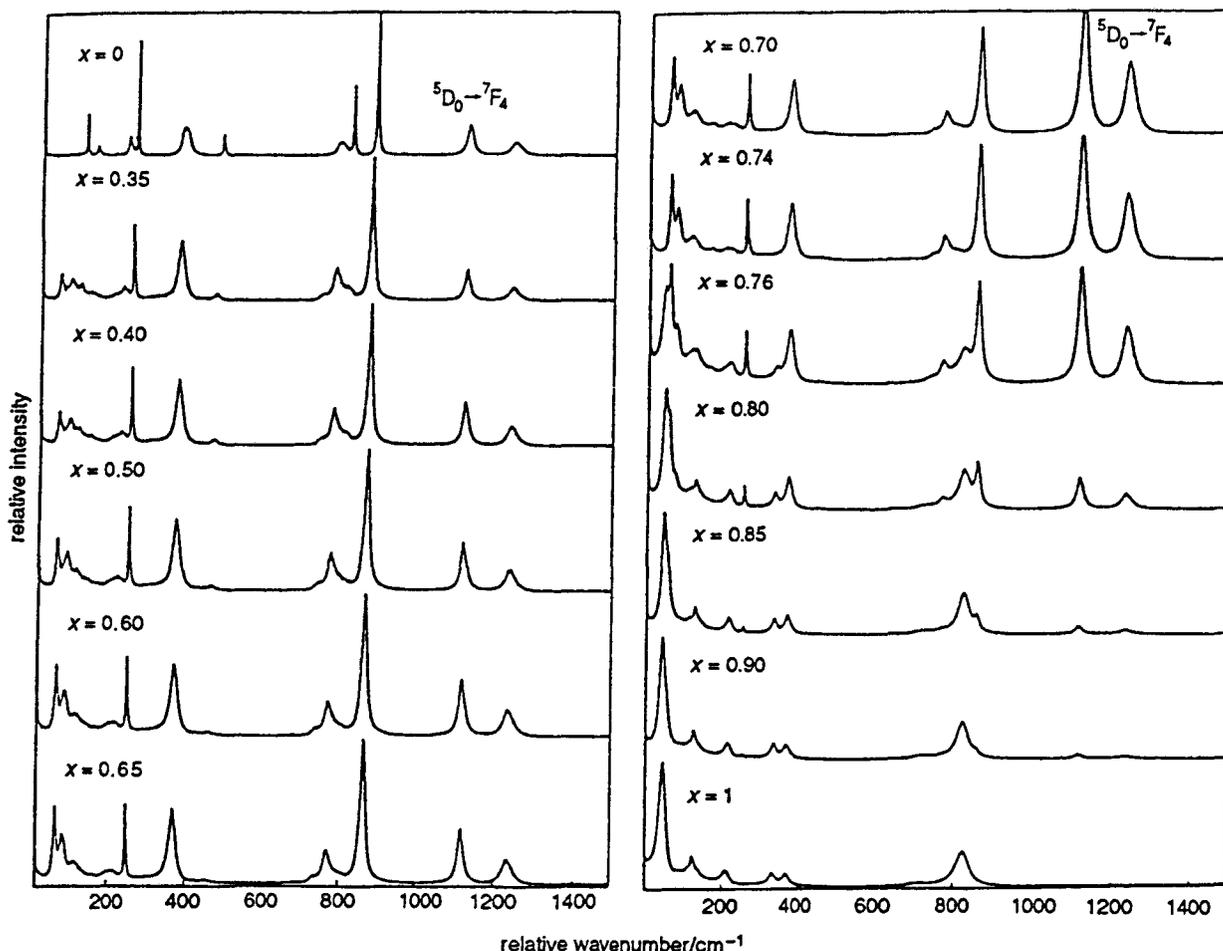


Fig. 3 Raman and luminescence spectra of the  $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$  compounds in the  $6\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  frequency range ( $\lambda_{\text{exc}} = 647.1\text{ nm}$ )

#### $\text{Eu}_{0.28}\text{Bi}_{0.72}\text{VO}_4$ structure

Thus, the crystal structure of  $\text{Eu}_{0.28}\text{Bi}_{0.72}\text{VO}_4$  can be described as having tetragonal symmetry, space group  $I4_1/a$ , with four formula units (Fig. 5). The atomic positions in the unit cell are given in Table 1, and the cation position has been refined with 72% and 28% imposed occupancy factors for  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ ,

Table 3 Interatomic distances and angles in  $\text{Bi}_{0.72}\text{Eu}_{0.28}\text{VO}_4$

interaction	number	distance/Å	angle/degrees
<b><math>\text{VO}_4^{3-}</math> tetrahedron</b>			
V—O	4	1.687(5)	
O...O	2	2.59(5)	
O...O	4	2.83(5)	
O—V—O	2		100(3)
O—V—O	4		114(3)
<b><math>\text{M}^{\text{III}}\text{O}_8</math> polyhedron</b>			
M...O	4	2.406(5)	
M...O	4	2.499(5)	
O...O	2	2.59(5)	
O...O	4	2.87(2)	
O...O	4	3.07(5)	
O...O	4	3.18(5)	
O...O	4	3.48(6)	
O...O	4	4.51(4)	
O...O	4	4.65(3)	
O...O	2	4.69(5)	
O...M...O	2		62(2)
O...M...O	4		71(1)
O...M...O	4		77(2)
O...M...O	4		81(2)
O...M...O	4		93(2)
O...M...O	4		134(2)
O...M...O	4		137(2)
O...M...O	2		155(5)

respectively; the thermal coefficients are given in Table 1. The crystal structure is formed from tetrahedral  $\text{VO}_4^{3-}$  anions, and mixed  $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  cations; the orthovanadate ions are described by four identical bond lengths of  $1.687(5)\text{ Å}$ , and six bond angles, four at  $114(3)^\circ$  and two at  $100(3)^\circ$ . In comparison, the geometry of the orthovanadate ion in the highly symmetrical form of  $\text{EuVO}_4^{13}$  is closer to an ideal tetrahedron, with V—O distances of  $1.66(7)\text{ Å}$  and angles of  $109(8)^\circ$  and  $110(9)^\circ$ ; in the  $\text{BiVO}_4$  scheelite form, obtained either by heat treatment<sup>14</sup> or by high pressure<sup>15</sup> synthesis, the V—O bond lengths are similar,  $1.72(1)\text{ Å}$ , with four angles at  $105.9(4)^\circ$  and two others at  $116.9(8)^\circ$ . Thus our results show an angular deformation of the orthovanadate ion, but they are still compatible with the literature data. A closer analysis of the data of Sleight *et al.*,<sup>12</sup> David and Glazer<sup>14</sup> or Mariathan *et al.*,<sup>15</sup> links the ferroelastic–paraelectric transition (fergusonite–scheelite) in  $\text{BiVO}_4$  to a deformation of the  $\text{Bi}^{3+}$  coordination polyhedron, with a minor influence of the  $\text{VO}_4^{3-}$  anions. In all cases,  $\text{Bi}^{3+}$  is surrounded by 8 oxygen atoms, with bond lengths<sup>14</sup> of  $2.343$ ,  $2.379$ ,  $2.502$  and  $2.640\text{ Å}$  in the monoclinic phase, and  $2.448$  and  $2.497\text{ Å}$  in the tetragonal phase. In this investigation, the mixed trivalent cation coordination is described in Fig. 6: six different  $\text{VO}_4^{3-}$  tetrahedra are involved; four of the oxygen atoms are closer than the other four, which are provided by two  $\text{VO}_4^{3-}$  edges. The  $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_8$  polyhedrons are linked either by a tetrahedral anion, or by two oxygen atoms delimiting a parallelogram with the two corresponding trivalent cations. These results are featured in Table 3.

#### Molecular spectrum assignment

**Raman scattering.** The Raman spectra of these compounds are located below  $900\text{ cm}^{-1}$  for the Stokes domain, which is

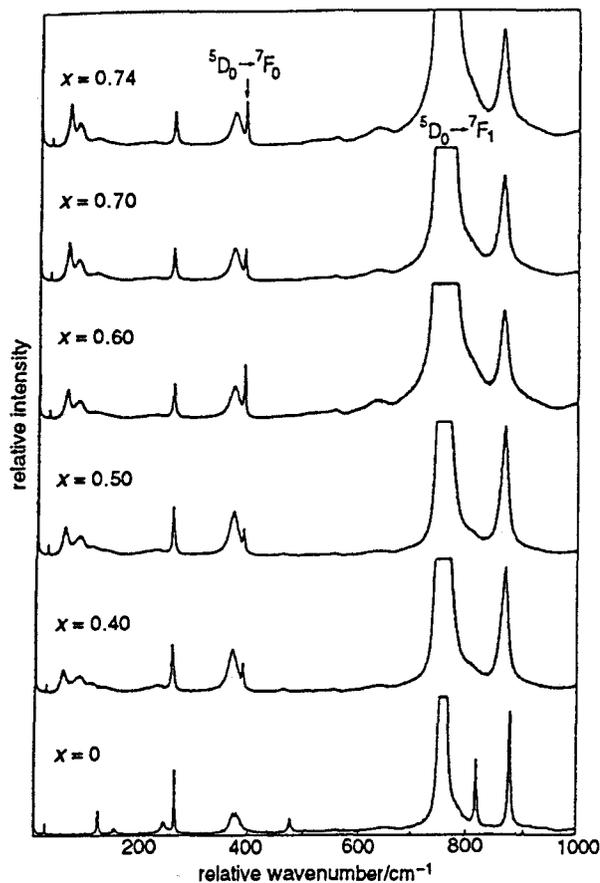


Fig. 4 Raman and luminescence spectra of the  $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$  compounds in the 6–1000  $\text{cm}^{-1}$  frequency range ( $\lambda_{\text{exc}} = 568.2 \text{ nm}$ )

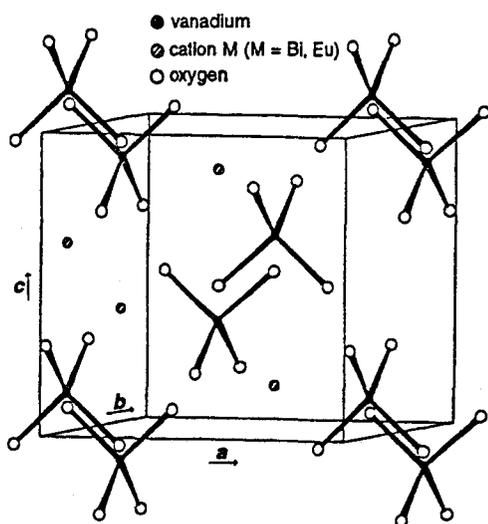


Fig. 5 Tetragonal cell scheme of the  $\text{Eu}_{0.28}\text{Bi}_{0.72}\text{VO}_4$  scheelite type structure

the most intense side (excitation of the electrons of the fundamental vibrational level). The anti-Stokes side is symmetrical with the Stokes side, with the excitation line as a reference, but the band intensities quickly decrease because only the electrons of the excited vibrational level contribute. Thus, it is easy to distinguish the Raman effect from other phenomena such as luminescence in our case.

For our compounds, we obtained the internal vibrational modes of the  $\text{VO}_4^{3-}$  anion between 700 and 900  $\text{cm}^{-1}$  for the symmetrical and antisymmetrical stretching motions, the most intense band being assigned to the  $\nu_1(A_1)$  frequency, and the others to  $\nu_3(F_2)$  vibration, and between 350 and 480  $\text{cm}^{-1}$  for

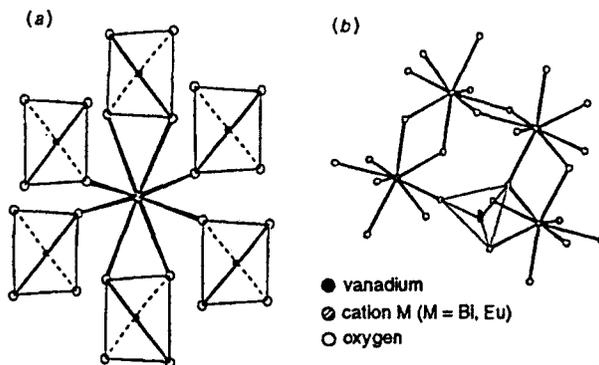


Fig. 6 Surroundings of the: (a)  $\text{M}^{3+}$  cations by the oxygen atoms and their arrangement; (b) vanadium atoms

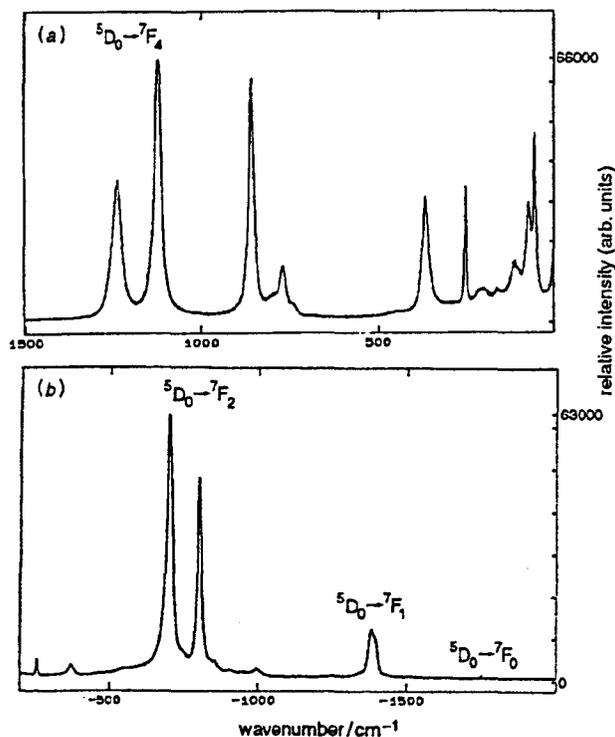


Fig. 7 (a) Raman Stokes and luminescence spectrum in the 6–1500  $\text{cm}^{-1}$  frequency range; and (b) Raman antiStokes and luminescence spectrum in the  $-2000$ – $200 \text{ cm}^{-1}$  frequency range of the  $\text{Eu}_{0.26}\text{Bi}_{0.74}\text{VO}_4$  sample ( $\lambda_{\text{exc}} = 647.1 \text{ nm}$ )

the symmetrical and antisymmetrical bending motions, corresponding to the  $\nu_2(E)$  and  $\nu_4(F_2)$  frequencies. In the very low-frequency domain, the obtained lines are due to lattice modes.

On the basis of our previous work,<sup>6</sup> and using the correlation tables between molecular, site and factor groups, we can assign the different lines observed by Raman scattering as indicated in Table 4.

**Luminescence spectroscopy.** Using 647.1 nm radiation as the exciting line, two bands are clearly obtained in the 1080–1300  $\text{cm}^{-1}$  frequency range, and some others in the  $-1800$  to  $-400 \text{ cm}^{-1}$  anti-Stokes domain, which are not due to vibrational motions [Fig. 7(a) and (b)]. We have already explained the  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence observed under experimental conditions by a phonon-assistance mechanism.<sup>16</sup> These electronic transitions involve the first emitting level,  $^5\text{D}_0$ , located in our compound at 17212  $\text{cm}^{-1}$ , and the  $^7\text{F}_j$  level of this cation. Those transitions ascribed to  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  transitions are expected in the exciting line range. Because of the strong intensity of this exciting line, the presence of the lattice vibrations and the weakness of these electronic transitions, it

Table 4 Internal vibrational mode assignment and lattice mode localisation of the Bi<sub>0.74</sub>Eu<sub>0.26</sub>VO<sub>4</sub> Raman spectrum

	molecular group $T_d$	site group $S_4$	factor group $C_{4h}$	frequency/cm <sup>-1</sup>
internal modes				
$\nu_1[\nu_s(\text{VO}_4^{3-})]$	A <sub>1</sub>	A	A <sub>g</sub>	859
$\nu_2[\delta_s(\text{VO}_4^{3-})]$	E	A B	A <sub>g</sub> B <sub>g</sub>	368
$\nu_3[\nu_{as}(\text{VO}_4^{3-})]$	F <sub>2</sub>	B E	B <sub>g</sub> E <sub>g</sub>	738 767
$\nu_4[\delta_{as}(\text{VO}_4^{3-})]$	F <sub>2</sub>	B E	B <sub>g</sub> E <sub>g</sub>	448
lattice modes		3T(M <sup>3+</sup> ): B+E	B <sub>g</sub> +E <sub>g</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} 250 \\ 208 \\ 119 \\ 76 \\ 59 \end{array} \right.$
		3T(VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ): B+E	B <sub>g</sub> +E <sub>g</sub>	
		3L(VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ): A+E	A <sub>g</sub> +E <sub>g</sub>	

Table 5 Observed emission wavelength of the Eu<sup>3+</sup> luminescence in the Bi<sub>0.74</sub>Eu<sub>0.26</sub>VO<sub>4</sub> scheelite structure and its expected numbers, using the 647.1 nm excitation line of the Kr<sup>+</sup> laser<sup>a</sup>

electronic transition	number of expected transition types	observed transition types	relative frequency/cm <sup>-1</sup>	emission wavelength/nm
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub>	1 md	md	-1758	581.0
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub>	1 md	md	-1385	593.9
	1 (ed, md)	(md, ed)	-1397	593.4
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub>	1 md	(md, ed)	-998	607.8
	2 ed	md	-906	611.3
	1 (md, ed)	ed	-805	615.1
		ed	-707	618.8
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>3</sub>	1 md			
	2 ed	md	162	653.9
	2 (md, ed)			
<sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub>	3 md			
	2 ed	ed	1118	697.6
	2 (md, ed)	ed	1233	703.2

<sup>a</sup>md = magnetic dipole; ed = electric dipole.

would be difficult to detect them under such experimental conditions.

The expected <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub> transitions with the Eu<sup>3+</sup> cation in an S<sub>4</sub> symmetry site of the scheelite cell are presented in Table 5, where the observed relative wavenumbers, taking into account the exciting line reference, and their corresponding emission wavelengths are summarized.

## Conclusion

An optimization of the synthesis conditions has led to a new definition of the tetragonal solid-solution limits. The refinement of the structure of a composition Eu<sub>0.28</sub>Bi<sub>0.72</sub>VO<sub>4</sub>, using the Rietveld method on a polycrystalline sample near the solid-solution limit, associated with Raman scattering and luminescence spectroscopies, describes the crystal structure in a scheelite model. The structural and molecular characterisations of this composition are developed.

## References

- 1 F. Auzel, *Opto. 65, Echo des Recherches*, 1992, 143, 24.
- 2 C. Hsu and R. C. Powell, *J. Luminescence*, 1995, 10, 273.

- 3 J. W. Hur, H. C. Lee, M. S. Jang, D. H. Yoo and H. K. Kim, *Ferroelectrics*, 1990, 109, 197.
- 4 M. S. Jang, M. S. Lee, H. C. Lee, J. W. Hur and H. K. Kim, *Ferroelectrics*, 1990, 109, 185.
- 5 J. Ghamri, PhD Thesis, Université de Lille I, 1990.
- 6 A. Lorriaux-Rubbens, J. Corset, J. Ghamri and H. Baussart, *Adv. Mater. Res.*, 1994, 1-2, 433.
- 7 A. T. Aldred, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1984, 40, 569.
- 8 J. D. Bierlein and A. W. Sleight, *Solid State Commun.*, 1975, 16, 69.
- 9 G. Walker, *Cryocoolers*, Plenum Press, New York, 1983.
- 10 P. Conflant, Thèse de 3<sup>e</sup> Cycle, Lille I, 1975.
- 11 I. H. Ismailzade, R. N. Iskenderov, A. I. Alekberov, R. M. Ismailov, A. M. Habibov and F. M. Salayev, *Ferroelectrics*, 1981, 31, 45.
- 12 A. W. Sleight, H. Y. Chen and A. Ferretti, *Nat. Res. Bull.*, 1979, 14, 1571.
- 13 W. O. Milligan and L. W. Vernon, *J. Phys. Chem.*, 1952, 56, 145.
- 14 W. I. F. David and A. N. Glazer, *Phase Transitions*, 1979, 1, 155.
- 15 J. W. E. Nariathan, R. N. Hazen and Z. W. Finger, *Phase Transitions*, 1986, 6, 165.
- 16 A. Lorriaux-Rubbens, J. L. Blin, L. Rghioui, F. Wallart, J. P. Wignacourt, A. Mizrahi, M. Drache, P. Conflant, *Proceedings of the 14th International Conference on Raman Spectroscopy*, ed. N. T. Yu and X. Y. Li, Wiley, New York, 1994, pp. 566-567.

Paper 5/04873G; Received 24th July, 1995

# FIFTEENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAMAN SPECTROSCOPY

Proceedings of the Fifteenth International Conference on Raman Spectroscopy  
August 11-16, 1996  
Pittsburgh, PA  
USA

Edited by

S. A. Asher  
*University of Pittsburgh*  
and  
P. Stein  
*Duquesne University*

JOHN WILEY & SONS

Chichester • New York • Brisbane • Toronto • Singapore

**FORCE FIELD INVESTIGATION IN THE TETRAGONAL FORM OF THE SOLID SOLUTION  $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$  ( $x = 0.72$ )**

J.L. Blin<sup>1</sup>, A. Lorriaux - Rubbens<sup>1\*</sup>, G. Vergoten<sup>2</sup> and F. Wallart<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UPR CNRS A2631L, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bâtiment C5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France.

<sup>2</sup>Centre de Recherches et d'Etudes en Simulation et Modélisation Moléculaire, Unité INSERM U279, Université des Sciences et Technologies de Lille, Bâtiment C8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France.

We have shown recently [1] that new materials belonging to the pseudo binary system  $\text{EuVO}_4$  -  $\text{BiVO}_4$ , are good phosphors when they crystallise in the tetragonal form drifting of  $\text{EuVO}_4$  structure. The maximal luminescence yield is obtained when the composition is near of the limit of the solid solution (ie 74% of the Europium are substituted by Bismuth, in our synthesis conditions) and for understanding this exaltation, it is necessary to know the perfect structure of these materials. The lack of crystals of good quality leads us to undertake an investigation on the powder of  $\text{Bi}_{0.72}\text{Eu}_{0.28}\text{VO}_4$  composition using the Rietveld method. As the diffractogram analysis shows a tetragonal form of the phase, the refinement is realized using the zircon type structure of  $\text{EuVO}_4$  [2] (space group  $I4_1/amd$ ,  $Z = 4$ ) and the scheelite one (space group  $I4_1/a$ ,  $Z = 4$ ) which is the high temperature form of  $\text{BiVO}_4$  [3]. The reliability factors obtained at the end of the refinement : 3.84% for the zircon structure and 3.82% for the scheelite form are very satisfactory, but do not allow to fix our choice on the space group hypothesis. We have then decided to realize for the two possible spatial groups, a force field calculation using the NCT version of Shimanouchi program [4] modified for the computation.

We have chosen a modified general force field and considered interactions as far as  $5\text{Å}$  distance for each atom of the unit cell. In Table 1 are given the values of the different force constants used in the computation, and in Table 2, we have reported the observed and calculated frequencies for the Raman scattering. A good agreement between the computarised and obtained frequency values for each structure has been reached, but few anomalies have been ascertained in the force constant values of the scheelite structure. We have used principal force constant values higher than those given in the litterature [5] for  $\text{EuVO}_4$ ; and to fit the results of the computation with the experimental ones, we must use abnormal variation of the O...O interaction force constant with the interatomic distance.

These anomalies are not established in the set of force constants used for the zircon structure hypothesis, which is similar to those of the litterature.

TABLE 1. Force constant values (in  $\text{mdyn/Å}$ ) for  $\text{Bi}_{0.72}\text{Eu}_{0.28}\text{VO}_4$ .

Type of force constant	Force constant value in zircon form	Force constant value in scheelite form	Interatomic distance (Å)
$f_r(\text{V-O})$	5.10	6.25	1.687
$f_{rr}$	1.20	1.56	2.591
$f_\alpha(\text{O-V-O})$	1.13	1.45	2.832 (O...O)
$f_{\alpha\alpha}$	0.30	0.22	
$f_{ra}$	0.23	0.48	
$f_i(\text{M...O})^*$	0.07	0.50	2.405
$f_i(\text{O...O})$	0.05	0.20	2.866
$f_i(\text{M...V})^*$	0.10	0.31	3.217
$f_i(\text{V...O})$	0.05	0.30	3.568
$f_i(\text{M...M})^*$	0.02	0.54	3.981
$f_i(\text{V...V})$	0.06	0.85	3.981

\* (M = Eu or Bi)

TABLE 2. Calculated and observed Raman frequencies (in  $\text{cm}^{-1}$ ) of  $\text{Bi}_{0.72}\text{Eu}_{0.28}\text{VO}_4$ .

	Calculated frequency in zircon form	Calculated frequency in scheelite form	Observed frequency
$\nu_1(\text{VO}_4^{3-})$	858 ( $A_{1g}$ )	860 ( $A_g$ )	860
$\nu_2(\text{VO}_4^{3-})$	370 ( $A_{2g}$ )	369 ( $A_g$ )	369
	252 ( $B_{2g}$ )	869 ( $B_g$ )	250
$\nu_3(\text{VO}_4^{3-})$	731 ( $B_{2g}$ )	734 ( $B_g$ )	734
	772 ( $E_g$ )	766 ( $E_g$ )	767
$\nu_4(\text{VO}_4^{3-})$	250 ( $B_{1g}$ )	555 ( $E_g$ )	250
	449 ( $E_g$ )	454 ( $B_g$ )	444
Lattice	688 ( $A_{2g}$ )	680 ( $A_g$ )	
	199 ( $E_g$ )	251 ( $E_g$ )	
	180 ( $E_g$ )	203 ( $B_g$ )	
	120 ( $B_{1g}$ )	115 ( $E_g$ )	114
modes	74 ( $E_g$ )	80 ( $E_g$ )	76
	66 ( $B_{1g}$ )	60 ( $B_g$ )	59

1. A. Lorriaux - Rubbens, J. Corset, J. Ghamri and H. Baussart, Adv. Mater. Res, **1**, 2, 433 (1994).
2. A.T. Aldred, Acta Crystallogr., sect. B, **40**, 569 (1984).
3. W.I.F. David, A.M. Glazer and A.W. Hewat, Phase Transitions, **1**, 155 (1979).
4. T. Shimanouchi, Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules (1975).
5. M.E. Escobar und E.J. Baran, Z. Naturforsch., **35a**, 1110 (1980).

**Acceptée au journal de physique**

# DIFFUSION RAMAN ET DE LUMINESCENCE D'ARSENIOVANADATES DE BISMUTH ET D'EUROPIUM

J.L. Blin<sup>1</sup>, A. Lorriaux - Rubbens<sup>1</sup>, F. Wallart<sup>1</sup>, M. Drache<sup>2</sup> et P. Conflant<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, UPR CNRS A2631L, Université des Sciences et Technologies, Bâtiment C5, 59655 VILLENEUVE D'ASCQ Cedex, France.

<sup>2</sup> Laboratoire de Cristalchimie et Physicochimie du Solide, URA CNRS 452, USTL, ENSCL, Boîte Postale 108, 59652 VILLENEUVE D'ASCQ Cedex, France.

## ABSTRACT

Raman and luminescence spectra of a new family of mixed Europium Bismuth arsenovanadates  $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ , of scheelite type structure, are investigated. The exaltation of the Europium 3+ luminescence is discussed as a function of the substitution of Bismuth for Europium and / or Arsenic for Vanadium.

## RESUME

L'évolution des spectres Raman et de luminescence d'une nouvelle famille d'arséniovanadates mixtes de Bismuth et d'Europium  $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ , de structure type scheelite est étudiée. L'exaltation de la luminescence de l'ion Europium 3+ lors de l'augmentation des teneurs en Bismuth et / ou en Arsenic est discutée.

## I - INTRODUCTION

Les orthovanadates d'Europium et de Bismuth tous deux signalés sous deux formes polymorphes, cristallisent à haute température dans des mailles quadratiques voisines. L'étude du système  $\text{EuVO}_4 - \text{BiVO}_4$  que nous avons abordée par spectrométries Raman et de luminescence a été présentée récemment [1, 2]. Le meilleur rendement de luminescence de l'ion Europium a été observé dans la forme haute température de la solution solide dérivée de  $\text{EuVO}_4$ . La résolution de la structure par la méthode de Rietveld, sur un échantillon finement broyé, associée aux études par spectrométries de diffusion Raman et de luminescence, conduisent à un modèle structural de type scheelite [3]. Sur cette base (système quadratique, groupe spatial  $I4_1/a$ , quatre édifices formulaires par maille) et dans le but d'améliorer le rendement de luminescence, nous avons entrepris une substitution partielle du Vanadium par l'Arsenic afin d'optimiser l'assistance par phonons; en effet celle - ci paraît être le mécanisme déterminant ainsi que le suggèrent les études concernant le profil d'excitation et le rôle joué par le Bismuth [4].

## II - METHODES EXPERIMENTALES

Les composés ont été préparés par réactions dans l'état solide, généralement à 850°C, des oxydes  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{As}_2\text{O}_5$ . à raison de plusieurs traitements thermiques entrecoupés de broyages. Le taux d'avancement des réactions a été suivi par diffractométrie X sur poudre; les clichés ont été réalisés à l'aide d'une chambre de focalisation Guinier de Wolff utilisant la radiation  $\text{Cu K}_\alpha$  [0,154178 nm]. Pour des teneurs en Arsenic importantes dans les échantillons riches en Europium, la température de recuit a dû être limitée à 750°C en raison de leur dégradation à des températures supérieures.

Ces travaux s'intègrent dans une investigation globale du système quaternaire  $\text{EuVO}_4$  -  $\text{BiVO}_4$  -  $\text{EuAsO}_4$  -  $\text{BiAsO}_4$  que nous avons entreprise. Les compositions qui ont été définies sur différentes lignes pseudo - binaires au sein de ce diagramme sont :

- $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$  dont l'étude a été abordée précédemment [1]; les travaux portent essentiellement sur la composition  $\text{Eu}_{0,26}\text{Bi}_{0,74}\text{VO}_4$  qui cristallise dans une structure de type scheelite et correspond à la limite de la solution solide dérivée de  $\text{EuVO}_4$ . [2],
- $\text{BiVO}_4$  et  $\text{BiAsO}_4$ ,
- $\text{EuV}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0,4$ ),  $\text{Eu}_{0,40}\text{Bi}_{0,60}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0,6$ ) et  $\text{Eu}_{0,30}\text{Bi}_{0,70}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0,6$ ), tous synthétisés avec une augmentation de la teneur en Arsenic de 10 en 10%. Ces formulations conduisent toutes à l'observation de la phase de type scheelite mais celle - ci n'est pure que pour certaines valeurs de y.

Les spectres Raman et de luminescence ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Raman à balayage, informatisé RT30 Dilor, comprenant trois étages dispersifs en montage additif de 800 mm de focale chacun, munis de réseaux holographiques plans de 1800 traits par mm. Deux lasers (Spectra Physics, modèle 2025) à Argon et Krypton ionisés l'équipent et la détection est constituée d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R943 02) de photocathode en GaAs, refroidi par effet Peltier. L'enregistrement de nos échantillons a été effectué sous une très faible puissance laser (de l'ordre de 20 mW) en utilisant une résolution spectrale variant de  $0,7 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine du rouge, à  $3 \text{ cm}^{-1}$  pour la région du violet.

## III - RESULTATS

Le spectre de diffusion Raman de ces composés se situe entre quelques  $\text{cm}^{-1}$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$  :

- les modes internes dus aux ions  $\text{XO}_4^{3-}$  sont localisés pour les vibrations d'élongations symétrique et antisymétrique dans le domaine  $700 - 900 \text{ cm}^{-1}$  et pour les déformations angulaires symétrique et antisymétrique dans la région  $350 - 480 \text{ cm}^{-1}$ .
- les modes externes de réseaux sont de très basses fréquences, nous les observons dans notre cas en dessous de  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

La localisation des bandes de luminescence dépend de la longueur d'onde de la radiation excitatrice utilisée. Pour l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , le premier niveau émetteur  $^5\text{D}_0$  se situe dans nos composés à une valeur de  $17212 \text{ cm}^{-1}$ , le second  $^5\text{D}_1$  vers  $18973 \text{ cm}^{-1}$  et le dernier  $^5\text{D}_2$  vers  $21444 \text{ cm}^{-1}$ . Les transitions électroniques s'effectuent de ces niveaux vers les états  $^7\text{F}_j$ .

### III - 1 - Comportement par Spectrométrie Moléculaire de $\text{Eu}_{0,26}\text{Bi}_{0,74}\text{VO}_4$ en Fonction de la Longueur d'Onde Excitatrice

L'échantillon  $\text{Eu}_{0,26}\text{Bi}_{0,74}\text{VO}_4$  correspond à la limite de la solution solide quadratique type scheelite dérivée de  $\text{EuVO}_4$ . Nous avons enregistré avec différentes raies excitatrices dans les mêmes conditions expérimentales pour chacune d'elles (excepté pour le temps de comptage qui

est directement proportionnel à l'intensité du signal), les domaines relatifs aux mouvements d'élongations symétrique et antisymétrique métal (V ou As) - Oxygène, ainsi que celui correspondant aux transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  du cation  $\text{Eu}^{3+}$  observé à des longueurs d'onde proches de 700 nm. La figure 1 représente les enregistrements de ces deux régions, la diffusion Raman servant de référence. Nous constatons que pour des radiations dont l'énergie est largement suffisante pour peupler un ou plusieurs niveaux émetteurs, le rapport des intensités relatives des bandes caractérisant la luminescence à celles attribuées aux vibrations d'élongation, est anormalement faible (principalement pour les excitatrices situées à 501,7 et 496,5 nm); il est par contre anormalement élevé lorsque l'énergie est proche d'un niveau émetteur, soit pour des longueurs d'onde de 530,9 et 457,9 nm. Que l'énergie soit suffisante ou insuffisante ( $\lambda > 581$  nm), il est clair qu'il y a participation des modes de vibration pour l'obtention ou l'exaltation de la luminescence; dans le cas d'un accord parfait pour combler ce manque d'énergie nous observons un rendement maximal. L'étude radiocristallographique montre que la distance minimale de 3,981 Å entre ions  $\text{Eu}^{3+}$ , est trop importante pour qu'ils puissent s'influencer entr'eux.

Nos précédents travaux sur le système  $\text{EuVO}_4 - \text{BiVO}_4$ , ont montré une décroissance très rapide de la luminescence lors de la substitution de l'Europium par le Bismuth au delà de la limite de la phase scheelite pure [2]. Il s'agit alors d'un domaine biphasé, constitué de la précédente forme quadratique type scheelite et de la forme monoclinique de type fergusonite issue de  $\text{BiVO}_4$ . Lorsque cette dernière devient pure, dans nos conditions expérimentales, la luminescence n'est plus observée. Nous avons entrepris sur la base de la structure quadratique, la substitution progressive du Vanadium par l'Arsenic dans le but d'améliorer le rendement de luminescence par une meilleure assistance par phonons.

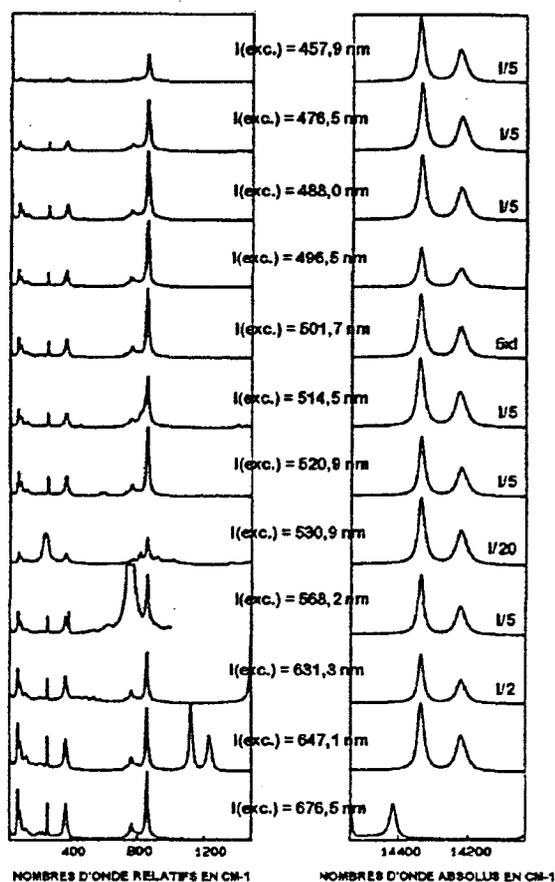


Fig. 1 : Evolution du spectre de diffusion Raman et des transitions  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  en fonction de la longueur d'onde excitatrice.

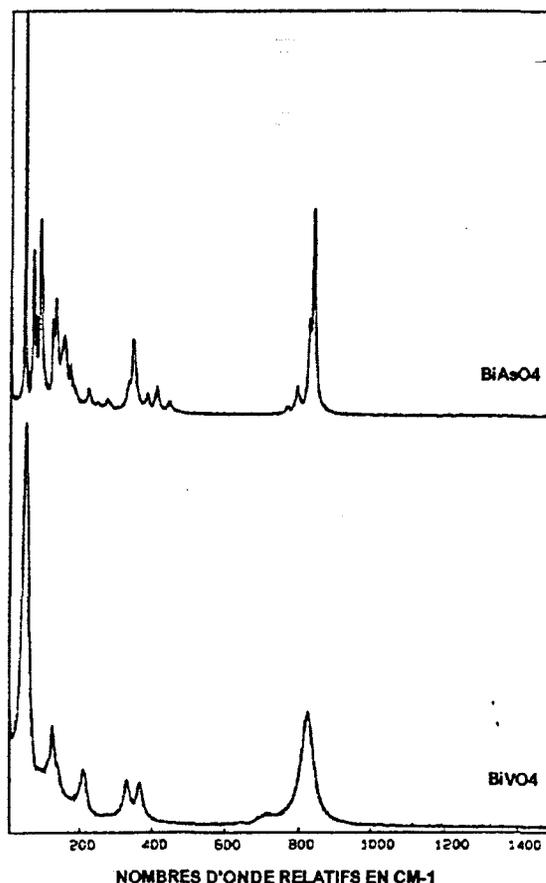


Fig. 2 : Spectres de diffusion Raman des orthovanadate et orthoarséniate de Bismuth ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1$  nm).

### III - 2 - Spectrométrie Moléculaire des Arséniovanadates

Pour réaliser les spectres Raman et de luminescence, nous avons choisi d'utiliser la radiation 647,1 nm du laser Kr<sup>+</sup>; dans ces conditions les transitions observées  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  du cation Eu<sup>3+</sup> sont localisées dans le domaine de fréquences 1000 - 1250 cm<sup>-1</sup>. Nous montrons les évolutions spectrales des matériaux de la forme Eu<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>V<sub>1-y</sub>As<sub>y</sub>O<sub>4</sub> appartenant aux domaines précédemment définis.

L'orthovanadate et l'orthoarséniate de Bismuth sont décrits dans des mailles monocliniques de groupes spatiaux différents : I2/b pour le premier [5] et P2<sub>1</sub>/n pour le second [6], avec selon ces auteurs [5 - 6] des propriétés ferroélastiques. Un mode de très basse fréquence caractéristique de cette propriété, appelé 'mode mou' (soft mode) sur le spectre de diffusion Raman, est attendu; nous le relevons (Figure 2) avec une forte intensité à 48 cm<sup>-1</sup> pour BiVO<sub>4</sub> à l'aspect jaune orangé et à 46 cm<sup>-1</sup> pour BiAsO<sub>4</sub> qui est blanc. Leurs allures spectrales sont très différentes : BiVO<sub>4</sub> présente des bandes larges et peu résolues, tandis que BiAsO<sub>4</sub> montre des raies fines bien définies avec une distribution de valeurs de fréquences plus importante. Leur identification spectroscopique s'avère utile afin de pouvoir caractériser leur présence ou celle de leur solution solide dérivée dans les domaines polyphasés, nos précédents travaux [1,2] suggérant une action inhibitrice sur la luminescence de l'ion Eu<sup>3+</sup> attribuable à la propriété qu'ils présentent.

Bien que les orthovanadate et orthoarséniate d'Europium [7 - 8] cristallisent dans le même type de structure (zircon : système quadratique, de groupe spatial I4<sub>1</sub>/amd), la substitution progressive du Vanadium par l'Arsenic dans EuVO<sub>4</sub> conduit rapidement à la coexistence des deux phases quadratiques. Comme l'indique la figure 3, nous assistons à la disparition progressive des raies caractéristiques de EuVO<sub>4</sub> pour faire place à celles de EuAsO<sub>4</sub> aussi bien en diffusion Raman

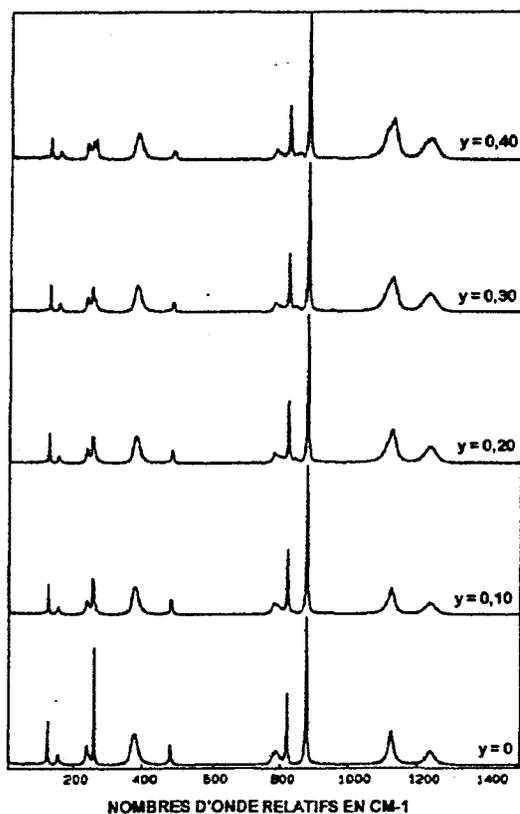


Fig. 3 : Evolution du spectre Raman et de la luminescence ( $\lambda_{exc.} = 647,1$  nm) en fonction du taux d'Arsenic dans EuV<sub>1-y</sub>As<sub>y</sub>O<sub>4</sub>.

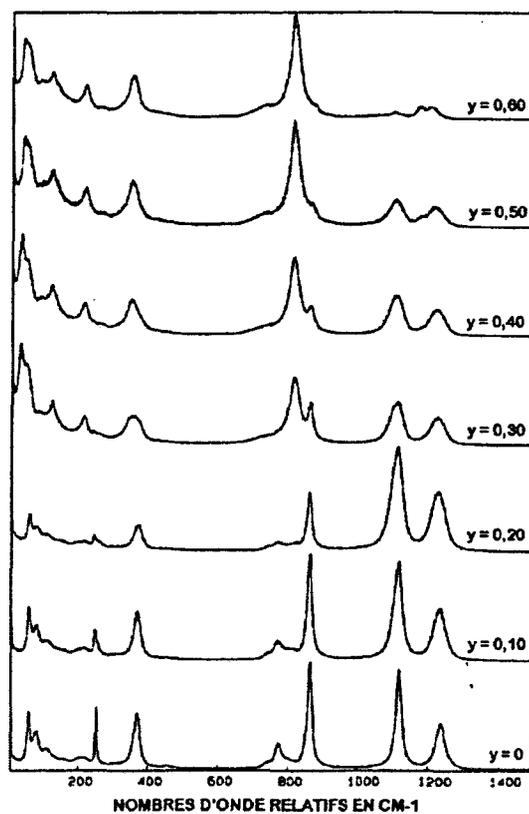
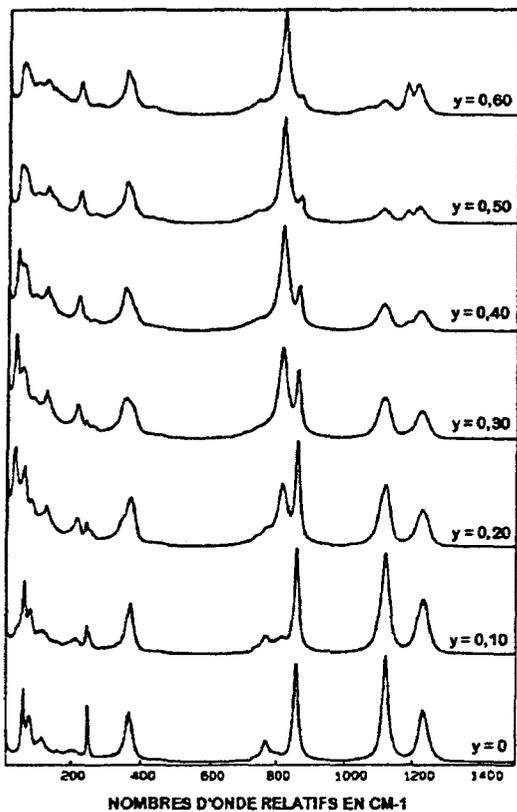


Fig. 4 : Evolution du spectre Raman et de la luminescence ( $\lambda_{exc.} = 647,1$  nm) en fonction du taux d'Arsenic dans Bi<sub>0,60</sub>Eu<sub>0,40</sub>V<sub>1-y</sub>As<sub>y</sub>O<sub>4</sub>.

qu'en luminescence. Néanmoins, l'intensité des bandes dues aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  augmentent même si des dissymétries dues aux deux phases apparaissent. Il apparaît donc souhaitable sur cette ligne du diagramme quaternaire d'avoir des teneurs en Arsenic importantes, pour exalter la luminescence.

L'examen des spectres (Figure 4) des composés du pseudo - binaire  $\text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{VO}_4 - \text{Bi}_{0,60}\text{Eu}_{0,40}\text{AsO}_4$ , montre une augmentation de la luminescence lorsque le taux de substitution du Vanadium par l'Arsenic s'élève jusqu'à environ 20% puis une décroissance rapide pour des taux supérieurs. De nouvelles raies apparaissent, l'une vers  $814 \text{ cm}^{-1}$  attribuable à la vibration d'élongation As - O et d'autres en épaulement de bandes telle que celle localisée vers  $250 \text{ cm}^{-1}$  où une très nette dissymétrie est remarquée. Cette exaltation de la luminescence peut s'expliquer par la possibilité de plusieurs combinaisons énergétiques capables d'amener les électrons sur le premier niveau émetteur. La perte d'intensité de la luminescence est beaucoup plus importante, lorsque nous passons de 20 à 30 % d'Arsenic dans le composé, que le gain obtenu lors de la substitution progressive du Vanadium jusque 20%. Cette décroissance ne peut pas être attribuée à une mauvaise assistance par phonons puisque le manque d'énergie se trouve exactement comblé. Par contre apparaît une autre phase (modification des modes de réseaux) correspondant à une solution solide de type  $\text{BiVO}_4$  car les nouvelles bandes sont larges et localisées aux valeurs de fréquences attendues, dont la présence est confirmée par les clichés de diffraction X.



**Fig. 5 :** Evolution du spectre Raman et de luminescence en fonction du taux d'Arsenic dans  $\text{Bi}_{0,70}\text{Eu}_{0,30}\text{V}_{1-y}\text{As}_y\text{O}_4$ . ( $\lambda_{\text{exc.}} = 647,1 \text{ nm}$ )

Les mêmes observations peuvent être faites avec les spectres des composés du pseudo - binaire  $\text{Bi}_{0,70}\text{Eu}_{0,30}\text{VO}_4 - \text{Bi}_{0,70}\text{Eu}_{0,30}\text{AsO}_4$ , comme l'indique la figure 5; le domaine d'exaltation de la luminescence plus restreint traduit le fait que la composition des échantillons soit plus proche de la limite de la solution solide. Là encore, dès que la phase n'est plus uniquement caractérisée par la forme structurale scheelite de  $\text{Bi}_{0,74}\text{Eu}_{0,26}\text{VO}_4$ , nous observons une décroissance rapide de la luminescence.

#### IV - CONCLUSION

Les résultats de la spectroscopie moléculaire, présentés en utilisant différentes raies excitatrices, associés à nos travaux précédents sur l'implication du Bismuth dans l'exaltation de la luminescence, montrent que l'assistance par phonons est le mécanisme privilégié.

Ils mettent en évidence une augmentation de la luminescence du cation  $\text{Eu}^{3+}$  avec le taux d'Arsenic dans les arséniovanadates mixtes de Bismuth et d'Europium de type structural scheelite présenté par  $\text{Bi}_{0,74}\text{Eu}_{0,26}\text{VO}_4$ . La coexistence dans ces matériaux de cette précédente phase avec une autre forme altère le rendement de luminescence à cause d'une mauvaise assistance par phonons. De plus lorsque cette seconde phase est ferroélastique, elle exerce un effet fortement inhibiteur sur la luminescence; ceci a été mis en évidence lors de notre étude par spectroscopie moléculaire du pseudo binaire  $\text{BiVO}_4 - \text{EuVO}_4$ .

#### REFERENCES

- [1] A. Lorriaux - Rubbens, J. Corset, J. Ghamri, H. Baussart, *Adv. Mater. Research*, **1 - 2**, 433 - 446, 1994.
- [2] J.L. Blin, DEA, Lille I, 1994.
- [3] J.L. Blin, A. Lorriaux - Rubbens, F. Wallart, J.P. Wignacourt, soumise à *J. Mater. Chem.*
- [4] A. Lorriaux - Rubbens, J.L. Blin, L. Rghioui, F. Wallart, J.P. Wignacourt, M. Drache, P. Conflant, *Proceedings of the XIV<sup>th</sup> ICORS*, ed. N.T. Yu and X.Y. Li, J. Wiley & Sons, 566 - 567, 1994.
- [5] J.D. Bierlein, A.N. Sleight, *Solid State Comm.*, **16**, 69 - 70, 1975.
- [6] D. Bierlein, K. Mereiter, *Acta Cryst.*, **B38**, 1559 - 1561, 1982.
- [7] A.T. Aldred, *Acta Cryst.*, **B40**, 569, 1984.
- [8] R.N.P. Choudhary, *J. Mater. Scienc. Lett.*, **10**, 432 - 434, 1991.

