

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :  
Série :

**THESE**

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES  
EN PHYSIQUE**

**SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX**

**OPTION : CRISTALLOGRAPHIE**

***THEME***

**Etude des propriétés structurales et optiques des matrices cristallines KCl et KBr  
dopées par les agrégats des terres rares Er, Ce et Lu**

**Par**

**Mr KARA Sadek**

***SOUTENUE LE: / /***

**Devant le jury :**

<b>Président:</b>	<b>B. BOUDINE</b>	<b>Prof. Univ. Frères Mentouri Constantine1</b>
<b>Rapporteur:</b>	<b>M. SEBAIS</b>	<b>Prof. Univ. Frères Mentouri Constantine 1</b>
<b>Examineurs:</b>	<b>S. ZERKOUT</b>	<b>Prof. Univ. 20 Août 55 Skikda</b>
	<b>D. MADI</b>	<b>M.C. A Univ. A. M. Oulhadj Bouira</b>

*Je dédie ce travail à mon père et ma mère*

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Cristallographie du département de physique de la faculté des sciences de l'université Frères Mentouri Constantine 1.

Que le Professeur **M. SEBAIS** de l'Université Frères Mentouri Constantine 1 veuille bien trouver ici, le témoignage de mon extrême reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Il a bien veillé à ma formation grâce à ses qualités scientifiques et humaines. Je le remercie de m'avoir confié et dirigé ce travail avec aptitude.

Je présente également mes sincères remerciements à Mr **B. BOUDINE** professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Mr **S. ZERKOUT** professeur à l'université 20 Août 55 Skikda pour avoir accepté de juger cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Mr **D. MADI** maître de conférence A à l'université Akli Mohand Oulhadj de Bouira pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier, Madame **O. HALIMI** professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine1, qui m'a apporté aide et soutien pendant toute ma présence au laboratoire de Cristallographie.

Je voudrais aussi remercier mon collègue **L. BOUHDJAR** maître de conférence B à l'université Mohamed Akli Mohand Oulhadj de Bouira pour son efficace aide qu'il m'a prodiguée au cours de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également à l'équipe du Laboratoire de Cristallographie de l'Université Frères Mentouri Constantine 1, et à tous les autres membres du département de physique pour l'aide et le soutien exprimés à mon égard, je leur exprime ma reconnaissance la plus expressive.

Tout travail de valeur exige des sacrifices et des efforts pour le réaliser, je tiens à remercier mes parents et ma femme pour leur compréhension et leur soutien pendant la réalisation de ce modeste travail.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
Chapitre I : APERÇU SUR LES PROPRIETES DES TERRES RARES.....	
I.1. INTRODUCTION .....	6
I.2. BREF APERÇU SUR LES ELEMENTS TERRES RARES .....	6
I.3. LES TERRES RARES ET LE TABLEAU PERIODIQUE.....	8
I.4. NIVEAUX D'ENERGIE DES IONS TERRES RARES .....	10
1.4.1. Hamiltonien de l'ion libre .....	10
<i>I.4.1.1. Interaction électrostatique (Coulombienne)</i> .....	11
<i>I.4.1.2. Interaction spin-orbite</i> .....	13
<i>I.4.1.3. L'effet du champ cristallin</i> .....	14
I.5. LES REGLES DE SELECTION.....	15
I.5.1. Calcul de l'intensité et la Théorie Judd-Ofelt.....	17
I.5.2. Les transitions dipolaires électriques induites ou forcées .....	19
I.5.3. Les transitions dipolaires magnétiques.....	20
I.6. TRANSFERT D'ENERGIE .....	21
I.6.1. Interaction multipolaire .....	23
I.6.2. L'interaction d'échange.....	24
I.7. LE PHENOMENE D'UPCONVERSION .....	25
I.7.1. L'absorption d'état excité .....	26
I.7.2. Upconversion par transfert d'énergie.....	26
Chapitre II : ELABORATION DES MATERIAUX A ETUDIES	
II.1. INTRODUCTION.....	30
II.2. THEORIE DE LA CROISSANCE CRISTALLINE .....	30
II.2.1. Changements d'état.....	30
II.2.2. Stabilité, instabilité et métastabilité.....	31
II.2.3. Germination (nucléation) : .....	34
<i>II.2.3.1. Nucléation homogène</i> : .....	35
<i>II.2.3.2. Nucléation primaire hétérogène</i> .....	37
II.3. METHODES DE LA CROISSANCE CRISTALLINE.....	38
II.3.1. Croissance cristalline à partir d'une phase fondue .....	38
<i>II.3.1.1. Méthode de Verneuil</i> .....	39
<i>II.3.1.2. La méthode de Czochralski</i> .....	40
<i>II.3.1.3. Méthode de Bridgman-Stockbarger</i> .....	41

II.3.1.4. Méthode de la zone fondue.....	42
II.3.2. La méthode de croissance en forme.....	43
II.3.3. Croissance en solution.....	43
II.3.3.1. Croissance à partir d'une solution aqueuse.....	44
II.3.3.2. Croissance à partir d'un gel.....	45
II.3.3.3. Croissance à partir des solutions non aqueuses : .....	45
II.3.4. La croissance hydrothermale .....	45
II.3.5. Recristallisation à l'état solide.....	47
<b>II.4. APERÇU SUR LES MATERIAUX ETUDIES .....</b>	<b>47</b>
II.4.1. Présentation des halogénures alcalins .....	47
II.4.2. Informations sur les structures cristallines des halogénures alcalins.....	48
II.4.3. Propriétés optiques des halogénures alcalins .....	50
II.4.3.1. Défauts liés au centre coloré F : .....	50
<b>II.5. FABRICATION DES MONOCRISTAUX DE KBr ET KCl .....</b>	<b>52</b>
II.5.1. Description du montage expérimental utilisé.....	53
II.5.1.1. Enceinte de tirage.....	53
II.5.1.2. Le four.....	53
II.5.1.3. Le creuset.....	53
II.5.1.4. Mécanisme de tirage.....	53
II.5.1.5. Germe.....	54
II.5.2. Mode opératoire .....	54
II.5.3. Conditions opératoires.....	54
II.5.4. Description des échantillons élaborés .....	55
II.5.5. Clivage et polissage des échantillons.....	55
<b>Chapitre III : CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATERIAUX ELABORES</b>	
<b>III.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>57</b>
<b>III.2. CARACTERISATION PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X .....</b>	<b>57</b>
III.2.1. Spectre de diffraction X d'une pastille de KCl pure .....	57
III.2.2. Spectre de diffraction X d'une pastille de KCl dopée ErCl <sub>3</sub> (1%) .....	59
III.2.3. Spectre de diffraction X d'une pastille de KCl dopée ErCl <sub>3</sub> (3%) .....	59
III.2.4. Spectre de diffraction X d'une pastille de KCl dopée ErCl <sub>3</sub> (5%) .....	62
III.2.6. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KBr pure .....	65
III.2.7. Spectre de diffraction X d'une pastille de KBr dopée Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3%).....	66
III.2.8. Détermination de la taille des cristallites de ErCl <sub>3</sub> , CeCl <sub>3</sub> et Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68

<b>III.3. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>70</b>
<b>III.3.1. Spectre FT-IR de la pastille KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%).....</b>	<b>70</b>
<b>III.3.2. Spectre FI-IR de la pastille KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%).....</b>	<b>71</b>
<b>III.3.3. Spectre FT-IR de la pastille KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (5%).....</b>	<b>72</b>
<b>III.3.4. Spectre FT-IR de la pastille KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%).....</b>	<b>73</b>
<b>III.3.5. Spectre FT-IR de la pastille KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%).....</b>	<b>74</b>
<b>III.4. CARACTERISATION PAR LA SPECTROSCOPIE RAMAN.....</b>	<b>76</b>
<b>III.4.1. Spectre Raman de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%).....</b>	<b>76</b>
<b><i>III.4.1.1. Spectre Raman de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%) et <math>\lambda_{exc}=532</math> nm.....</i></b>	<b>76</b>
<b><i>III.4.1.2. Spectre Raman de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%) et <math>\lambda_{exc}=785</math> nm.....</i></b>	<b>76</b>
<b>III.4.2. Spectre Raman de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (5%).....</b>	<b>77</b>
<b><i>III.4.2.1. Spectre Raman de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (5%) et <math>\lambda_{exc}=532</math> nm.....</i></b>	<b>77</b>
<b><i>III.4.2.2. Spectre Raman de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (5%) et <math>\lambda_{exc}=785</math> nm.....</i></b>	<b>78</b>
<b>III.4.3. Spectre Raman de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%) .....</b>	<b>78</b>
<b><i>III.4.3.1. Spectre Raman de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%) et <math>\lambda_{exc}=532</math> nm.....</i></b>	<b>78</b>
<b><i>III.4.3.1. Spectre Raman de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%) et <math>\lambda_{exc}=785</math> nm.....</i></b>	<b>79</b>
<b>III.4.4. Spectre Raman de la matrice KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) et <math>\lambda_{exc}=785</math> nm.....</b>	<b>79</b>
<b>III.5. CONCLUSION .....</b>	<b>80</b>
<b>Chapitre IV : CARACTERISATION OPTIQUE DES MATERIAUX ELABORES</b>	
<b>IV.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>80</b>
<b>IV.2. ABSORPTION OPTIQUE DANS LE DOMAINE ULTRAVIOLET-VISIBLE- INFRAROUGE.....</b>	<b>80</b>
<b>IV.2.1. Spectre d'absorption optique de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%) .....</b>	<b>80</b>
<b>IV.2.2. Spectre d'absorption optique de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%).....</b>	<b>81</b>
<b>IV.2.3. Spectre d'absorption optique de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (5%) .....</b>	<b>82</b>
<b>IV.2.4. Spectre d'absorption optique de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%) .....</b>	<b>82</b>
<b>IV.2.5. Spectre d'absorption optique de la matrice KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%).....</b>	<b>83</b>
<b>IV.3. PHOTOLUMINESCENCE .....</b>	<b>84</b>
<b>V.3.1. Photoluminescence de la matrice KCl dopée par ErCl<sub>3</sub> (1%) .....</b>	<b>84</b>
<b>IV.3.2. Photoluminescence de la matrice KCl dopée par ErCl<sub>3</sub> (3%) .....</b>	<b>84</b>
<b>IV.3.3. Photoluminescence de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%) .....</b>	<b>85</b>
<b>IV.4. RADIO-LUMINESCENCE .....</b>	<b>87</b>
<b>IV.4.1. Spectre de radio-luminescence de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%) .....</b>	<b>87</b>
<b>IV.4.2. Spectre de radio-luminescence de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%) .....</b>	<b>87</b>
<b>IV.4.3. Spectre de radio-luminescence de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%).....</b>	<b>88</b>

IV.4.4. Spectre de radio-luminescence de la matrice KBr dopée $\text{Lu}_2\text{O}_3$ (3%).....	89
IV.5. CONCLUSION .....	91
CONCLUSION GENERALE .....	92
BIBLIOGRAPHIES.....	94

# **INTRODUCTION GENERALE**



## INTRODUCTION GENERALE

---

### INTRODUCTION GENERALE

A cause de l'utilisation vaste des éléments terres rares dans les différents domaines de l'industrie, ils sont devenus un paramètre très important et incontournable dans l'évolution et le développement économique.

Les éléments terres rares ou en anglais (rare earth elements, REE) sont des éléments chimiques relativement abondants dans la nature (autant répandus que certains métaux usuels) mais les chercheurs leur ont donné ce nom 'terres rares' par ce que la séparation de ces éléments est très difficile en comparaison avec les autres éléments du tableau périodique. A cause de cette difficulté les chercheurs ont mis 150 ans pour réussir à séparer ces éléments les uns des autres [1]. La difficulté de la séparation est due au fait que leurs propriétés chimiques sont très proches et que les trouve généralement ensemble (plusieurs éléments dans un seul minerai) et accompagnés par des éléments radioactifs. Par conséquent, la séparation des terres rares a toujours des impacts négatifs sur l'environnement (pollution).

Les éléments terres rares (REE) sont les 15 éléments chimiques lanthanides (La (Z=57) jusqu'à Lu (Z=71)). Ces éléments ont des propriétés chimiques semblables ce qui est dû au fait que tous les éléments ont une couche externe similaire et la différence entre eux est au niveau de la couche interne f. C'est cette dernière propriété qui a donné aux terres rares leur spécificité. Il y a deux autres éléments qui ont les mêmes particularités que les terres rares (REE) sauf le caractère de la couche f, le Scandium (Sc (Z=21)) et l'Ytterbium (Y (Z=39)). Ils sont donc ajoutés à la liste des terres rares d'où un nombre total de 17 éléments. Tous les éléments terres rares ont été trouvés dans la nature sauf l'élément Prométhium (Pm (Z=61)) il a été fabriqué artificiellement.

De concert avec le développement de nouveaux matériaux au cours de la dernière décennie, la valeur et l'utilisation des terres rares et de leurs composés associés ont augmenté en raison de leur intégration dans de nombreuses technologies modernes et dans l'électronique de tous les jours. Des exemples d'applications pour chaque élément terre rare sont illustrés ci-dessous :

Scandium (Sc):	Alliages de l'Aluminium de haute résistance; Tubes à faisceau d'électrons; Agents radio-pharmaceutiques; Lampes aux halogènes; Lasers dentaires; Alliages métalliques pour l'industrie aérospatiale.
Yttrium (Y)	Condensateurs; Phosphores; Filtres à micro-ondes; Verres optiques ; Céramique; Capteurs d'oxygène; Radars; Supraconducteurs; Mg et Al

## INTRODUCTION GENERALE

---

	alliages; Lasers dentaires; Affichages visuels qui génèrent différentes couleurs comme les téléviseurs; Consommation de carburant; Communication par micro-ondes pour les industries satellitaires; Capteurs de température; Technologies des énergies propres.
Lanthane (La)	Verres; Céramique; Phosphores pour lampes fluorescentes; Catalyseurs pour craquer le pétrole brut; Pigments; Accumulateurs; Électrodes de batterie; Lentilles de caméras et télescopes; Éclairage de studio et projection de cinéma; Systèmes de purification des gaz d'échappement; purification de l'eau; Catalyseurs pour le raffinage du pétrole; Piles pour voitures électriques; Films à rayons X; Lasers; Technologies des énergies propres.
Cérium (Ce).	Lunettes optiques, Abrasifs de polissage, Céramiques, Pigments; Filtres ultraviolets; Tiges d'arc de carbone; Alliages avec Mg et Fe; Phosphores; Catalyseurs pour craquer le pétrole brut; Convertisseurs catalytiques dans les voitures; Agent d'oxydation; Systèmes d'épuration des gaz d'échappement et de l'eau; Technologies des énergies propres
Praséodyme (Pr)	Colorant en verre; Céramique; Pigments; Tiges d'arc de carbone, Alliages; Catalyseurs pour craquer le pétrole brut; Aimants REE; Lasers; Téléphones portables; IRM et imagerie par rayons X; Véhicules électriques hybrides; Lecteurs de disques d'ordinateur; Outils électriques sans fil; Démarreurs intégrés; Production d'énergie éolienne et hydroélectrique; Résistance à la corrosion magnétique améliorée; Pigment; Projecteurs; Lentilles de signalisation d'aéroport; Filtres photographiques; Systèmes de guidage et de contrôle ; moteurs électriques
Néodyme (Nd)	Colorant en verre; Lasers; Filtres infrarouges; Tiges d'arc de carbone; Catalyseurs pour craquer le pétrole brut; Aimants haute performance tels que les haut-parleurs, Ordinateurs; Voitures hybrides; Véhicules électriques; Lasers; Céramique; Condensateurs; Téléphones portables; IRM et imagerie par rayons X; Lecteurs de disque d'ordinateur; Outils électriques sans fil; Démarreurs intégrés; Production d'énergie éolienne et hydroélectrique; Aimants haute puissance pour ordinateurs portables; Systèmes de guidage et de contrôle, Moteurs électriques et dispositifs de communication; Technologies des énergies propres.
Prométhium	Revêtements luminescents et phosphorescents; Piles nucléaires; Propriétés

## INTRODUCTION GENERALE

---

(Pm)	radioactives utilisées dans la peinture lumineuse; Applications radioactives; Sources de rayonnement bêta; Catalyseurs.
Samarium (Sm)	Verres à absorption infrarouge, Lasers; Luminophores de télévision couleur; Aimants; Filtres à micro-ondes; Catalyseurs pour craquer le pétrole brut; Alliages au cobalt pour aimants; Capture de neutrons; Applications de l'industrie nucléaire; Aimants à haute température, Systèmes de guidage et de contrôle ; moteurs électriques
Europium (Eu).	Lasers; Phosphore pour films spéciaux à rayons X; Lampes à vapeur de mercure; Luminophores pour lampes fluorescentes; Agent de relaxation RMN; Affichages visuels qui émettent différentes couleurs telles que les téléviseurs; Écrans d'ordinateurs; téléphones portables; Fibres optiques; Écrans à cristaux liquides (LCD); Eclairage fluorescent; Additifs en verre; Systèmes de ciblage et d'armes ; Dispositifs de communication; Technologies des énergies propres.
Gadolinium (Gd).	Barres de contrôle de réacteurs; Alliages avec Fe et Cr; Lunettes; Céramique; Scintillateurs à cristaux liquides; Contraste pour l'IRM; Agent de relaxation RMN; Tubes à rayons X; Mémoires informatiques; Capture de neutrons; Alliages magnéto-restrictifs; Écrans de télévision
Terbium (Tb)	Lasers; lampes fluorescentes; Alliages magnéto-restrictifs; Affichages visuels qui diffusent différentes couleurs telles que les téléviseurs; Écrans d'ordinateurs; Téléphones portables; Fibres optiques; IRM et imagerie par rayons X; Véhicules électriques hybrides et enfichables; Lecteurs de disques d'ordinateurs; Outils électriques sans fil; Démarreurs intégrés; Production d'énergie éolienne et hydroélectrique; Systèmes de guidage et de contrôle, systèmes de ciblage et d'armes, Moteurs électriques; Technologies des énergies propres.
Holmium (Ho)	Céramique; Lasers; Industrie nucléaire; Paramagnétique; Étalonnage pour spectrophotomètres optiques; Aimants de grande puissance.
Erbium (Er)	Colorant pour verre, céramique; Métallurgie; Lasers; Technologie des fibres optiques; L'acier au vanadium, Matériaux luminophores.
Thulium (Tm)	Sources de rayonnement; Tubes à faisceau d'électrons; Machines à rayons X; Lasers; Lampes aux halogénures métalliques; Aimants haute puissance.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Ytterbium (Yb)	Lasers; Métallurgie; Sources de rayonnement dans les dispositifs à rayons X ; Supraconducteurs; Agent réducteur chimique; Applications en médecine nucléaire; Matériel de dopage pour les aciers inoxydables; Jauges de contraintes; Matériaux émetteurs des rayons gamma; Affichage des écrans plans; Technologie des fibres optiques, Panneaux solaires, Alliages (aciers inoxydables), lasers, Sources de rayonnement pour les unités de rayons X portables.
Lutétium (Lu)	Scintillateurs monocristallins; Tiges d'arc de carbone; Tomographie par émission de positons.

L'association des terres rares avec d'autres matériaux induit souvent l'apparition des nouvelles propriétés plus intéressantes.

Les halogénures alcalins ont servi comme matrices cristallines d'accueil pour différents matériaux tels que des semi-conducteurs [2-8], des oxydes [9-10] et même des éléments terres rares [11-13].

C'est dans le but d'élaborer des matériaux de propriétés optiques spécifiques qu'a été entrepris le présent travail qui consiste à faire croître des monocristaux des halogénures alcalins (KCl et KBr) dopés par des éléments terres rares (Er, Ce et Lu) en utilisant la méthode de croissance de Czochralski (croissance en phase fondue). Pour évaluer leurs propriétés structurales et optiques, ces matériaux élaborés ont fait l'objet d'une caractérisation par plusieurs techniques : Diffraction X, Spectroscopies FT-IR et Raman, Absorption UV-Visible, Radioluminescence et Photoluminescence.

Ce manuscrit est composé de 4 chapitres. Le premier chapitre est consacré à un bref aperçu sur la découverte et la séparation des éléments terres rares. Les propriétés électroniques et optiques des éléments (REE) seront aussi présentées, à savoir leur configuration électronique, les niveaux d'énergie dans les atomes (REE) hors matrice et le comportement de ces éléments lorsqu'ils sont intégrés dans une matrice d'accueil. L'influence de la matrice hôte sur les propriétés optiques des éléments (REE) est moindre par rapport aux autres éléments du tableau périodique parce que leurs propriétés optiques sont liées aux électrons de la couche interne f qui est protégée par les autres couches externes d et s. Mais cette faible influence peut faire une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'atome, ce qui donne une propriété plus intéressante à ces éléments. Les phénomènes de photoluminescence (up-conversion, émission ou absorption) seront aussi présentés.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Dans le deuxième chapitre seront données les différentes lois qui gèrent la croissance cristalline (théorie de la croissance), puis sera décrit le principe des principales méthodes de croissance cristalline. Il existe une variété de méthodes de croissance cristalline car les conditions de croissance diffèrent d'une substance à une autre. On peut distinguer plusieurs méthodes et techniques de croissance qui sont liées au milieu dans lequel le monocristal peut croître. Il y a des méthodes de croissance à partir de phase liquide (fondue ou solution), phase vapeur ou encore phase solide. Par exemple, la méthode de la phase fondue a plusieurs techniques (Czochralski, Bridgman, zone fondue...etc.). La méthode de Czochralski et les conditions opératoires utilisées dans le cadre de ce travail sont exposées de façon détaillée. L'aspect des monocristaux de KCl dopés par  $\text{ErCl}_3$  (1%, 3% et 5%) et par  $\text{CeCl}_3$  (3%) ainsi que des monocristaux de KBr dopés par  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (3%) est décrit dans ce chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré à la discussion des résultats de la caractérisation structurale par la diffraction X, la spectroscopie IR et la spectroscopie Raman des matériaux élaborés.

Les propriétés optiques des matériaux élaborés, révélées à l'aide de la caractérisation par l'absorption optique dans le domaine ultraviolet-visible ainsi que par la photoluminescence et la radio-luminescence sont présentées dans le quatrième chapitre.

Le manuscrit est terminé par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

**Chapitre I :**  
**APERÇU SUR LES**  
**PROPRIETES DES**  
**TERRES RARES**

### I.1. INTRODUCTION

Pour subvenir aux besoins et exigences de l'évolution de la vie moderne, de nouvelles technologies sont constamment développées. Le défi consiste à élaborer des matériaux nouveaux possédant les propriétés désirées. Afin de réaliser cet objectif, des techniques physico-chimiques plus performantes ont été mises en œuvre pour la synthèse et la caractérisation des matériaux.

Parmi les matériaux nouvellement élaborés, ceux renfermant les éléments chimiques de la classe des terres rares constituent la catégorie la plus adaptée pour relever le défi vu leurs propriétés physico-chimiques inédites et dont leurs applications concernent un grand nombre de secteurs technologiques tels que l'optique, le magnétisme, l'électronique, la métallurgie, la médecine, ...etc.

Dans ce chapitre on va présenter la chronologie de la découverte des éléments terres rares et donner une idée de leurs propriétés optiques lorsqu'ils sont insérés dans une matrice hôte.

### I.2. BREF APERÇU SUR LES ELEMENTS TERRES RARES

L'histoire des terres rares a commencé en 1787[14], quand Carl Axel Arrhenius (1757–1824), un collectionneur amateur de minerais, a découvert au voisinage de Stockholm un minerai noir lourd et ressemble au charbon. C'est Reinhold Geijer (1758–1815) qui a décrit la pierre noire dans la littérature pour la première fois et a supposé que cette pierre provienne d'un gisement de tungstène. En 1794, Johan Gadolin (1760–1852) a analysé le minerai noir et il a réussi à isoler un nouvel élément qu'il a nommé par la suite « **Terre Ytterby** ». Le matériau blanc inconnu avait quelques propriétés évocatrices d'alumine, pendant que les autres propriétés étaient plus semblables à celles de l'oxyde du calcium. Anders Gustav Ekeberg (1767–1813) a nommé cette nouvelle terre par (yttria) et a proposé le nom de **Gadolinite** pour la pierre noire en l'honneur de Johan Gadolin.

C'est en 1803 que trois chercheurs Martin Heinrich Klaproth (1743–1817) et Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) et Wilhelm Hisinger (1766–1852), ont réussi séparément à séparer une autre terre rare. Berzelius et Hisinger l'ont nommé **ceria**. Par conséquent, deux terres rares sont découvertes vers le début du dix-huitième siècle “**yttria**” (découverte en 1794) et “**ceria**” (découverte en 1803). Cependant, ces deux nouveaux éléments sont en réalité un mélange complexe de plusieurs éléments ; les figures I.1 et I.2 présentent la chronologie de l'évolution de la composition de “ceria” et “yttria”, respectivement.

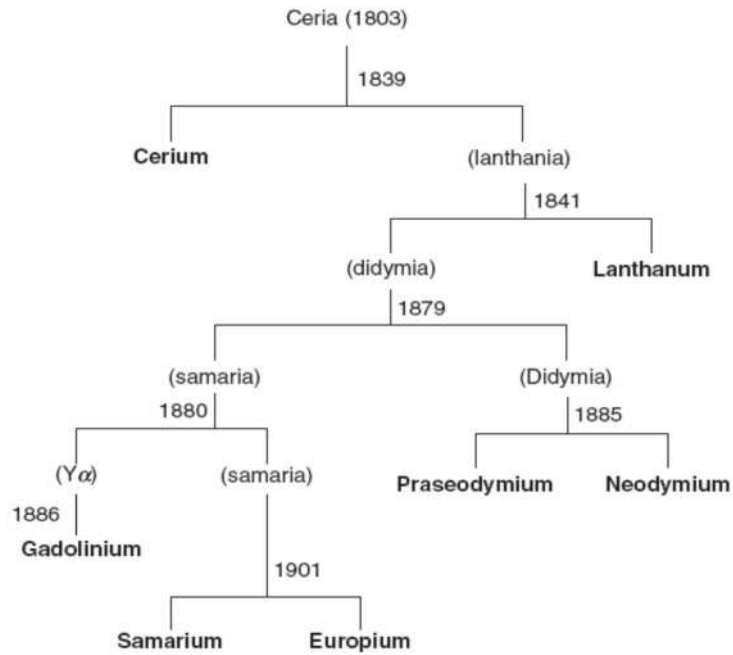


Figure I.1 : La chronologie de la composition de “*Ceria*”

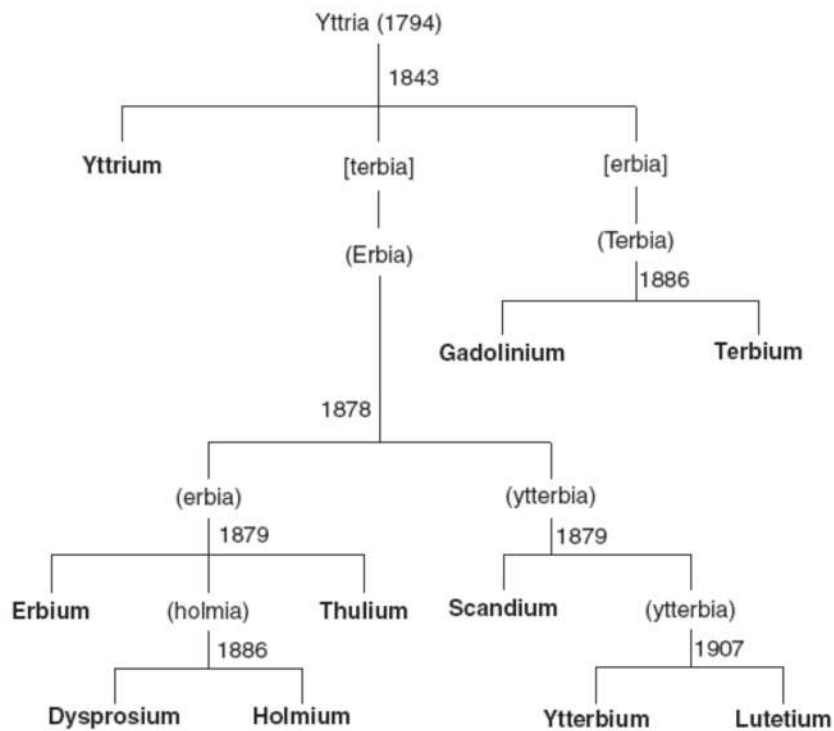


Figure I.2 : La chronologie de la composition de “*Yttria*”

Les propriétés physico-chimiques très proches des éléments terres rares, ont rendu leur isolation très difficile. Pour les séparer, les méthodes traditionnelles d'analyse chimique étaient sans effet et c'est vers le début du 19<sup>ème</sup> siècle que les chercheurs se sont tournés vers



## Chapitre I : APERÇU SUR LES PROPRIETES DES TERRES RARES

les méthodes de fractionnement chimique (cristallisation fractionnaire ou précipitation fractionnaire) et ont exploité les très petites différences dans la solubilité des sels de terres rares. Le nom d'origine « Grecque » associé à quelques éléments terres rares veut dire en général (difficile à trouver); par exemple le Lanthanum (La), (lanthanein) veut dire « s'allonger caché » et le Dysprosium (Dy) est nommé en grecque dysprositos qui veut dire « difficile à obtenir ». Les terres rares Yttrium, Ytterbium, Erbium, et Terbium ont été nommé en l'honneur du village suédois Ytterby et le Scandium (Sc) en l'honneur de la Scandinavie.

Quand Mendeleiev a introduit la table périodique des éléments chimiques en 1869, seulement six éléments terres rares étaient connus: Yttrium, Lanthanum, Cerium, Didymium, Erbium et terbium. Les 14 premiers éléments terres rares ont été successivement isolés, pendant le 19<sup>ème</sup> siècle, à partir de minerais naturels ; sauf le 15<sup>ème</sup> élément prométhium (Pm) a été fabriqué en 1947 par des chercheurs américains.

### I.3. LES TERRES RARES ET LE TABLEAU PERIODIQUE

La découverte des éléments terres rares a créé un problème pour les chimistes du 20<sup>ème</sup> siècle, ils ne trouvaient pas la bonne place pour ces éléments dans le tableau périodique des éléments chimiques (tableau créé par Dmtri Mendeleev en 1869). En réalité Mendeleev a suggéré que lorsque ces éléments seront découverts ils devront être casés dans son tableau. La solution à ce problème était de classer les 15 éléments au-dessous du corps principal de la table périodique, voir Figure I.3.

Figure I.3: Table périodique des éléments avec la série des terres rares (en orange). Le tableau est divisé en deux parties. La partie supérieure est le tableau périodique standard, et la partie inférieure est la série des terres rares. Les terres rares sont colorées en orange dans l'image.

1 H Hydrogen																	2 He Helium
3 Li Lithium	4 Be Beryllium											5 B Boron	6 C Carbon	7 N Nitrogen	8 O Oxygen	9 F Fluorine	10 Ne Neon
11 Na Sodium	12 Mg Magnesium											13 Al Aluminium	14 Si Silicon	15 P Phosphorus	16 S Sulfur	17 Cl Chlorine	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titanium	23 V Vanadium	24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Selenium	35 Br Bromine	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimony	52 Te Tellurium	53 I Iodine	54 Xe Xenon
55 Cs Cesium	56 Ba Barium	57-71 La-Lu Lanthanum-Lutetium	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantalum	74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold	80 Hg Mercury	81 Tl Thallium	82 Pb Lead	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Ac-Lr Actinium-Lutetium	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Uut Ununtrium	114 Fl Flerovium	115 Uup Ununpentium	116 Lv Livermorium	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium
89 La Lanthanum	90 Ce Cerium	91 Pr Praseodymium	92 Nd Neodymium	93 Pm Promethium	94 Sm Samarium	95 Eu Europium	96 Gd Gadolinium	97 Tb Terbium	98 Dy Dysprosium	99 Ho Holmium	100 Er Erbium	101 Tm Thulium	102 Yb Ytterbium	103 Lu Lutetium			
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium			

Figure I.3: Table périodique des éléments avec la série des terres rares (en orange)

## Chapitre I : APERÇU SUR LES PROPRIETES DES TERRES RARES

Les éléments terres rares correspondent au remplissage des orbitales 4f, en ajoutant les 2 éléments du troisième groupe (scandium, yttrium). Ces derniers éléments n'appartiennent pas au groupe des terres rares mais à cause de leurs propriétés physico-chimiques similaires à celles des terres rares, les scientifiques les ont classés avec les terres rares. Le tableau I.1 donne les configurations électroniques des 15 éléments terres rares.

On peut remarquer que les terres rares remplissent progressivement la couche f après que les couches externes aient déjà été remplies. Ceci est contraire au comportement des autres atomes pour lesquels les couches les plus internes se remplissent en premier lorsqu'on passe d'un atome au prochain en suivant un ordre croissant du numéro atomique Z. C'est de cette particularité que vient les propriétés physico-chimiques très séduisantes que manifestent les ions des terres rares. Les atomes des terres rares ont des propriétés chimiques analogues car leurs couches externes participent aux liaisons chimiques de manière identique. Leurs propriétés optiques, étant liées aux transitions entre les niveaux électroniques de la couche 4f protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p, ont un comportement plus proche de celui des atomes dans les gaz que de celui des atomes ordinaires dans un cristal.

Nombre atomique	Nom de l'élément	Symbole	Configuration électronique	
			Atome	Ion RE <sup>3+</sup>
57	Lanthane	La	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>0</sup>
58	Cérium	Ce	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>
59	Praséodyme	Pr	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>
60	Néodyme	Nd	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
61	Prométhium	Pm	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>
62	Samarium	Sm	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>
63	Europium	Eu	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
64	Gadolinium	Gd	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>
65	Terbium	Tb	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>
66	Dysprosium	Dy	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>
67	Holmium	Ho	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>
68	Erbium	Er	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>

69	Thulium	Tm	$[Xe] 6s^2 4f^{13}$	$[Xe] 4f^{12}$
70	Ytterbium	Yb	$[Xe] 6s^2 4f^{14}$	$[Xe] 4f^{13}$
71	Lutetium	Lu	$[Xe] 6s^2 4f^{14} d^1$	$[Xe] 4f^{14}$

Tableau I.1 : Les configurations électroniques des 15 éléments terres rares.

## I.4. NIVEAUX D'ENERGIE DES IONS TERRES RARES

### 1.4.1. Hamiltonien de l'ion libre

Les éléments trivalents terres rares dans les solides ont la configuration électronique  $4f^{N-1} 5s^2 5p^6$ , où N varie de 1 pour le  $Ce^{3+}$  à 17 pour le  $Lu^{3+}$ . Les transitions optiques ont lieu dans les couches f, les quelles sont protégées de l'influence du champ cristallin par les autres couches externes et donc les électrons de la couche f sont faiblement perturbés par leur environnement. Les spectres optiques résultants sont composés d'une série de bandes très fines qui ressemblent aux spectres de l'ion libre avec les positions relatives des niveaux d'énergie 4f, pour  $RE^{3+}$  insérés dans des matières, qui sont pratiquement inchangées de celles de l'ion libre.

Les niveaux d'énergie possibles de l'ion isolé (ion libre) sont dus aux interactions entre les N électrons de la couche 4f entre eux et avec le noyau et avec les électrons des couches complètes. Ce problème, à cause du grand nombre d'électrons mis en jeu, ne peut se traiter qu'approximativement. Pour cela, on considère l'équation de Schrödinger de l'ion isolé :

$$H_{libre} \Psi = E \Psi \quad \dots\dots\dots(I.1)$$

Où  $H_{libre}$  est l'hamiltonien contenant tous les termes de l'énergie de l'ion.

$$H_{libre} = H_O + H_C + H_{SO} \quad \dots\dots\dots(I.2)$$

Où  $H_O$  : représente l'énergie cinétique des N électrons 4f et l'énergie potentielle déterminée par l'interaction coulombienne entre les N électrons et le noyau est donnée par:

$$H_O = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad \dots\dots\dots(I.3)$$

Où :

$m$  est la masse d'un électron,  $r_i$  est la distance entre l'électron i et le noyau.

$H_C$  représente l'interaction coulombienne entre électrons et est donné par:

$$H_C = \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \dots\dots\dots(I.4)$$

où l'interaction est entre les  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  électrons,  $r_{ij}$  est la distance entre ces deux électrons.

$H_{SO}$  représente l'interaction spin-orbite, l'interaction entre le spin et le moment angulaire.

La notation  $S$  et  $L$  représente le nombre totale des spins quantiques et le nombre quantique total de l'atome. Cette interaction correspond à la formation des niveaux multiples.

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) s_i l_i \dots\dots\dots (I.5)$$

Où  $s_i$  et  $l_i$  sont le spin et le moment angulaire orbital respectivement du  $N^{\text{ème}}$  électron, et  $\zeta(r_i)$  est la fonction d'accouplement spin-orbite donnée par :

$$\zeta(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \dots\dots\dots (I.6)$$

Où  $U(r_i)$  est le potentiel où l'électron se déplace.

Dans la théorie atomique il y a deux cas possibles de ces deux interactions (spin-orbite et coulombienne) :

- 1- Dans le plan d'accouplement de Russell-Saunders ( $H_C \gg H_{SO}$ ), l'interaction spin-orbite cause une faible perturbation dans les niveaux d'énergie qu'on peut déterminer à partir de  $H_C$ . Cela est valable pour les atomes légers et pour une longue durée, elle reste aussi valable pour les terres rares.
- 2- Dans le  $2^{\text{ème}}$  cas, le terme de l'interaction coulombienne est très petit devant l'interaction spin-orbite ( $H_C \ll H_{SO}$ ). Ce cas correspond au plan d'accouplement j-j.

Les deux limitations sont faciles à traiter théoriquement et peuvent être résolues par la théorie de perturbations. Cependant, pour les terres rares ces deux paramètres ont des modules égaux.

***1.4.1.1. Interaction électrostatique (Coulombienne)***

La contribution majeure dans l'Hamiltonien ( $H$ ) de l'atome libre est l'interaction électrostatique (coulombienne), cette interaction divise les niveaux d'énergie de la configuration  $4f$  en termes  $LS$ . Les fonctions d'onde résultantes sont caractérisées par les nombres quantiques  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$  et  $M_S$ . Les éléments de matrice de l'interaction coulombienne de la configuration  $4f$  ont la forme :

$$\langle f^N S L M_S M_L | H_C | f^N S' L' M_S' M_L' \rangle$$

Ou

$$\langle f^N S L M_S M_L | \frac{e^2}{r_{ij}} | f^N S' L' M_S' M_L' \rangle$$

Le terme  $\frac{e^2}{r_{ij}}$  peut être développé en polynôme de Legendre comme suit :

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_k \left( \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right) P_k(\cos \omega_{ij}) \dots \dots \dots (I.7)$$

Où  $P_k(\cos \omega_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum Y_{kq}^*(\theta_i, \varphi_i) Y_{kq}(\theta_j, \varphi_j) \dots \dots \dots (I.8)$

Où les  $Y_{kq}$  sont les harmoniques sphériques. L'opérateur tensoriel  $C_{kq}$  peut être écrit :

$$C_{kq} = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_{kq} \dots \dots \dots (I.9)$$

$$P_k(\cos \omega_{ij}) = \sum_q (-i)^q (C_{k-q}(i) \cdot C_{k-q}(j)) = C_k(i) \bullet C_k(j) \dots \dots \dots (I.10)$$

L'interaction électrostatique est une interaction électrique et par conséquent n'agit pas sur la rotation (spin), en conséquence les termes  $S'$  et  $M_S'$  sont remplacés par  $S$  et  $M$  respectivement. La matrice coulombienne s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle f^N S L M_S M_L | \frac{e^2}{r_{ij}} | f^N S L' M_S M_L' \rangle \\ = \sum_k f_k(r) \langle f^N S L M_S M_L | C_k(i) \bullet C_k(j) | f^N S L' M_S M_L' \rangle \dots (I.11) \end{aligned}$$

En principe, les niveaux d'énergie des transitions intra- $4f$  dues à l'interaction coulombienne peuvent être exprimés en termes d'intégrale radiale de Slater  $F^k$  :

$$f_k(r) = F^k = e^2 \int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{4f}^2(r_i) R_{4f}^2(r_j) dr_i dr_j \dots \dots \dots (I.12)$$

$$\frac{r_{<}}{r_{>}} = \frac{r_i}{r_j} \text{ si } r_i < r_j \text{ et } \frac{r_j}{r_i} \text{ si } r_i > r_j$$

Pour la configuration  $4f^N$ , dans les calculs, seuls les termes  $F^0$ ,  $F^2$ ,  $F^4$ , et  $F^6$  apparaissent, et le terme  $F^0$  contribue également à tous les états LS de la même configuration  $4f^N$  et donc peut être ignoré. Nielson et Koster ont donné les éléments de la matrice de l'interaction coulombienne par [15]:

$$\langle \alpha' L' S' | H_C | \alpha L S \rangle = \delta_{LL'} \delta_{SS'} \sum_k g_k(\alpha', \alpha, L, S) E^k \dots \dots \dots (I.13)$$

Et les coefficients  $(\alpha', \alpha, L, S)$  sont donnés pour chaque état  $f^N$ . La relation entre  $E^k$  et  $F^k$  a été détaillée dans plusieurs travaux [16].

Au lieu décrire les éléments de la matrice coulombienne par les paramètres  $E^k$  (ou  $F^k$ ), Racah a trouvé que la manière la plus commode est de trouver d'autres paramètres. Donc quand on utilise les éléments de la matrice de Racah pour calculer les éléments de la matrice d'interaction électrostatique, les opérateurs sont construits tels qu'ils aient des propriétés de la transformation simple en respectant les groupes de symétrie dans le classement des états, dans ce cas l'énergie coulombienne devient :

$$E_C = \sum_{k=0}^3 e_k E^k \dots\dots\dots(I.14)$$

Où les  $e_k$  représentent la partie angulaire du nouvel opérateur et  $E^k$  sont les combinaisons linéaires de  $F^k$ .

***1.4.1.2. Interaction spin-orbite***

La deuxième interaction de module raisonnable dans l'ion libre est l'accouplement de spin-orbite. Pour les terres rares, cette interaction est plus puissante. Par conséquent, les calculs doivent être faits dans une base où l'Hamiltonien coulombien et le spin-orbite soient diagonaux. La base qui répond à cette condition est bien le moment angulaire total  $|JM_J\rangle$ .

L'opérateur du moment orbital total est donné par :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \dots\dots\dots(I.15)$$

Comme les interactions spin-orbite et coulombienne commutent avec le moment angulaire total, la fonction d'onde peut être caractérisée par les valeurs propres de  $J^2$  et  $J_z$ . Comme résultat, on peut écrire pour les fonctions d'onde  $\Psi_{JM}$  ou  $|JM\rangle$  :

$$J^2 |JM\rangle = J(J+1) |JM\rangle \dots\dots\dots(I.16)$$

Et

$$J_z |JM\rangle = M |JM\rangle \dots\dots\dots(I.17)$$

Les valeurs de  $J$  sont :

$$|L - S| \leq J \leq |L + S|$$

Donc, les éléments de matrice peuvent être trouvés en utilisant la relation suivante :

$$\langle J', M', L', S' | H_C + H_{SO} | J, M, L, S \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \dots\dots\dots(I.18)$$

Les éléments de la matrice spin-orbite peuvent être évalués en utilisant la formule tensorielle.

Les éléments diagonaux de la matrice sont obtenus en utilisant la formule :

$$(f^N \dots | H_{so} | f^N \dots) = \zeta \left( \frac{\lambda}{2} \right) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \dots\dots\dots(I.19)$$

Où la valeur de l'accouplement spin-orbite matrice  $\zeta$  est déterminé par la comparaison à la mesure.

***1.4.1.3. L'effet du champ cristallin***

Quand les éléments terres rares sont insérés dans un matériau cristallin, l'effet du champ cristallin, l'interaction entre les ions terres rares et les autres ions qui les entourent dans la structure cristalline doivent être pris en considération. Le comportement des ions dans un milieu cristallin est différent de l'ion libre, cette différence peut être prise en considération en introduisant un Hamiltonien supplémentaire ( $H_{CC}$ ) qui décrit l'interaction de l'ion avec le champ cristallin. Donc, l'Hamiltonien des terres rares dans un cristal peut être écrit :

$$H = H_{libre} + H_{CC} \dots\dots\dots(I.20)$$

$$H_{CC} = - \sum \int \frac{e_i \rho(R)}{|R - r_i|} d\tau \dots\dots\dots(I.21)$$

Où  $\rho(R)$  est la fonction de densité de charge. Le module relatif à la division du champ cristallin  $H_{CC}$  est comparable à l'interaction coulombienne  $H_C$ , l'interaction spin-orbite détermine le type de comportement de l'ion. Il y a 3 types de comportement selon que le champ cristallin soit faible, moyen ou fort. Pour les ions terres rares (4f), c'est le faible champ cristallin qui s'applique ; pour ce type de comportement l'ordre de division croissant est  $H_C > H_{so} > H_{CC}$  Figure I.4 :

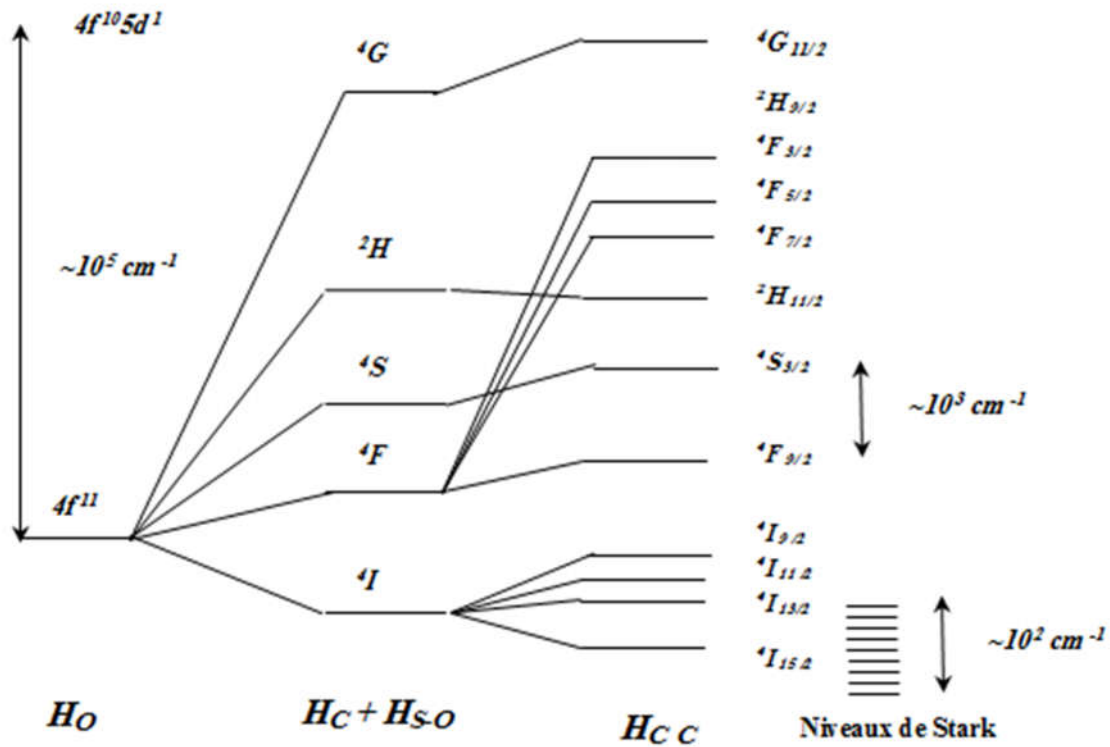


Figure I.4 : Effets des différents termes de l'Hamiltonien sur les divisions des niveaux d'énergie de la configuration ( $4f^{11}$ ) pour l'ion ( $Er^{3+}$ )

### I.5. LES REGLES DE SELECTION

La perturbation responsable des transitions optiques dans un ion de terre rare est l'interaction entre les électrons de la couche  $4f$  et le champ électromagnétique. Deux processus radiatifs sont possibles quand ces électrons réagissent avec les radiations électromagnétiques. Le premier est l'absorption où l'ion absorbe une énergie pour aller d'un niveau bas vers un haut niveau. Le deuxième est l'émission où un ion de haute énergie la perd sous forme d'une lumière (photon) pour revenir à un état de basse énergie. La présence du champ électromagnétique est essentielle pour produire un accouplement entre états fondamentaux qui résulte de la transition d'un état vers un autre. L'Hamiltonien de l'interaction entre l'électron (s) dans le système et le champ de la radiation a deux termes. Un est responsable de l'interaction dipolaire électronique et l'autre est responsable de l'interaction dipolaire magnétique. Les transitions dipolaires électriques exigent un changement de parité entre les états initiaux et définitifs ; elles sont donc interdites entre les états  $4f$  des terres rares. Cependant, si l'ion terre rare se trouve dans un endroit où il n'y a pas une symétrie centrale ou un champ dynamique, il y a une possibilité de mixtion de parités entre un état  $4f^{N-1}5d$  et l'état fondamental  $4f^N$  et donc les transitions de type dipolaires électriques deviennent permises.



Le module de transition entre deux états a et b est en fonction du carré des éléments de la matrice  $\langle b | \vec{u} \cdot \hat{\epsilon} | a \rangle$  où  $\vec{u} \cdot \hat{\epsilon}$  est l'opérateur approprié. Pour les transitions dipolaires  $\vec{u} \cdot \hat{\epsilon}$  est remplacé par  $\vec{u}_e \cdot \hat{\epsilon}_E$  où

$$\vec{u}_e = \sum_i e \vec{r}_i \dots\dots\dots(I.22)$$

On note que  $\hat{\epsilon}_E$  est l'unité parallèle du vecteur de la polarisation électrique au champ E de la radiation électromagnétique et e est la charge électronique.

Dans le cas de transition dipolaire magnétique  $\vec{u} \cdot \hat{\epsilon}$  est remplacé par  $\vec{u}_m \cdot \hat{\epsilon}_B$  où

$$\vec{u}_m = \frac{e \hbar}{2mc} (L + 2S) \dots\dots\dots(I.23)$$

On note que  $\hat{\epsilon}_B$  est l'unité parallèle du vecteur de la polarisation magnétique au champ B, m est la masse de l'électron, L est le moment orbital total et S est le spin total.

Les règles de sélection sont déterminées à partir de considérations de la théorie des groupes où les composantes des vecteurs champs électrique et magnétique sont transformées suivant la représentation qui définit le groupe des points où se trouve l'élément terre rare. Une transition particulière est autorisée ou interdite selon que la représentation irréductible de l'état final est ou non contenue dans le produit de la représentation de l'état initial et la représentation de la composante appropriée de E ou B. Un ensemble de règles de sélection peut être alors écrit pour les transitions des dipôles électrique et magnétique.

Pour les transitions dipolaires électriques, les règles suivantes s'appliquent pour les électrons 4f:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \text{ (La règle de Laporte)} \\ \Delta S &= 0 \\ |\Delta L| &\leq 2l, |\Delta L| \leq 6 \\ |\Delta J| &\leq 2l, |\Delta J| \leq 6 \end{aligned}$$

Pour la règle de sélection de Laporte les seules transitions permises sont celles qui sont accompagnées par un changement de parité ( $\Delta l = \pm 1$ ). Suivant la règle de Laporte les transitions  $f \leftrightarrow f$  sont interdites parce que  $l = 3$  pour les deux états de transition initial et final. Par conséquent les transitions radiatives ne sont pas observées pour les terres rares insérées dans une matrice.

Il a été noté par Van Vleck [17] que les transitions dipolaires électriques se produisent parce que les niveaux  $4f^N$  ont une mixtion avec les niveaux  $4f^N 5d$ . La configuration  $4f^N 5d$  est

telle qu'elle n'a pas la même parité que  $4f^N$  et donc, la mixtion des fonctions d'onde de  $4f^N 5d$  dans  $4f^N$  est faite par les interactions qui ont une parité impaire. Les deux mécanismes responsables pour la mixtion sont la parité impaire du champ cristallin et la vibration cristalline des symétries impaires. La mixtion des fonctions d'onde permet la réalisation des transitions dipolaires électriques dans le cas où l'élément terre rare n'est pas localisé sur un centre d'inversion. Dans un réseau cristallin où un centre d'inversion est présent, les composants du champ du cristal impair sont nuls. Van Vleck a reconnu que les fluctuations du champ cristallin dues à un mouvement vibratoire du réseau produisant des vibrations non totalement symétriques peuvent induire des transitions dipolaires électriques. Les transitions de ce type sont souvent connues sous le nom de transitions dipolaires forcées ou induites. Aussi, depuis que  $S$  et  $L$  ne sont plus de bons nombres quantiques, seule la règle de sélection sur  $J$  reste valable. Une règle supplémentaire est appliquée dans ce cas:

Quand  $J = 0$  alors  $|\Delta J| = 2, 4, 6$

Cette règle reste valable aussi longtemps que le champ cristallin n'est pas assez fort pour mixer les états  $J$ .

Dans le cas des transitions dipolaires magnétiques, les règles de sélection sont comme suit:

$$\Delta I = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ avec } 0 \leftrightarrow 0 \text{ interdite}$$

Les transitions dipolaires magnétiques avec les configurations  $4f^N$  sont permises par la règle de Laporte puisque ces transitions se produisent entre les états de même parité.

Pour les groupes ponctuels de symétrie très basse (tel que  $C_2$ ,  $C_5$ , ou  $C_1$ ) toutes les transitions  $f \leftrightarrow f$  sont permises.

La seule considération sera alors l'amplitude relative de la contribution de chaque processus du dipôle.

### I.5.1. Calcul de l'intensité et la Théorie Judd-Ofelt

La nature des transitions des terres rares par ordre d'estimation du module a été expliquée par Van Vleck dans le début des années 1900 [17]. Il a proposé que seules les transitions du dipôle électrique, du dipôle magnétique et du quadripôle électrique fussent assez fortes pour expliquer les forces d'oscillateur mesurées. Plus tard, Broer et al [18] ont trouvé des petites erreurs dans les valeurs calculées par Van Vleck et ont conclu que les

transitions quadripolaires sont très faibles pour jouer un rôle significatif dans les spectres des terres rares. Depuis, seules les transitions des dipôles électriques et magnétiques sont prises en compte. En 1962 le développement majeur dans la spectroscopie des ions de terres rares a été accompli par le développement de la théorie Judd-Ofelt des intensités des transitions. La solution que Van Vleck a appelé "rare earth puzzle" a été fournie simultanément et indépendamment par Brian R. Judd [19] et George S. Ofelt [20]. Les résultats des deux études ont été publiés en août 1962. Le point de départ de Judd était les intensités des lignes de l'absorption tandis qu'Ofelt a étudié l'intensité des lignes de l'émission. Cependant, leurs méthodes étaient différentes et les résultats à la fin étaient les mêmes. Dans cette section, nous donnons une brève explication des rapports majeurs obtenus par Judd et Ofelt. Cependant, la théorie Judd-Ofelt utilise le formalisme d'opérateurs tensoriels pour réduire les éléments de la matrice. On oriente le lecteur pour plus de détails sur cette approche vers les ouvrages [19, 21-26].

La probabilité de transition spontanée (par unité de temps  $s^{-1}$ ) due à la radiation dipolaire peut être exprimée comme suit:

$$A(i, j) = \frac{64\pi^4 \sigma^3}{3h} |\langle i | D | j \rangle|^2 \dots\dots\dots(I.24)$$

Où  $i$  et  $j$  représentent respectivement, l'état fondamental et final ;  $\sigma(cm^{-1})$  est la différence d'énergie entre les deux états et  $D$  est l'opérateur dipôle.

Broer et al. [18] ont défini la force d'oscillateur comme suit:

$$f_{ij} = \frac{A(i, j)mc}{8\pi^2 \sigma^2 e^2} \Rightarrow f_{ij} = \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3he^2} |\langle i | D | j \rangle|^2 \dots\dots\dots(I.25)$$

Les éléments de la matrice  $D$  sont additionnés sur tous les composants de l'état initial  $i$ , et par conséquent, le facteur  $2J + 1$  doit être ajouté:

$$f_{calculée} = \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3he^2 (2J + 1)} [\chi_{Ce} \overline{F}^2 + \chi_{Cm} \overline{M}^2] \dots\dots\dots(I.26)$$

Où  $\overline{F}^2$  et  $\overline{M}^2$  représentent respectivement, les éléments de la matrice de l'opérateur dipolaire électrique et magnétique ; et  $J$  est le nombre quantique du moment angulaire total de l'état fondamental. Les termes  $\chi_{Ce}$  et  $\chi_{Cm}$  sont les facteurs de correction des champs (Lorentz) électrique et magnétique pour l'indice de réfraction ( $n$ ) d'un matériau et sont donnés par :

$$\chi_{Ce} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \text{ et } \chi_{Cm} = n^3 \dots\dots\dots(I.27)$$

Pour les transitions dipolaires électriques et magnétiques, les opérateurs dipolaires sont respectivement donnés par:

$$\overline{F}^2 = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} (\psi J \| U^{(\lambda)} \| \psi' J')^2 \dots\dots\dots(I.28)$$

Et

$$\overline{M}^2 = \frac{e^2}{4m^2c^2} (\psi J \| L + 2S \| \psi' J') \dots\dots\dots(I.29)$$

**I.5.2. Les transitions dipolaires électriques induites ou forcées**

Judd a montré que la force d'oscillateur pour une transition dipolaire électrique forcée de l'état  $\psi J$  vers l'état  $\psi' J'$  est reliée aux éléments de la matrice réduite de l'opérateur tensoriel unitaire  $U^{(\lambda)}$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ), comme :

$$f_{de} = \sum_{\lambda=2,4,6} T_{\lambda} \nu (\psi J \| U^{(\lambda)} \| \psi' J')^2 \dots\dots\dots(I.30)$$

Où  $\nu$  est la fréquence moyenne de la transition  $\psi J \rightarrow \psi' J'$  ;  $U^{(\lambda)}$  est l'opérateur tensoriel unitaire d'ordre  $\lambda$  et  $T_{\lambda}$  sont trois paramètres qui peuvent être calculés à partir des valeurs expérimentales. Ces paramètres ( $T_2, T_4, T_6$ ) contiennent la partie radiale des fonctions d'onde de  $4f^N$ , des fonctions d'onde des configurations perturbantes comme  $4f^{N-1}5d$  et l'interaction entre l'ion central et son environnement.

Judd a donné l'équation de  $T_{\lambda}$  par :

$$T_{\lambda} = \frac{8\pi^2 m}{3h(2J+1)} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] (2\lambda+1) \sum_t (2t+1) B_t I^2(t, \lambda) \dots\dots\dots(I.31)$$

Définissons :

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda+1) \sum_t (2t+1) B_t I^2(t, \lambda) \dots\dots\dots(I.32)$$

D'où on obtient :

$$f_{de} = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} (\psi J \| U^{(\lambda)} \| \psi' J')^2 \dots\dots\dots(I.33)$$

En remplaçant  $\nu = \sigma c$  dans l'équation précédente, on obtient :

$$f_{de} = \frac{8\pi^2 m \sigma c}{3h(2J+1)} \left[ \frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} (\psi J \| U^{(\lambda)} \| \psi' J')^2 \dots\dots\dots(I.34)$$

Dans la base  $SL$ , la dépendance des éléments de la matrice de l'équation précédente peut être séparée en utilisant la matrice :

$$\langle f^N \alpha SLJ || U^{(\lambda)} || f^N \alpha' S' L' J' \rangle = \delta(S, S') (-1)^{S+L'+J+\lambda} \times [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J' & \lambda \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \langle f^N \alpha SLJ || U^{(\lambda)} || f^N \alpha' S' L' J' \rangle \quad (I.35)$$

Les éléments de la matrice réduite  $\langle f^N \alpha SLJ || U^{(\lambda)} || f^N \alpha' S' L' J' \rangle$  sont tabulés par Nielson et Koster [15].

Les éléments de la matrice  $U^{(\lambda)}$  ont été calculés pour plusieurs transitions des ions de terres rares dans des solutions aqueuses [27,28].

### I.5.3. Les transitions dipolaires magnétiques

La force d'oscillateur pour une transition dipolaire magnétique de l'état  $\psi J$  vers l'état  $\psi' J'$  est donnée par Broer et al [18]:

$$f_{dm} = \frac{8\pi^2 m \sigma c}{3he^2(2J+1)} nS(\psi J, \psi' J') \dots\dots\dots(I.36)$$

Où S est la force linéaire dont la racine est donnée par :

$$\sqrt{S(\psi J, \psi' J')} = \frac{-e}{2mc} \langle \psi J || L + 2S || \psi' J' \rangle \dots\dots\dots(I.37)$$

Pour les transitions dipolaires magnétiques, les seuls éléments de la matrice non nuls sont ceux pour qui  $\Delta J = 0, \pm 1$ , et lesquels sont diagonaux dans  $\alpha$ ,  $S$ , et  $L$ .

Les trois cas qui sont permis par les règles de sélection ont été évalués en utilisant les rapports:

(i)  $J = J'$

$$\langle \alpha SLJ || L + 2S || \alpha SLJ \rangle = g \hbar \{ J(J+1)(2J+1) \}^{1/2} \dots\dots\dots(I.38)$$

$$\text{Où } g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \dots\dots\dots(I.39)$$

(ii)  $J' = J - 1$

$$\langle \alpha SLJ || L + 2S || \alpha SLJ - 1 \rangle = \hbar \left\{ \frac{(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)}{4J} \right\}^{1/2} \quad (I.40)$$

(iii)  $J' = J + 1$

$$\langle \alpha SLJ || L + 2S || \alpha SLJ + 1 \rangle = \hbar \left\{ \frac{(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J+1-S)(S+L-J)}{4(J+1)} \right\}^{1/2} \quad (I.41)$$

La force linéaire (ou force d'oscillateur) peut être calculée à partir du spectre d'absorption :

$$f_{\text{mesurée}} = \left[ \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \right] \frac{4mc\epsilon_0}{Ne^2} \int \mu(\nu) d\nu \dots\dots\dots(I.42)$$

Où  $N$  est le nombre d'ions par  $\text{cm}^2$  et  $\int \mu(\nu) d\nu$  est l'absorption effective intégrée de la transition entre  $J$  et  $J'$

Les développements faits sur la théorie qui gère les transitions électroniques et les niveaux d'énergie dans des atomes de terres rares insérés dans une matrice hôte ou sans l'influence d'un champ cristallin expliquent les propriétés optiques particulières des éléments terres rares. Cette théorie aide à déduire les transitions radiatives possibles pour chaque élément terre rare. Les résultats expérimentaux obtenus pour les ions  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Lu}^{3+}$  et exposés au chapitre IV confirment les prédictions théoriques. Ces résultats expérimentaux confirment l'action du champ cristallin sur les transitions radiatives dans les atomes des terres rares Er, Ce et Lu.

**I.6. TRANSFERT D'ENERGIE**

Il y a deux mécanismes fondamentaux différents d'un transfert d'énergie. Le premier est un transfert radiatif à travers une émission du sensibilisateur (donneur) et réabsorbé par un activateur (accepteur). Le second, est un transfert non-radiatif associé avec la résonance entre sensibilisateur (donneur) et activateur (accepteur). Pour que le transfert d'énergie ait lieu entre ions il faut qu'il y ait un chevauchement spectral considérable de la région de l'émission du sensibilisateur et la région de l'absorption de l'activateur avec une intensité de l'absorption appréciable de l'activateur. L'Hamiltonien ( $H_{AB}$ ) de l'interaction est important dans l'évaluation de la probabilité du transfert d'énergie et est donné par :

$$H_{AB} = \frac{z_a z_b e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{z_a e^2}{r_{a2}} - \frac{z_b e^2}{r_{b1}}$$

$$= \frac{z_a z_b e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{z_a e^2}{|\vec{R} + \vec{r}_{b2}|} - \frac{z_b e^2}{|\vec{R} + \vec{r}_{a1}|} \dots\dots\dots(I.43)$$

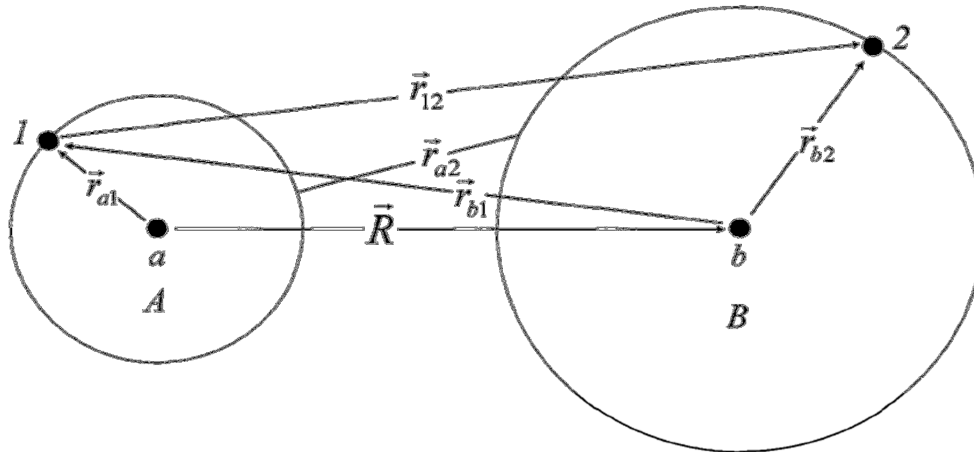


Figure I.5 : Représentation de l'interaction coulombienne entre deux atomes (A et B) dans un processus du transfert d'énergie résonnant.

La figure I.5 représente les deux atomes A et B comme des atomes d'hydrogène. Considérant la transition d'un état initial  $|a'b\rangle$  vers un état final  $|ab'\rangle$  du système de deux atomes. Les éléments de la matrice sont exprimés comme  $\langle a'b | H_{AB} | ab' \rangle$  et sont simplifiés comme :

$$\langle a'b | H_{AB} | ab' \rangle = \langle a'(1)b(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | a(1)b'(2) \rangle - \langle a'(1)b(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | b'(1)a(2) \rangle \dots\dots\dots(I.44)$$

Où  $|a\rangle$  et  $|a'\rangle$  sont les états fondamental et excité de la fonction d'onde pour l'atome A, respectivement, et  $|b\rangle$  et  $|b'\rangle$  sont les états fondamental et excité de la fonction d'onde pour l'atome B, respectivement tandis que les numéros 1 et 2 représentent l'électron concerné. Le premier terme de l'équation en haut  $\langle a'(1)b(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | a(1)b'(2) \rangle$  est nommé **terme direct**, il est utilisé pour développer le plan d'interaction multipolaire, tandis que le deuxième terme  $\langle a'(1)b(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | b'(1)a(2) \rangle$  est nommé **terme d'échange**, il prend en compte le chevauchement entre les fonctions d'onde.

Dans le cas d'interaction entre des ions de terres rares dans des positions fixées dans un solide, la représentation d'atome d'hydrogène n'est pas possible, mais une représentation de plusieurs électrons est possible. Dans ce cas l'Hamiltonien s'écrit :

$$H_{AB} = \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} = \frac{e^2}{|\vec{R} + \vec{r}_{bj} - \vec{r}_{ai}|} \dots\dots\dots(I.45)$$

Où la somme  $\sum_{i,j}$  est sur tous les électrons de la couche 4f. Les calculs détaillés des éléments de la matrice de l'Hamiltonien  $H_{AB}$  pour les deux termes (*direct* et *d'échange*) sont trouvés dans les travaux de Di Bartolo [29,30].

Dexter [31] a considéré que le transfert d'énergie d'un donneur (sensibilisateur) à un accepteur (activateur) peut se produire si la différence d'énergie entre les états fondamentaux et excité du donneur est égale à celle de l'accepteur et doit exister une bonne interaction entre les deux systèmes. Donc, le transfert d'énergie se produit quand la condition de la résonance est satisfaite. Bien sûr, le transfert d'énergie non-résonnant peut avoir lieu aussi avec l'assistance de phonons pourvu que l'intervalle d'énergie entre les états fondamentaux et excité ne soit pas trop grand et donc peut servir de médiateur par phonons. Dexter a dérivé le taux du transfert d'énergie ( $W_{AB}$ ) entre un donneur et un accepteur et est arrivé à :

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a'b | H_{AB} | ab' \rangle|^2 \int g_A(E) g_B(E) dE \dots\dots\dots(I.46)$$

Où les atomes A et B sont le donneur et accepteur, respectivement et les facteurs  $g_A(E)$  et  $g_B(E)$  représentent la forme spectrale normalisée d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur, respectivement. Les éléments de matrice de cette équation peuvent être exprimés comme une fonction de distance entre le donneur et l'accepteur telle que la probabilité de transfert soit fonction de la distance entre le donneur et l'accepteur. La différence varie avec le type de l'interaction. L'interaction d'échange est une fonction exponentielle tandis que l'interaction multipolaire elle est une fonction en  $R^{-n}$ .

**I.6.1. Interaction multipolaire**

Le carré des éléments de la matrice d'interaction multipolaire peut être écrit comme suit :

$$|\langle a'b | H_{AB} | ab' \rangle|^2 = \frac{C_{dd}}{R^6} + \frac{C_{dq}}{R^8} + \frac{C_{qq}}{R^{10}} \dots\dots\dots(I.47)$$

Où  $\frac{C_{dd}}{R^6}$  est le terme d'interaction dipôle-dipôle,  $\frac{C_{dq}}{R^8}$  est le terme d'interaction dipôle-quadrupôle et  $\frac{C_{qq}}{R^{10}}$  est le terme d'interaction quadrupôle-quadrupôle. Il est clair qu'il y a une dépendance entre la distance entre donneur et accepteur ( $R$ ) et le caractère multipolaire. Par



exemple, la probabilité du transfert d'énergie basée sur l'interaction dipôle-dipôle est donnée par:

$$\begin{aligned}
 W_{AB} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle a'b | H_{AB} | ab' \rangle \right|^2 \int g_A(E) g_B(E) dE \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{R^6} \frac{3e^2 c^3 \hbar^6}{4m} \frac{f_B}{\tau_A} \varepsilon \int \frac{g_A(E) g_B(E)}{E^4} dE \dots\dots\dots(I.48)
 \end{aligned}$$

Où  $\tau_A$  est la durée de vie effective pour le donneur A,  $f_B$  est la force d'oscillateur du pic d'absorption de l'accepteur, e est la charge électrique, m est la masse de l'électron, c'est la vitesse de la lumière et  $\varepsilon$  est l'efficacité quantique donnée par :

$$\varepsilon = \frac{\tau_A}{\tau_{OA}} \dots\dots\dots(I.49)$$

Où  $\frac{1}{\tau_{OA}}$  est le taux du déclin radiatif.

Le taux de transfert d'énergie  $W_{AB}$  peut être simplifié en introduisant le terme de distance critique  $R_0$ , lequel est le rayon pour lequel le taux du transfert est égal au taux du déclin radiatif :

$$W_{AB} = \frac{1}{\tau_A} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \dots\dots\dots(I.50)$$

Où

$$R_0 = \frac{3e^2 c^3 \hbar^6 \pi}{2m} f_B \varepsilon \int \frac{g_A(E) g_B(E)}{E^4} dE \dots\dots\dots(I.51)$$

Cependant, Dexter a signalé que cette théorie doit être étendue pour inclure l'interaction d'échange et l'interaction de multipolaires [31]. Donc la probabilité pour l'interaction multipolaire peut généralement s'écrire :

$$P_{AB} = \frac{1}{\tau_A} \left( \frac{R_0}{R} \right)^S \dots\dots\dots(I.52)$$

Où S est un nombre entier positif qui prend les valeurs suivantes :

- S = 6 pour les interactions dipôle-dipôle.
- S = 8 pour les interactions dipôle-quadripôle.
- S = 10 pour les interactions quadripôle-quadripôle.

**I.6.2. L'interaction d'échange**

Le terme de l'interaction d'échange est fortement dépendant de la distance entre le donneur et l'accepteur. Dans le cas d'interaction multipolaire, les éléments de la matrice

d'interaction sont proportionnels à la force d'oscillateur du donneur ou accepteur. Cependant, ce n'est pas le cas pour l'interaction d'échange et donc, les éléments de la matrice ne peuvent pas être en relation avec les caractéristiques de la spectroscopie du donneur ou accepteur. Le terme d'échange peut être écrit comme :

$$\langle a'(1)b(2) | -\frac{e^2}{r_{12}} | b'(1)a(2) \rangle = -\langle a'(1)b(2) | -\frac{e^2}{r_{12}} P_{12} | b'(1)a(2) \rangle \dots\dots\dots(I.53)$$

Où  $P_{12}$  est un opérateur qui échange les deux coordonnées de l'électron pour un système du type d'hydrogène. Dans le cas des ions de terres rares :

$$\begin{aligned} \langle a'b | H_{AB} | ab' \rangle_{\text{échange}}^2 &= \left\langle a'b \left| -\sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} P_{ij} \right| ab' \right\rangle \dots\dots\dots(I.54) \\ &= K^2 e^{-(2R/L)} \end{aligned}$$

Où  $K$  est une constante en rapport avec la dimension d'énergie et  $L$  est le rayon de Bohr efficace.

On peut obtenir le taux de transfert d'énergie de l'interaction d'échange  $W_{AB}$  par :

$$W_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar} K^2 e^{-(2R/L)} \int g_A(E) g_B(E) dE \dots\dots\dots(I.55)$$

$$\frac{2\pi}{\hbar} K^2 \int g_A(E) g_B(E) dE = \frac{e^{2R_0/L}}{\tau_{OA}} \dots\dots\dots(I.56)$$

Si

$$\frac{2R_0}{L} = \gamma \dots\dots\dots(I.57)$$

La dernière forme de l'équation est écrite alors comme :

$$W_{AB} = \frac{1}{\tau_{OA}} e^{\gamma[1-(R/R_0)]} \dots\dots\dots(I.58)$$

Le taux du transfert d'énergie par interaction d'échange est exponentiellement dépendant de  $R$ . Pour beaucoup d'ions de terres rares, le rayon efficace de Bohr ( $L$ ) est plus petit que  $0.3 \text{ \AA}$  [32] et en conséquence, la distance qui sépare les ions de terres rares voisins est grande comparée à  $L$ . Donc, l'interaction d'échange a un petit effet par comparaison avec les interactions multipolaires dans le cas des ions de terres rares.

**I.7. LE PHENOMENE D'UPCONVERSION**

Le phénomène d'upconversion est très étudié dans les années passées pour les terres rares insérées dans les verres et les matrices cristallines [33-35], et c'est un processus important pour la génération de la lumière visible et de radiations dans le proche infrarouge.

L'Upconversion est défini comme l'illumination des transitions optiques d'un métal, une terre rare, ou quelquefois un ion de matière actinide inséré dans un matériau. Elle produit une population dans un état excité, dont l'énergie dépasse celle du photon pompage [36-41]. Si un matériau upconvertisseur est excité par un rayonnement proche infrarouge (PIR) il donne une émission dans le visible (VIS) ou l'ultraviolet (UV). Le phénomène d'upconversion se produit via 3 processus, par l'absorption d'état excité, par transfert d'énergie et par avalanche de photons.

### I.7.1. L'absorption d'état excité

L'absorption d'état excité connue aussi sous le nom « absorption séquentielle de photons » est un des meilleurs modèles connus de l'upconversion. Originellement discuté par Bloembergen comme une base pour un compteur quantique infrarouge [42] ; elle implique un seul ion, dans la plupart des cas, et elle est la seule upconversion qui se produit dans les matériaux de faible concentration en terres rares. Dans ce processus, un photon incident excite l'ion de son état fondamental vers un état intermédiaire de longue durée de vie (niveaux 2) et un deuxième photon prend l'ion de son état intermédiaire à un état excité final (niveaux 3) (figure 6).

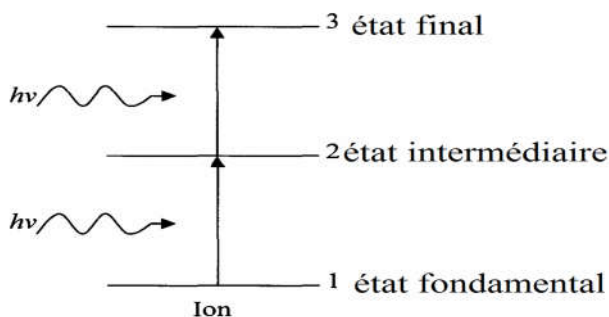


Figure I.6 : Représentation schématique simplifiée du processus de l'absorption d'état excité

### I.7.2. Upconversion par transfert d'énergie

L'upconversion par transfert d'énergie entre ions excités a été largement étudiée dans le milieu des années 1960 [43]. Les contributions novatrices par Auzel ont conduit à l'observation de l'effet d'addition de photon par transferts d'énergie lequel a été appelé plus tard upconversion par transfert d'énergie [44]. L'upconversion via le transfert d'énergie implique deux ions voisins plus proches et donc est habituellement le mécanisme le plus dominant dans les matériaux de forte concentration d'ions du dopant. Il y a deux mécanismes

d'upconversion bien connus qui impliquent le transfert d'énergie. Le premier, relaxation croisée, se produit habituellement entre ions identiques du dopant (système d'un seul dopant), où les deux ions identiques sont proches et sont excités de l'état fondamental (niveau 1) vers un état intermédiaire (niveau 2) par un Laser et peuvent ils sont couplés par un processus non-radiatif dans lequel un ion revient à l'état fondamental pendant que l'autre monte au niveau supérieur (niveau 3) figure I.7.

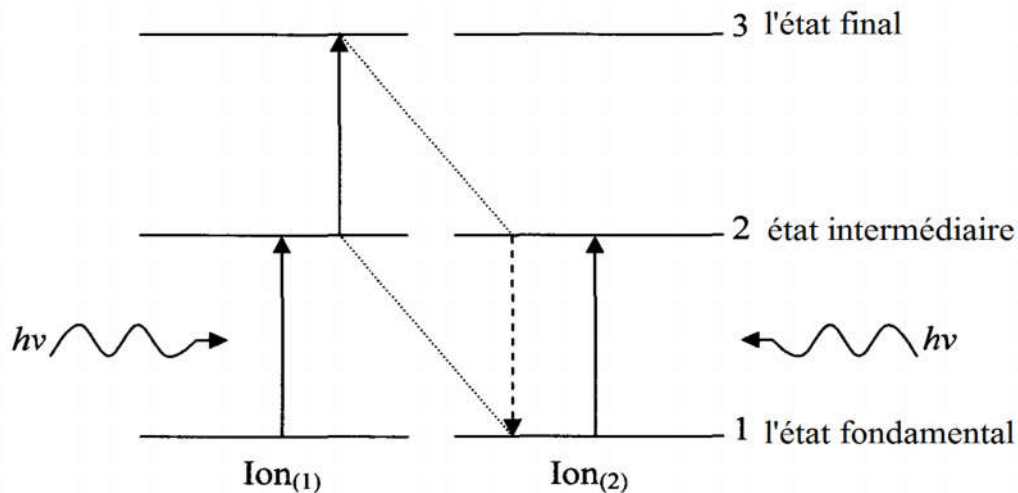


Figure I.7 : Représentation schématique simplifiée du processus d'upconversion de relaxation croisée.

En revanche l'upconversion par transfert d'énergie qui normalement se produit dans les matières co-dopées, implique les transferts consécutifs d'énergie d'un ion donneur (ion (D)) à un ion accepteur (ion (A)). Donc, les ions donneurs sont excités à leurs états intermédiaires. Un ion donneur excité (ion (D<sub>1</sub>)) transfère son énergie à l'accepteur (ion (A)) qui s'excite vers l'état intermédiaire. Par la suite, un deuxième transfert d'énergie (Ion(D<sub>2</sub>)) excite l'ion accepteur (ion (A)) vers l'état d'émission Figure I.8

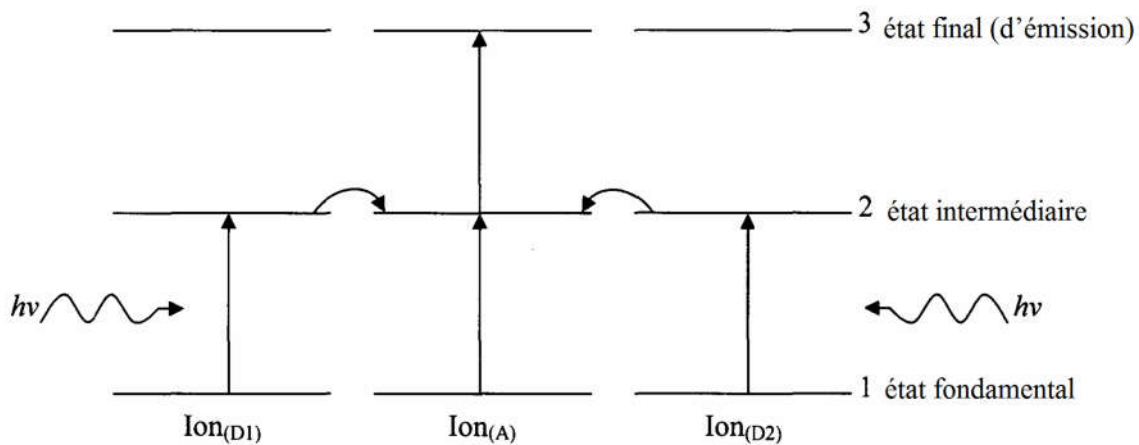


Figure I.8 : Représentation schématique simplifiée du processus d'upconversion par transfert d'énergie.

L'avalanche de photons, le moins commun des processus de l'upconversion, est le plus effectif et il est produit par l'absorption d'un état excité des ions terres rares [38]. Dans ce processus, la longueur d'onde du laser pompé résonne avec une transition d'un état intermédiaire métastable (niveau 2) vers un état plus supérieur (niveau 4) et non de l'état fondamental vers un état intermédiaire [37]. L'absorption des photons pompés peuple directement l'état excité, pendant lequel un processus du transfert d'énergie est responsable de remplir la population dans l'état excité intermédiaire. La nature fondamentale de ce processus est qu'un ion initialement dans un état métastable intermédiaire produit deux ions dans cet état comme un résultat de l'absorption du photon et par un transfert d'énergie résultant. Sous des conditions de pompage appropriées deux ions peuvent produire quatre ions dans un état métastable, quatre peuvent produire huit, les huit seize, etc. Cela donne la croissance d'une avalanche de population des ions dans l'état intermédiaire. Le processus d'avalanche exige un minimum d'intensité de pompage et est caractérisé par un seuil de pompage, lequel s'il n'est pas accompli, ne donne pas un résultat d'upconversion [45]. La Figure I.9 représente ce processus.

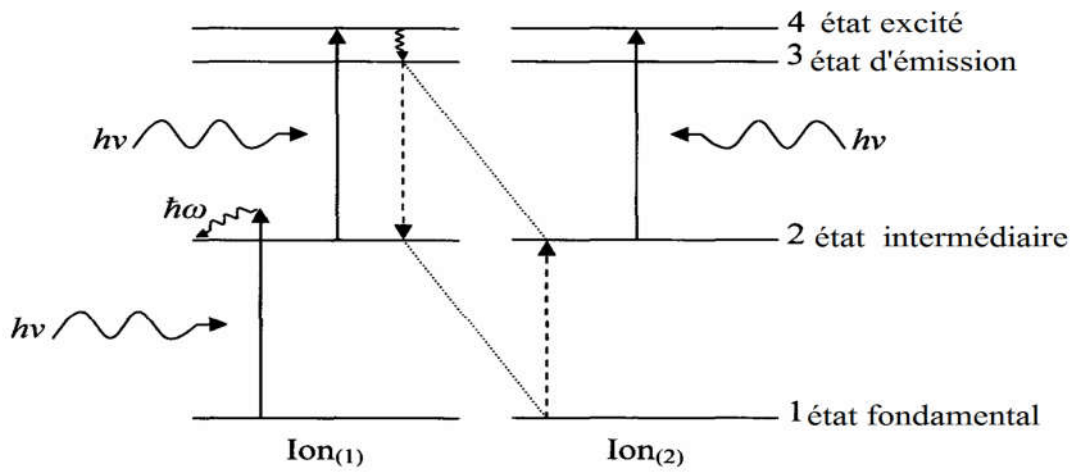


Figure I.9 : Représentation simplifiée du processus de d'upconversion de l'avalanche du photon

**Chapitre II :**  
**ELABORATION DES**  
**MATERIAUX A ETUDIES**

### II.1. INTRODUCTION

La cristallisation doit sûrement être classée comme l'opération la plus ancienne en génie chimique. Le chlorure de sodium, par exemple, a été fabriqué par ce procédé depuis l'aube de la civilisation. Pour avoir un cristal de bonne qualité c'est-à-dire que ce dernier peut être utilisé dans des domaines bien précis (optique, scintillation, semi-conducteurs, optoélectronique etc.) on doit le faire croître suivant des règles et des conditions bien définies. La connaissance des facteurs influents sur la croissance des cristaux, aide à choisir les méthodes appropriées et à adopter des conditions optimales pour la croissance d'un cristal de qualité acceptée pour une utilisation visée. Au cours des années les chercheurs ont développé de nombreuses méthodes pour la croissance des monocristaux de taille micro- et macroscopique. Le principe de chaque méthode est surtout tributaire du milieu dans lequel va avoir lieu la croissance du monocristal.

Dans ce chapitre nous allons exposer les règles générales qui gèrent la croissance cristalline et les différentes méthodes utilisées dans la croissance des monocristaux depuis les premières tentatives de fabrication d'un cristal artificiel (concurrent du cristal naturel). On commencera par la théorie de la croissance cristalline et on exposera le principe des méthodes de la croissance cristalline les plus importantes. On donnera un aperçu sur les halogénures alcalins et on terminera par la présentation des cristaux élaborés dans le cadre ce travail et la procédure utilisée pour leur croissance.

### II.2. THEORIE DE LA CROISSANCE CRISTALLINE

#### II.2.1. Changements d'état

La variation de la température d'un matériau inerte (qui ne subit aucun changement d'état ni de structure) en fonction du temps lors du passage d'une température  $T_1$  à une température  $T_2$  est toujours exponentielle indépendamment de l'ordre des températures ( $T_1 > T_2$  ou  $T_1 < T_2$ ) (Figure II.1).

Mais dans la plus part des autres matériaux les changements d'état ou les transformations allotropiques s'effectuent toujours sous échauffement ou refroidissement. Le changement d'état d'un matériau de l'état solide vers l'état liquide ou l'inverse se fait toujours à une température constante qui s'appelle température de fusion  $T_f$  ou température de solidification  $T_s$  où  $T_f = T_s$  (Figure II.2).



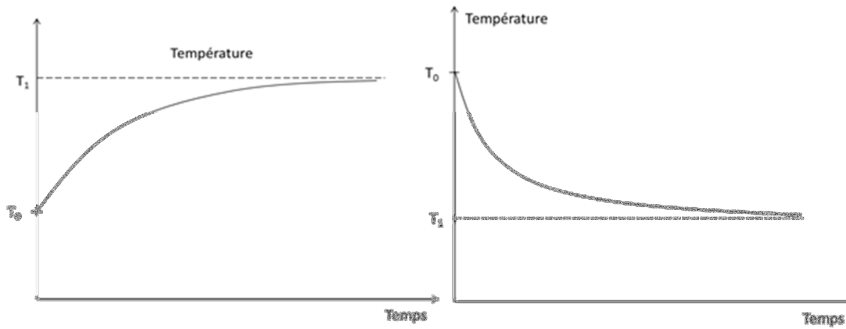


Figure II.1 : Courbes d'échauffement ou de refroidissement spontané d'un matériau inerte

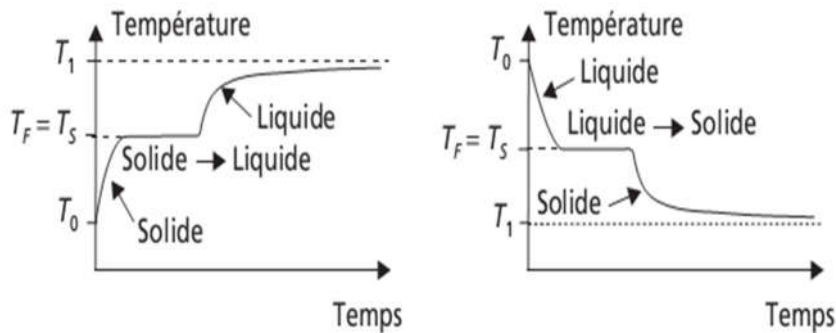
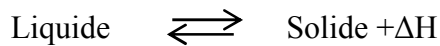


Figure II.2 : Courbes d'échauffement ou de refroidissement spontané d'un matériau pur passant de l'état liquide à l'état solide (en conditions idéales).

La durée du palier dépend de la quantité de matière à transformer. Pendant ce palier, la transformation s'effectue selon la réaction réversible :



Où  $\Delta H$  est l'enthalpie de transformation, appelée aussi chaleur latente de fusion ou de solidification. Dans le cas de la solidification d'un matériau pur, ce dégagement de chaleur latente est suffisant pour maintenir la température constante pendant toute la solidification, en dépit de l'absorption des calories par le milieu extérieur ; l'effet inverse se produit lors de la fusion. La température ne peut donc changer au cours de la transformation du solide vers le liquide ou inversement.

**II.2.2. Stabilité, instabilité et métastabilité**

La description d'un état d'équilibre d'un système est basée sur des variables thermodynamiques macroscopiques. Pour une transition de phase (liquide-solide) les variables sont : la pression P, la température T et le nombre de particules N. Le potentiel thermodynamique correspondant à ces variables est l'enthalpie libre G (P, T, N) ou l'énergie libre de Gibbs est donnée par la relation :

$$G(P, T, N) = U - TS + PV \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où

$U$  est l'énergie interne du système et  $S$  l'entropie du système.

L'enthalpie  $H$  du système est donnée par la relation :

$$H(P, T, N) = U + PV \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

$$\text{Donc (1)} \Rightarrow G(P, T, N) = H - TS \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Un système est dit stable lorsque ses variables d'état ont évolué de sorte que son énergie interne a une valeur minimale. En l'absence de toute modification imposée par le milieu extérieur, un système stable n'évolue plus spontanément. Un système est dit métastable lorsque la valeur de son énergie interne a atteint un minimum relatif local. En cas d'apport d'énergie par le milieu extérieur, le système revient à son état métastable, sauf si l'apport d'énergie excède une valeur seuil suffisante (énergie d'activation) pour provoquer une évolution vers une valeur d'énergie interne encore plus basse.

En dehors des situations de stabilité ou de métastabilité, tout système est instable, car il évolue spontanément vers un niveau d'énergie plus bas. La (Figure II.3) représente les énergies libres de Gibbs pour les phases liquide et solide.

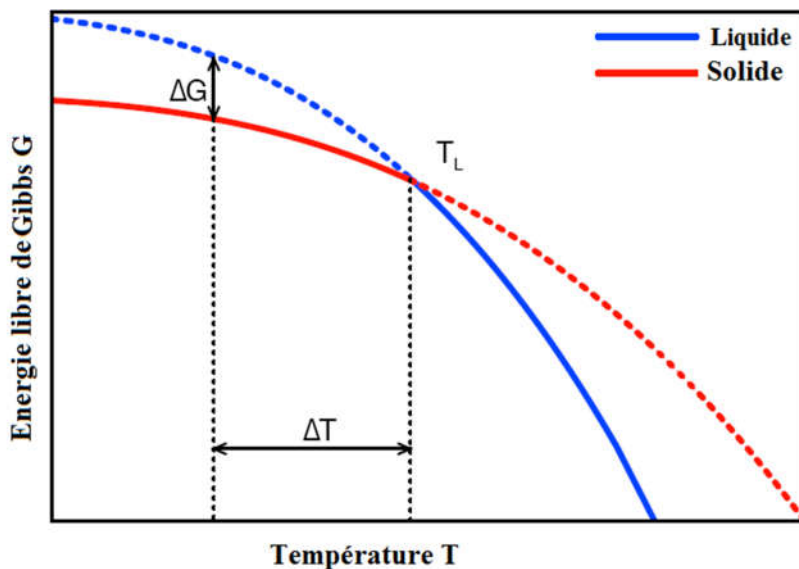


Figure II.3 : Courbes représentatives de l'énergie de Gibbs pour les états solide et liquide

La pente négative plus importante de  $G(T)$  de la phase liquide est le résultat d'une grande entropie  $S$  de l'état liquide comparé avec l'état solide ( $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$ ). L'intersection entre les courbes des énergies libres de Gibbs de l'état solide et de l'état liquide  $G(T)$  définit

la température d'équilibre ou température de la fusion du système. Pour des températures supérieures au point de fusion  $T_f$ , l'enthalpie libre de la phase liquide est inférieure à celle de la phase solide. La phase liquide est plus stable au-dessus de  $T_f$  et lorsque la température est au-dessous de  $T_f$  c'est la phase solide qui est stable. Si le système est encore liquide à une température inférieure à  $T_f$  ( $T < T_f$ ) le système est en surfusion qui est un état métastable [46]. La différence d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G_{SL}$  est négative au-dessous de la température d'équilibre de fusion  $T_f$  et elle donne la force motrice de cristallisation à cette phase.

$$\Delta G_{SL} = G_S - G_L < 0 \quad (T < T_f) \dots\dots\dots (II.4)$$

Par conséquent, une augmentation de la surfusion conduit à une croissance de la variation d'énergie libre de Gibbs qui provoque une augmentation de la force d'entraînement pour la solidification avec la variation de l'enthalpie :

$$\Delta H_{SL}(T) = \Delta H_f - \int_T^{T_f} \Delta C_p(T) dT \dots\dots\dots (II.5)$$

et la variation de l'entropie :

$$\Delta S_{SL}(T) = \Delta S_f - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \dots\dots\dots (II.6)$$

Donc l'équation (3) devient :

$$\begin{aligned} \Delta G_{SL}(T) &= \Delta H_{SL}(T) - T \Delta S_{SL}(T) \\ &= \Delta H_f - \int_T^{T_f} \Delta C_p(T) dT - T \left( \Delta S_f - \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \right) \dots\dots\dots (II.7) \end{aligned}$$

où  $\Delta C_p = C_p^L - C_p^S$  est la différence entre les chaleurs spécifiques des états solide et liquide,

$\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion et  $\Delta S_f$  est l'entropie de fusion.

A la température de la fusion le  $\Delta G_{SL}$  disparaît, donc :

$$\Delta H_f = T_f \Delta S_f \dots\dots\dots (II.8)$$

Pour  $\Delta C_p = 0$  l'équation (7) donne :

$$\Delta G_{SL}(T) = \frac{\Delta H_f}{T_f} \Delta T \dots\dots\dots (II.9)$$

Si  $\Delta C_p \neq 0$  mais a une dépendance de la température, l'équation (7) donne :

$$\Delta G_{SL}(T) = \frac{\Delta H_f}{T_f} \Delta T - \Delta C_p \left( \Delta T - T \ln \frac{T_f}{T} \right) \dots\dots\dots (II.10)$$

Une autre approximation a été proposée  $\Delta C_p = \Delta C_p(T_f)$  [47]. Suite à cette approximation l'équation (10) devient :

$$\Delta G_{SL}(T) = \frac{\Delta H_f}{T_f} \Delta T - \Delta T^2 \left( \frac{\Delta C_p(T_f)}{T_f + T} \right) \dots \dots \dots (II.11)$$

Thompson et Spaepen ont utilisé l'approximation  $\Delta C_p \approx \Delta S_f$  en supposant qu'à une température caractéristique  $T_{gf}$  qui est équivalente à la dite température de transition vitreuse, l'entropie de la fusion devient nulle  $\Delta S_f = 0$  [48].

$$\Delta S_{SL}(T_{gf}) = \Delta S_f - \int_{T_{gf}}^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dT = 0 \dots \dots \dots (II.12)$$

A partir de l'équation (12) on peut calculer  $\Delta C_p$  :

$$\Delta C_p = \frac{\Delta S_f}{\ln\left(\frac{T_f}{T_{gf}}\right)} = \frac{\Delta H_f}{T_f \ln\left(\frac{T_f}{T_{gf}}\right)} \dots \dots \dots (II.13)$$

Par la combinaison avec l'équation (10) et par l'approximation  $T_{gf} \approx \frac{1}{3}T_f$  on peut écrire que:

$$\Delta G_{SL}(T) = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_f} \bullet \frac{2T}{T_f + T} \dots \dots \dots (II.14)$$

L'avantage des approximations introduites pour  $\Delta G_{SL}(T)$  est qu'il n'y a pas de propriétés thermodynamiques dépendant de la température de l'état de surfusion qui sont nécessaires pour le calcul de  $\Delta G_{SL}(T)$ .

**II.2.3. Germination (nucléation) :**

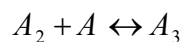
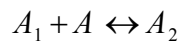
Les états de sursaturation et de surfusion ne sont pas les seules conditions pour qu'un système commence à cristalliser. Avant qu'un cristal puisse se former, il doit exister dans une solution ou un liquide (phase fondue) des petits corps solides (embryons, nucléons ou germes) qui se comportent comme des centres de cristallisation. La germination (nucléation) se produit soit spontanément soit artificiellement (il n'est pas toujours possible de contrôler la germination dans un système, elle peut être spontanée ou sous l'action d'un paramètre externe).

La germination peut être souvent provoquée par une agitation, un choc mécanique, un frottement ou par une pression extrême dans les solutions et les liquides (phase fondue).

Il y a deux types de germinations, à savoir, la germination primaire et la germination secondaire. La germination primaire est la germination qui se produit sans que la solution ou le liquide (phase fondue) contienne des corps étrangers (germe, cristal) ; par contre la germination secondaire elle se produit par le contact avec un germe ou les parois du récipient.

Pour comprendre comment se forment les germes, nous prenons l'exemple de la formation des gouttelettes. La condensation d'une vapeur d'eau (état gazeux) sursaturée vers un état liquide est uniquement possible après l'apparition de gouttelettes microscopiques appelées « les nucléons de condensation » sur la surface de condensation. Cependant, comme la pression de la vapeur est très élevée sur cette surface les gouttelettes s'évaporent rapidement malgré que la vapeur qui l'entoure soit en haute saturation. Donc la formation des gouttelettes est continue et aussi l'évaporation de ces dernières est continue jusqu'à ce que des gouttelettes soient formées par congélation.

La formation d'un germe (nucléon noyau) est un processus plus difficile à envisager car non seulement les molécules qui constituent ces germes ont tendance à fondre à nouveau mais aussi elles doivent s'orienter dans un réseau unique. Cependant, un germe stable (amas critique) se forme par agglomération simultanée des molécules après s'être constituées



.

.

.

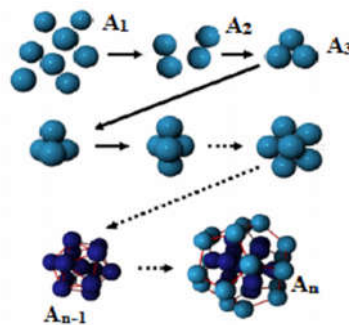


Figure II.4 : Processus de germination

### **II.2.3.1. Nucléation homogène :**

La nucléation homogène est caractérisée par la formation d'un noyau cristallin sans que des phases étrangères existent (impuretés ou existence de parois qui participent à la nucléation).

Pour des températures supérieures à la température de la fusion ( $T > T_f$ ) les amas se décomposent spontanément, par contre pour des températures inférieures à la température de la fusion ( $T < T_f$ ) le système est en état métastable, dans cet état l'enthalpie libre du solide  $G_S$  est inférieure à l'enthalpie libre du liquide  $G_L$ , par conséquent  $\Delta G_{LS}$  devient négative (eq 4) ; cela implique un gain d'énergie du système par formation d'un amas solide. Ce bénéfice d'énergie  $\Delta G_v$  est proportionnel à  $\Delta G_{LS}$  et au volume  $V$  de l'amas. Cependant, une énergie  $\Delta G_A$  est nécessaire pour constituer une interface entre le solide et la phase liquide ; elle est

proportionnelle à l'énergie inter-faciale  $\sigma$  et à la surface. Supposant que les amas solides sont de forme sphérique avec un rayon  $r$ , l'énergie d'équilibre  $\Delta G^{\circ}$  au cours de la formation d'un noyau solide est donnée par :

$$\Delta G(r) = \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta G_{SL}}{V_{mol}}}_{\Delta G_v(r)} + \underbrace{4\pi r^2 \sigma}_{\Delta G_A(r)} \dots \dots \dots (II.15)$$

Où  $V_{mol}$  est le volume molaire et  $\sigma$  est l'énergie inter-faciale solide-liquide.

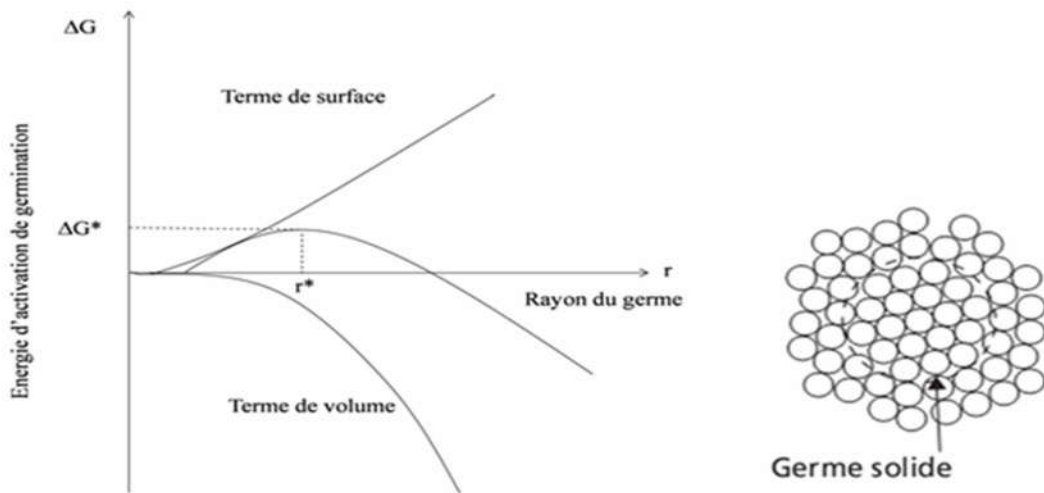


Figure II.5 : Bilan énergétique de l'apparition d'un germe solide au sein d'un liquide

La Figure II.5 représente la variation de  $\Delta G(r)$  en fonction du rayon du germe créé au sein du liquide. Le maximum d'énergie  $\Delta G^*$  est donné par le maximum d'énergie  $\Delta G(r)$  pour le rayon  $R^*$ . Le rayon critique peut être calculé par annulation de la dérivée de l'énergie  $\Delta G'(r)$  de l'équation (15) et on trouve :

$$R^* = -2 \frac{\sigma V_{mol}}{\Delta G_{SL}} \dots \dots \dots (II.16)$$

Deux cas différents peuvent être distingués : Si le rayon de l'amas solide est inférieur au rayon critique  $R^*$  il a une forte probabilité de se désintégrer pour la raison que le système peut réduire son énergie libre de Gibbs lors de la rétraction ; dans le cas contraire le rayon de l'amas solide est plus grand que  $R^*$  et peut abaisser l'énergie libre par la croissance en raison du fait que la contribution du volume dans l'équation (eq 15) devient plus dominante. Les amas de rayon  $R < R^*$  sont appelés embryons, alors que ceux qui ont un rayon  $R > R^*$  suffisamment grand sont appelés germes (nucléons). Dès qu'un groupe important des

nucléons est formé dans un liquide, le liquide en surfusion commence à cristalliser. Le nombre d'atomes pour construire un groupe de taille critique est donnée par:

$$n^* = \frac{4}{3} \pi \frac{N_A}{V_{mol}} (R^*)^3 \dots\dots\dots(\text{II.17})$$

Où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro.

L'énergie d'activation  $\Delta G_{act}^*$  peut être calculée à partir de L'équation (15) et l'équation (16) :

$$\Delta G_{act}^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{4G_v^2} \dots\dots\dots(\text{II.18})$$

**II.2.3.2. Nucléation primaire hétérogène**

En 1929 Volmer [49] a fait une première tentative pour décrire la nucléation hétérogène. La figure (II.6) montre un nucléon formé sur une phase étrangère plane. Le nucléon forme un angle de contact  $\theta$  à la surface plane. Cet angle dépend de l'énergie d'interface entre le nucléon et la surface étrangère  $\sigma_{Nu-Sé}$  ; le nucléon et le liquide  $\sigma_{Nu-Li}$  et la surface étrangère et le liquide  $\sigma_{Sé-Li}$  [50]:

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{Li-Sé} - \sigma_{Nu-Sé}}{\sigma_{Nu-Li}} \dots\dots\dots(\text{II.19})$$

Le volume du nucléon (Figure II.6) de rayon critique  $R^*$  est réduit par le facteur  $f(\theta)$  en comparant avec le nucléon sphérique dans la nucléation homogène de même rayon  $R^*$  :

$$V_{Hét} = V_{Hom} f(\theta) \dots\dots\dots(\text{II.20})$$

$$\text{Où } f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \dots\dots\dots(\text{II.21})$$

Dans le cas de la nucléation hétérogène, l'énergie d'activation  $\Delta G_{Hét}^*$  est réduite par le facteur  $f(\theta)$  :

$$\Delta G_{Hét}^* = \Delta G_{Hom}^* f(\theta) \dots\dots\dots(\text{II.22})$$

Le facteur  $f(\theta)$  varie entre 0 et 1  $\rightarrow 0 \leq f(\theta) \leq 1$

Pour  $\theta = 180^\circ$ ,  $f(\theta) = 1$  donc  $V_{Hét} = V_{Hom}$  et  $\Delta G_{Hét}^* = \Delta G_{Hom}^*$ .

Pour  $f(\theta) = 0$  cela correspond à un mouillage complet comme indiqué par exemple pour la croissance par épitaxie.

A cause de la diminution de l'énergie d'activation hétérogène, la nucléation hétérogène a lieu avant que la nucléation homogène commence.

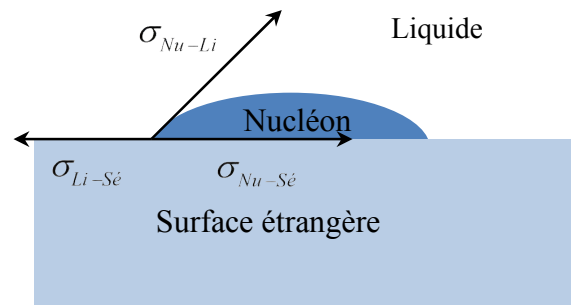


Figure II.6 : Nucléation hétérogène

### II.3. METHODES DE LA CROISSANCE CRISTALLINE

La technologie de la croissance cristalline est un champ d'application très complexe. Au cours des 60 dernières années, la plus grande part des applications été dans le domaine de l'électronique et des matériaux luminescents. Chaque domaine d'application des monocristaux exige des propriétés bien définies (pureté, composition, morphologie, qualité du cristal...). Pour avoir des propriétés accordables il faut utiliser des méthodes adaptées. Les méthodes de la croissance cristalline sont liées par les propriétés thermiques et cinétiques du système choisi. Pour choisir une technique de croissance, il faut avoir des connaissances approfondies sur les relations des phases du composé à étudier ; par exemple, on a besoin de savoir si le composé a une fusion congruente, a une transformation de phase en dessous de sa température de fusion, a une haute pression de vapeur...

Le nombre de méthodes de la croissance cristalline est assez grand et le principe varie d'une méthode à une autre. Par une approche simple, elles sont classées dans des catégories en fonction de l'état de la phase dans laquelle le cristal va croître.

Un monocristal peut croître à partir d'un milieu :

- 1) Liquide (phase fondue ou liquide).
- 2) Vapeur (condensation, sublimation ou réaction).
- 3) Solide.

Chaque méthode a des avantages et des inconvénients qui dépendront à la fois des propriétés du système, des matériaux impliqués et des exigences de l'application. Les méthodes de la croissance à partir de la phase fondue sont les méthodes les plus utilisées et les plus favorables pour la production de monocristaux, tandis que les méthodes de la croissance à partir de la phase solides sont les moins utilisées.

#### II.3.1. Croissance cristalline à partir d'une phase fondue

Quand un matériau fond sous des conditions presque congruentes et n'a pas une transformation de phase destructive à basse température, il est préférable de faire sa



croissance à partir de la phase fondue. Souvent des monocristaux germes sont utilisés pour contrôler l'orientation de la croissance et favoriser la vitesse de la croissance. Dans cette catégorie les méthodes les plus utilisées sont celle de Czochralski, de Bridgman–stockbarger, de Kyropoulos, de Verneuil et celle de la zone flottante.

La description des méthodes de croissance cristalline est commencée par la méthode la plus ancienne, celle de Verneuil (fusion à la flamme).

### II.3.1.1. Méthode de Verneuil

C'est Auguste Victor Louis Verneuil (1856–1913) qui a fabriqué la première pierre précieuse (cristal) en utilisant la méthode de fusion à la flamme. Il a présenté sa pierre au public pour la première fois en 1902, puis il a consacré sa vie à l'amélioration de sa méthode [51]. La Figure II.7 représente schématiquement la méthode de Verneuil.

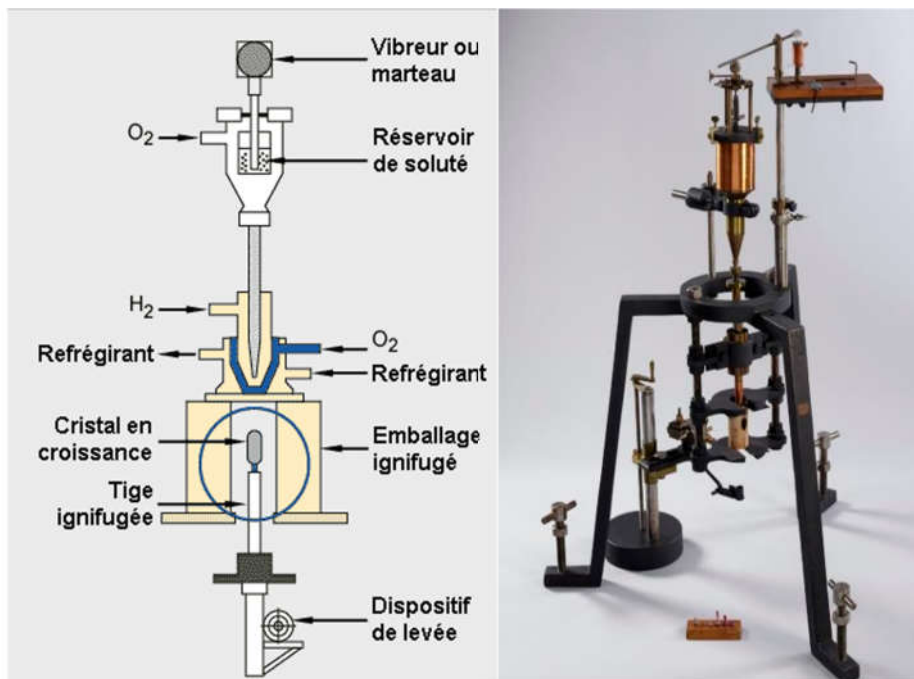


Figure II.7 : A gauche : Principe de la méthode de Verneuil et à la droite la machine utilisée par Verneuil.

La méthode consiste à faire passer une poudre du composé à cristalliser à travers une flamme dirigée verticalement. Des gouttelettes fondues descendent par gravité sur un support d'alumine en rotation contenant le cristal en croissance et le cristal se développe vers le haut sur le support.

La méthode de fusion à la flamme est principalement développée pour produire des rubis de haute qualité. La réduction de la surface de contact entre le cristal au cours de croissance et le piédestal a conduit à éviter la fissuration des cristaux.

### II.3.1.2. La méthode de Czochralski

Après le travail de Verneuil, d'autres chercheurs ont fabriqué des monocristaux d'halogénures alcalins et d'autres matériaux pour faire des études sur leurs propriétés. En 1918, Jan Czochralski, un chercheur polonais en métallurgiste a publié un travail qui représente une méthode de croissance cristalline qui est rapidement devenue l'une des méthodes les plus puissantes pour faire croître des cristaux de grande taille [52]. L'appareil est schématisé sur la Figure II.8. Il est composé d'un mécanisme de levage motorisé, une tige de verre conique courte avec un crochet à l'extrémité, cette tige est fixée au mécanisme de traction. La tige peut être soulevée ou abaissée d'une manière continue. En plongeant cette tige dans la surface de la masse fondue, était capable de solidifier le métal sur elle et tirer des cristaux d'étain, de plomb ou de zinc de façon continue et contrôlée. Avec cet appareil, Czochralski a produit des fils de cristaux de 1 mm de diamètre et 19 cm de longueur à des vitesses de cristallisation maximales allant jusqu'à 140 mm/s [53].

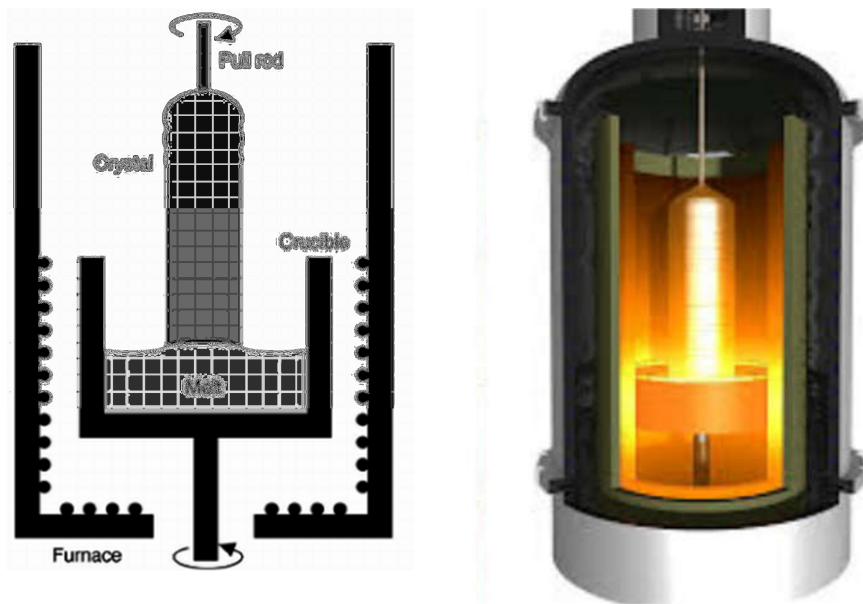


Figure II.8 : Dispositif expérimental de Czochralski

Henry Walther [54] a été le premier à utiliser la rotation dans la méthode de croissance de Czochralski et à produire les premiers cristaux d'un composé de point de fusion élevé. Il a pu fabriquer un cristal de rayon 1 cm et de longueur 30 cm. En 1940, Evans [55] a utilisé la méthode de Walther pour faire croître des monocristaux de NaCl, KCl et KBr. La méthode de Czochralski a été aussi utilisée pour faire croître des monocristaux de semi-conducteurs et d'oxydes pour des applications électroniques et optiques.

L'utilisation du germe pour orienter la croissance et augmenter la qualité des cristaux a été faite pour la première en 1950 [56].

La méthode de Czochralski a été utilisée pour faire croître différents matériaux et surtout des matériaux semi-conducteurs comme Ge, Si, GeAs et d'autres composés et oxydes comme Nd:CaWO<sub>4</sub>, LiNbO<sub>3</sub> [57,58], LiTaO<sub>3</sub>, Bi<sub>12</sub>Ge (ou Si)O<sub>20</sub> et Sr<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), Nd:YAG, Sapphire et Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (GGG). La méthode de Czochralski est utilisée maintenant par un grand nombre de producteurs des monocristaux à cause de sa fiabilité, simplicité et la capacité de produire des cristaux de grand taille et de haute qualité pour les différentes applications industrielles et scientifiques.

### *II.3.1.3. Méthode de Bridgman-Stockbarger*

Percy Bridgman (1882-1961) ou Donald Stockbarger (1895-1952) ne savaient pas au moment de leurs découvertes respectives que leurs noms seraient historiquement liés dans la description d'une des techniques les plus populaires pour la croissance des cristaux. Leur méthode polyvalente a permis la croissance de nombreux types de matériaux, y compris les métaux et leurs alliages, les semi-conducteurs et les composés inorganiques et organiques. C'est aussi une méthode qui a permis la production des cristaux artificiels jamais produits. Percy Williams Bridgman a eu son prix en (1946) pour son travail dans le domaine de la physique à haute pression. La méthode de croissance des cristaux qu'il a développée et qu'il a publiée en 1925 est basée sur les travaux de Tammann [59] et Obreimov et Schubnikov [60]. Dans ces travaux le tube vertical contenant la fonte n'était pas stationnaire pendant la croissance. La croissance a été initiée dans un tube capillaire à l'extrémité inférieure d'une ampoule cylindrique plus grande et s'est propagée vers le haut le long du tube en l'abaissant vers le bas à travers une seule zone d'un four tubulaire vertical. Le capillaire a été utilisé pour la sélection des semences et a été encore amélioré en réduisant le diamètre capillaire à la jonction entre le récipient capillaire et le récipient de grand diamètre. Ses premières expériences ont été faites en utilisant des masses fondues au bismuth. Peu de temps après, d'autres chercheurs ont utilisé cette méthode ou ses variantes pour faire croître d'autres types de cristaux, comme le cuivre et le zinc.

À la fin des années 1920, Stockbarger a commencé son travail sur la croissance des grands cristaux de haute qualité optique de LiF et plus tard de CaF. Au début, il a essayé la méthode de Bridgman [61] pour CaF mais cette méthode demande un contrôle plus attentif de l'atmosphère pour empêcher l'hydrolyse, une meilleure pureté de la matière de départ et une bonne stabilité de la température pour produire des cristaux de bonne qualité. Ceci a conduit Stockbarger à modifier la méthode de Bridgman [62,63] et il a utilisé un «four à ascenseur» vertical qui avait deux chauffages en graphite séparés par un déflecteur de Mo à travers lequel

un creuset recouvert contenant la masse fondue pouvait passer de la région de très haute température à une section de basse température par un dispositif de translation motorisé. L'utilisation d'un four à deux zones a permis un meilleur contrôle du gradient thermique à l'interface de croissance.

Le principe de la méthode de Bridgman-Stockbarger est illustrée par la Figure II.9 côté gauche, la figure II.9 côté droite représente une machine de croissance par cette méthode à l'université de bordeau.

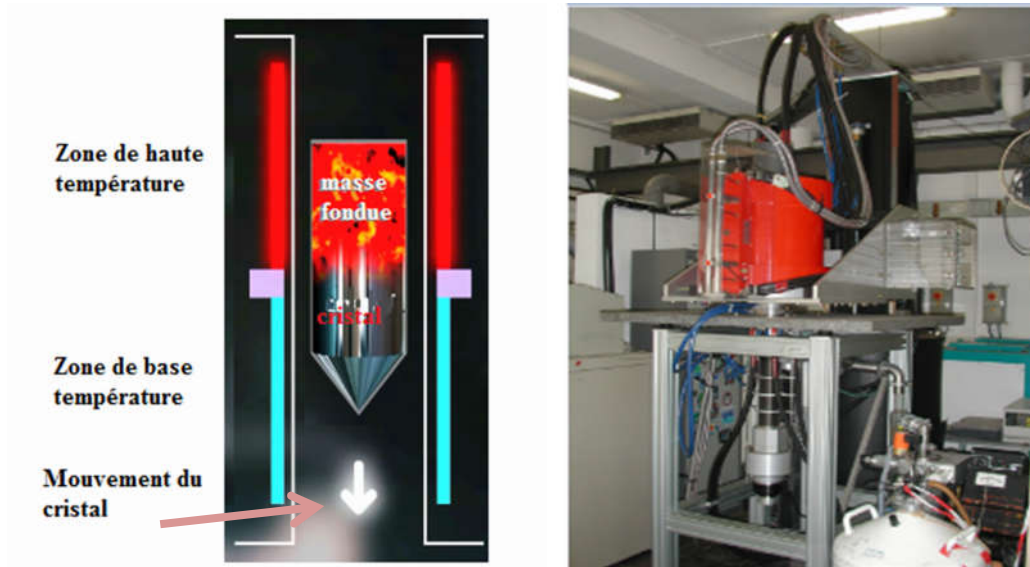


Figure II.9 : Le mécanisme de la méthode de Bridgman-Stockbarger

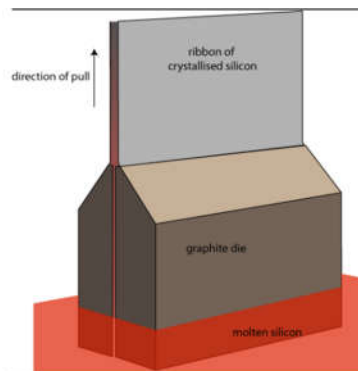
### II.3.1.4. Méthode de la zone fondue

Les procédés de la zone fondue ont joué un rôle important dans la purification des matériaux par la croissance des cristaux (zone de raffinage), dans la production de cristaux de composition uniforme (nivellement de zone) et dans la croissance des cristaux sans creusets (La méthode de la zone flottante). Il existe un certain nombre de variantes qui diffèrent par le moyen de chauffage et le mécanisme de déplacement. En 1937, Andrade et Roscoe [64] ont utilisé la méthode de la zone fondue pour faire croître des monocristaux de plomb et de cadmium ayant une faible tension. Cette méthode très polyvalente a été trouvée applicable sur de nombreuses autres matières telles que les composés inorganiques et organiques ainsi que les métaux et les semi-conducteurs [65]. Le procédé consiste à déplacer une zone fondue à travers une barre de matériau. Deux interfaces solides sont créées. Lorsque la zone se déplace (en déplaçant le four), le matériau d'une interface se dissout dans la zone et est recristallisé à l'autre interface. La purification se produit pour les impuretés dont la solubilité dans le liquide est différente de celle du solide (coefficients de ségrégation,  $K$ , supérieur ou inférieur à 1).

Les matériaux avec  $K < 1$  seront rejetés à l'interface de croissance et s'accumuleront dans la dernière partie du cristal. Ceux qui ont  $K > 1$  auront tendance à se rassembler au début du lingot. C'est également une méthode très utile pour la croissance de cristaux à partir de matériaux qui fondent de façon incongrue.

### II.3.2. La méthode de croissance en forme

Une croissance en forme signifie généralement un procédé pour produire un cristal ayant une configuration en coupe transversale prédéterminée (figure II.10) [66]. Des économies notables peuvent être réalisées dans la fabrication de dispositifs tels que la découpe et le polissage en réduisant la perte de matériaux coûteux et en réduisant les dommages mécaniques. En outre, la méthode permet d'avoir des vitesses de croissance nettement supérieures aux méthodes normales, ce qui augmente les taux de production. Feigelson et Route [67] ont publié un travail sur la croissance des cristaux sous vide en section transversale carrée d'AgGaSe<sub>2</sub> dans des creusets de quartz. En utilisant des germes orientés, ils ont développé des cristaux non seulement alignés le long de l'axe C, mais aussi de sorte que les faces latérales du cristal plat seraient normales aux plans.



II.3. Figure II.10 : Illustration de la méthode de la Croissance en forme

Les procédés de la croissance à partir de solutions impliquent la dissolution du matériau dans un milieu liquide (ou gel), puis la recristallisation dans des conditions contrôlées pour produire un cristal d'une taille, forme et perfection souhaitées pour une application spécifique. Le milieu solvant peut être un solvant à basse température comme l'eau ou un flux à haute température comme le PbO. Le solvant le plus utilisé est l'eau. D'autres solvants comprennent des liquides organiques pour la croissance de cristaux organiques. L'utilisation de diagrammes de solubilité a beaucoup aidé les producteurs de cristaux à choisir des conditions de croissance appropriées, c'est-à-dire des régions de température et de composition bien définies. Plusieurs procédés de base sont employés pour la croissance en solution: (1) évaporation contrôlée du solvant, (2) programmation de l'abaissement de la température, (3)

transport de masse dans un gradient de concentration à température constante et (4) modification de la composition de la solution.

### *II.3.3.1. Croissance à partir d'une solution aqueuse*

En 1901, G. Wulff [68] a utilisé un mécanisme de croissance cylindrique tournant, dans lequel un cristal germe a été placé le long de l'axe du cylindre et à son centre. Cela a permis au cristal de se développer sans contact avec les parois du cylindre et être exposé à un nutriment équivalant sur toutes les faces. Kruger et Finke ont été les premiers à étudier la croissance à partir d'une solution aqueuse dans des conditions de température et de sursaturation constantes. Après la mise de la chambre de croissance dans un état légèrement sous-saturé, un cristal germe a été ajouté. Ce procédé utilise la masse transportée depuis la chambre source vers la chambre de croissance pour contrôler le processus de croissance. Walker et Kohman [69] ont développé une machine de croissance commerciale à grande échelle connue sous le nom de procédé à température constante. Cet appareil est capable de faire croître quatre grands cristaux piézoélectriques EDP (éthylène diamine tartrate) à la fois. Ces cristaux ont été utilisés pour remplacer le quartz naturel dans les circuits téléphoniques. Des cristaux pesant jusqu'à 18 Kg peuvent être obtenus par cette méthode.

La méthode dite de réservoir à bascule a été appliquée en 1947 par Walker [70] pour la croissance de grands cristaux de dihydrogène-phosphate d'ammonium « ammonium dihydrogen phosphate » (ADP) nécessaires pour la détection sous-marine. Comme pour EDP, des cristaux aussi grands ont été produits par cette méthode. L'évaporation est inhibée et la température ambiante doit être soigneusement contrôlée. La plupart des méthodes de croissance mentionnées ci-dessus ont des taux de croissance intrinsèquement lents (0,5-1 mm / jour) en raison de la sursaturation de la solution faible. La sursaturation plus élevée nécessaire pour obtenir des taux de croissance accrus est difficile à atteindre et à contrôler. En 1983, Loiacono et al. [71] en utilisant un dispositif à trois étages et dans des conditions de température et de sursaturation constantes ont été capables d'atteindre des taux de croissance de 5 mm/jour pour de grands cristaux de dihydrogène-phosphate de potassium (KDP). En 1982 le groupe de Rashkovich à l'université de Moscou a développé un processus de croissance rapide pour le KDP à partir de solutions aqueuses [72]. Zaitseva et ses collègues [73] ont démontré que le dispositif standard [74] avec réduction de la température pouvait être utilisé pour faire croître des cristaux KDP de haute qualité optique et des cristaux KDP deutérés (DKDP) jusqu'à 50 cm sur un côté à des taux de croissance de 10 à 100 fois plus

rapides que des méthodes plus anciennes et sans nucléation spontanée et défauts macroscopiques.

### *II.3.3.2. Croissance à partir d'un gel*

Un gel est un semi-solide contenant de petits trous de petites dimensions dans lesquels des sels peuvent être dissous.

La méthode de croissance à partir du gel a été utilisée pour préparer une gamme impressionnante de cristaux inorganiques et organiques, y compris des protéines. Les gels fournissent un milieu dans lequel le transport de masse se fait par diffusion lente d'ions appropriés dans une région où ils peuvent réagir pendant la cristallisation. Plus la croissance se fait à des températures proches de l'ambiante, plus elle conduit à une qualité de cristal plus élevée. Les dimensions des cristaux peuvent atteindre quelques centimètres en fonction du système étudié, mais généralement elles atteignent seulement des tailles de quelques millimètres. Comme les cristaux de croissance en solution, ils présentent une anisotropie de taux de croissance et un facettage. Les gels typiques utilisés sont l'hydrogel de silice (méta-silicate de sodium), la gélose (dérivée d'algues) et la gélatine; mais de nombreuses autres compositions de gel ont également été utilisées. Les cristaux peuvent être cultivés à l'intérieur des gels par un certain nombre de techniques telles que la réaction chimique, la dilution complexe, la réduction chimique et la réduction de solubilité.

### *II.3.3.3. Croissance à partir des solutions non aqueuses :*

Les procédés de croissance en solution non aqueuses impliquent habituellement des solvants organiques tels que l'alcool éthylique, l'acétone, l'hexane et le tétrachlorure de carbone.... Les techniques utilisées sont semblables aux méthodes de croissance en solutions aqueuses et incluent l'évaporation du solvant, le refroidissement ou le chauffage lent, la diffusion de vapeur et la diffusion liquide-liquide [75]. L'un des exemples de la croissance en solution utilisant des solvants organiques est le travail effectué sur la croissance des cristaux de  $(C_{14}H_{12})$  de grande taille et de haute qualité pour détecteurs à neutrons rapides [76]. Les solvants utilisés sont le toluène ou l'anisole, ce dernier étant préféré en raison de son faible taux d'évaporation.

### **II.3.4. La croissance hydrothermale**

La croissance hydrothermique est une méthode de croissance en solution opérée à des températures modérées et à des pressions élevées [77,78]. Le procédé implique la croissance contrôlée de cristaux dans un autoclave sur des germes immergés dans une solution aqueuse

contenant le nutriment et habituellement un agent minéralisant (Figure II.11 (A)). La force motrice de la croissance est la différence entre solubilités générée par un gradient de température. La méthode présente plusieurs avantages. La croissance a lieu en dessous de la température de fusion du matériau et souvent en dessous d'une transformation de phase destructive (par exemple, le quartz, un polymorphe à basse température du  $\text{SiO}_2$ ). Puisque le processus de croissance se déroule dans un système fermé, l'atmosphère peut être modifiée pour convenir à la matière à faire croître (c'est-à-dire à maintenir un environnement oxydant ou réducteur). En outre, le procédé produit généralement moins de stress sur le cristal et peut conduire à une augmentation de la perfection cristalline. Une autre caractéristique intéressante de la croissance hydrothermale est que les taux de croissance sont relativement rapides par rapport à d'autres méthodes de croissance en solution. Les récipients à haute pression peuvent être fabriqués en différents matériaux en fonction de la température et des pressions requises.

L'utilisation principale de la croissance hydrothermale a été pour la croissance commerciale de cristaux de quartz, grands et très parfaits (sans dislocation) pour les applications piézoélectriques (Figure II.13 (B)). La méthode hydrothermale a également été utilisée avec succès pour faire croître une variété de cristaux de différentes classes de composés à partir de simples composés binaires tels que ZnO, ZnS et GaN, des composés plus complexes tels que les phosphates ( $\text{AlPO}_4$  et  $\text{KTiOPO}_4$ ), la calcite, L'hydroxyapatite, les zeolites, les silicates, les borates de métaux, les vanadates, les tungstates et les grenats de terres rares (par exemple YIG et YAG).

Les paramètres les plus importants de croissance hydrothermale sont :

1. la température de fonctionnement.
2. le gradient de température.
3. la pression.
4. le pourcentage de remplissage.
5. Les impuretés et la concentration de minéralisateur.
6. l'orientation et la surface des germes.

Une importante application plus récente de la croissance hydrothermale a été la préparation de ZnO sous forme de cristaux massifs, de films minces et diverses autres nanostructures. Les nanostructures sous forme de plaquettes, de tiges, de colonnes et de bicouches complexes ont été récemment préparées en utilisant des méthodes hydrothermales [79-82].



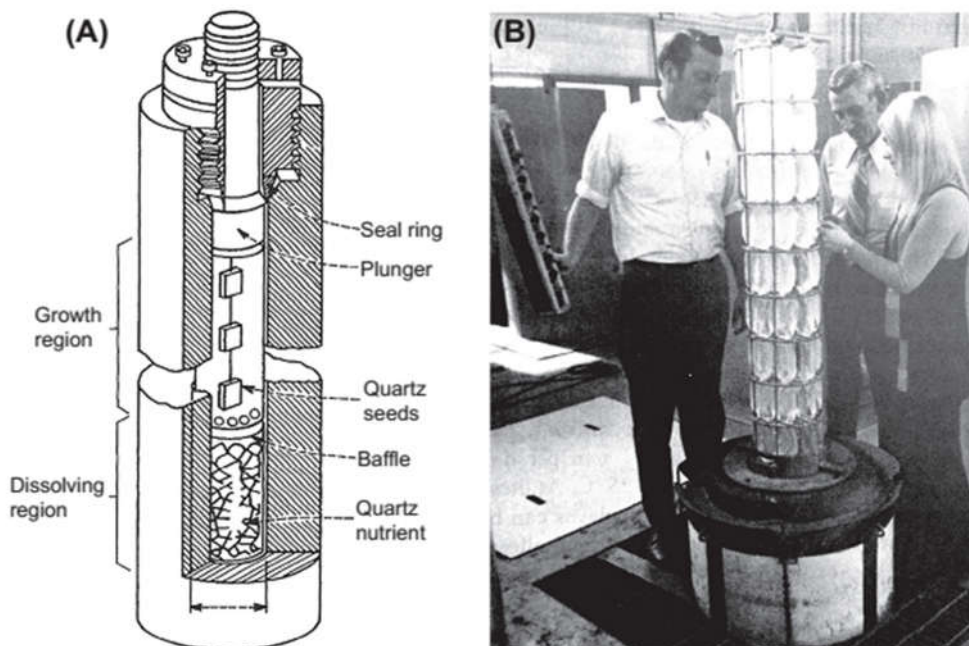


Figure II.11 : (A) Mécanisme de croissance hydrothermale du quartz  
(B) Cristaux du quartz obtenu au laboratoire de l'université Massachussets

### II.3.5. Recristallisation à l'état solide

La recristallisation à l'état solide [83] est une technologie qui a un impact beaucoup plus faible sur le champ de croissance cristalline par rapport aux autres procédés. Premièrement, elle est principalement limitée aux métaux, et deuxièmement, il existe diverses difficultés de traitements associées au contrôle de la nucléation et à la croissance sur des échelles de longueurs étendues. Les mécanismes impliqués sont liés à la transformation de la céramique et de la métallurgie des poudres où le contrôle de la taille et de la morphologie des cristallites (grains) dans les structures polycristallines est une préoccupation majeure. Il existe une myriade d'applications industrielles importantes pour ces matériaux polycristallins (éléments piézo-électriques, aimants....)

## II.4. APERÇU SUR LES MATERIAUX ETUDIÉS

### II.4.1. Présentation des halogénures alcalins

Les atomes alcalins du premier groupe et les halogènes du VIIème groupe se combinent pour former des composés connus sous le nom d'halogénures alcalins. Le terme générique d'halogénures alcalins représente les composés anhydres binaires des alcalins et des halogènes. Leur structure cristalline simple et leur système de liaison font d'eux des bonnes candidats pour les analyses théoriques. Leur stabilité et leur disponibilité sous la forme de

monocristaux de taille significative ont été l'objet de nombreuses recherches expérimentales. Depuis quelques décennies, ils se sont révélés utiles dans plusieurs applications allant de l'optique infrarouge aux lasers accordables aux ondes continues. Les configurations électroniques des alcalins et des halogènes favorisent le transfert d'électrons et la formation d'ions. Les halogénures alcalins cristallisent dans deux structures, à savoir la structure NaCl et la structure CsCl. Dans des conditions ambiantes, CsCl, CsBr et CsI assument la structure dite CsCl, le reste cristallise dans la structure NaCl. Le CsCl se transforme en structure NaCl à haute température et les halogénures de Na, K et ceux de Rb se transforment en phase CsCl à des pressions élevées.

A l'exception du LiF et du NaF, tous les halogénures alcalins sont solubles dans l'eau et peuvent, en principe, cristalliser en solution. On peut faire croître des monocristaux de petite taille à partir d'une solution aqueuse avec ou sans addition d'impuretés. Tous les halogénures alcalins ont des points de fusion congruents et par conséquent ils peuvent croître à partir de la masse fondue. La croissance de monocristaux se fait en utilisant une variété de techniques de croissance à l'état fondu. Compte tenu de leur utilisation dans de nombreuses expériences, les cristaux d'halogénures alcalins ont non seulement été préparés par des chercheurs individuels, mais également produits et fournis commercialement par des sociétés bien connues comme Harshaw et Optovac aux Etats-Unis et par Korth en Allemagne. Les halogénures alcalins à structure NaCl présentent un clivage le long du plan (100) par contre les halogénures alcalins de structure CsCl ne présentent aucun clivage.

### II.4.2. Informations sur les structures cristallines des halogénures alcalins

Les informations structurales générales concernant les deux structures sont données dans le tableau ci-dessous :

	Structure NaCl	Structure CsCl
Grouped'espace	Fm3m	Pm3m
Groupe ponctuel	m3m(O <sub>h</sub> )	m3m(O <sub>h</sub> )
Nombre de coordination	6	8
Nombre de molécules dans l'unité cellulaire	4	1
Relation entre la distance inter-ionique $r$ et le paramètre de réseau $a$	$r=(1/2)a$	$r=(3/2)^{0.5}a$
Coordonnées des atomes	$\text{Na : } \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{vmatrix} \cdot a$ $\text{Cl : } \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{vmatrix} \cdot a$	$\text{Cs : } (0 \ 0 \ 0) \cdot a$ $\text{Cl : } (1/2 \ 1/2 \ 1/2) \cdot a$
Vecteurs de base	$\vec{a}_1 \ (0,1/2a,1/2a)$ $\vec{a}_2 \ (1/2a,0,1/2a)$ $\vec{a}_3 \ (1/2a,1/2a,0)$	$\vec{a}_1 \ (a,0,0)$ $\vec{a}_2 \ (0,a,0)$ $\vec{a}_3 \ (0,0,a)$
Réseaux réciproque	b.c.c	s.c
Vecteurs de Réseaux réciproque	$\vec{b}_1 \ (-1/a,1/a,1/a)$ $\vec{b}_2 \ (1/a,-1/a,1/a)$ $\vec{b}_3 \ (1/a,1/a,-1/a)$	$\vec{b}_1 \ (-1/a,0,0)$ $\vec{b}_2 \ (0,-1/a,0)$ $\vec{b}_3 \ (0,0,-1/a)$

Les structures cristallines pour les deux types NaCl et CsCl sont représentées sur la Figure II.12.

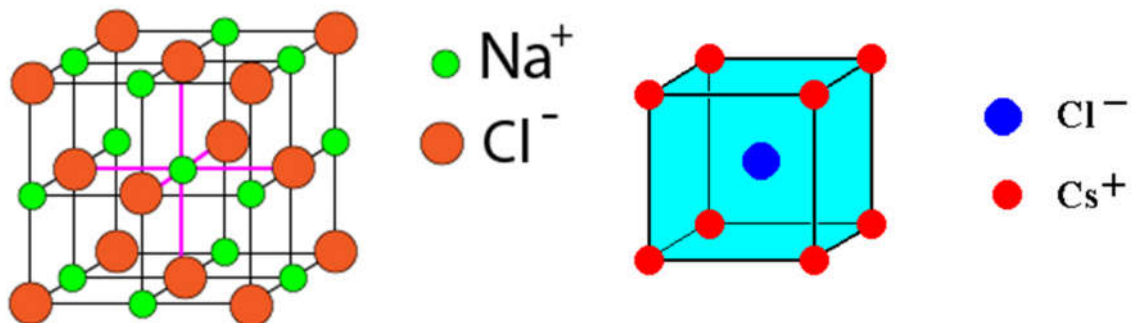


Figure II.12: Structure NaCl à (Gauche) et Structure CsCl celle à (Droite)

### I.4.3. Propriétés optiques des halogénures alcalins

Les halogènes alcalins sont en général transparents dans une grande fenêtre allant de l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet en passant par le visible, mais l'existence des défauts ou des éléments impurifiés peuvent engendrer des absorptions dans toute la gamme où les halogénures alcalins sont transparents. L'irradiation par un rayonnement énergétique tel que les rayons X crée des défauts ponctuels et donc induit la création des centres colorés comme  $F$ ,  $F'$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ , la bande  $M$ , etc.

Les centres colorés jouent un rôle important dans les phénomènes d'absorption et d'émission optiques pour les halogénures alcalins.

#### II.4.3.1. Défauts liés au centre coloré $F$ :

Le centre  $F$  dans les halogénures alcalins est toujours le prototype et le modèle le mieux compris, c'est un simple défaut d'un électron et a donc été le point de départ pour les recherches sur les propriétés des centres colorés. Il est caractérisé par un couplage électron-phonon très fort qui se traduit par deux états drastiquement différents (Figure II.13): un état fondamental compact de type  $1s$  et un état fondamental  $2s/2p$  assez étendu. L'état excité relaxé (RES) se trouve très proche ( $\sim 0,1$  eV) de la bande de conduction. Les propriétés physiques de cet état instable et peu profond rendent les centres  $F$  photo-excités très polyvalents en terme de processus ultérieurs possibles. A des températures très basses  $T_0$ , l'excitation optique conduit à une forte luminescence de transition anti-stokes avec une longue durée de vie de l'ordre des microsecondes, dans une gamme de températures légèrement supérieure ( $T_1 = 80-160$  K selon l'hôte), l'électron de la couche RES peut être excité thermiquement et passer dans la bande de conduction laissant derrière lui une lacune appelée centre  $F^{\text{ion}}$ . L'électron peut à son tour être piégé par un autre centre  $F$  formant un centre  $F'$ .

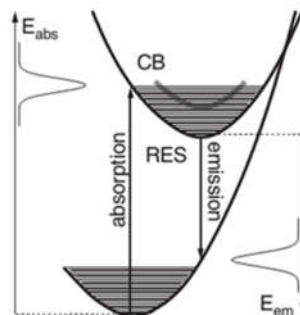


Figure II.13 : Diagramme schématisé pour un centre  $F$

A des températures plus élevées ( $T_2 > 170$  K dans le cas de Cs et  $T_2 > 220$  K dans les autres halogénures alcalins), le centre  $F^{ion}$  peut subir une action de diffusion et donc peut être piégé soit par un autre centre F, soit par un défaut ponctuel cationique ou anionique d'élément de dopage dans le cristal. En utilisant ces procédés de diffusion et de piégeage, une grande variété de centres d'agrégation F peut être formée par irradiation lumineuse dans la bande d'absorption F à une température  $T_2$ . Les centres résultants ont été étudiés pour leurs propriétés physiques ainsi que leur potentiel pour des applications dans, par exemple, le stockage d'informations optiques [84] et la fabrication des lasers accordables [85]. En combinaison avec les défauts moléculaires OH et CN, la flexibilité du centre F et de son électron permet de créer une grande variété de défauts électroniques-moléculaires de manière très contrôlée. Ces défauts électroniques-moléculaires comprennent:

- Centres F avec une molécule comme leur voisin suivant les directions [100], [110] ou [200] c'est-à-dire  $F_H(CN^-)$  et  $F_H(OH^-)$ .
- Centre F avec deux molécules comme voisins, par ex.  $F_{H_2}(OH^-)$ .
- Molécules situées à côté d'une lacune anionique occupée par aucun électron, (par exemple  $F^{ion}-CN^-$ ), ou deux électrons, (par exemple  $F'^{-}-CN^-$ ).
- Des défauts moléculaires qui ont capturé un électron supplémentaire,  $p.(OH^-)$ .

Certains de ces défauts sont représentés schématiquement sur la Figure II.14 pour le cfc de la matrice hôte type NaCl.

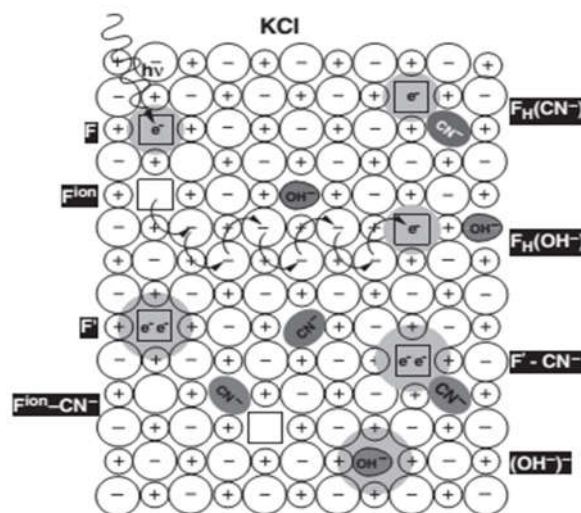


Figure II.14: Les divers défauts de KCl représentant un centre coloré

### II.5. FABRICATION DES MONOCRISTAUX DE KBr ET KCl

Les monocristaux étudiés dans ce travail ont été élaborés au laboratoire de cristallographie de l'université des Frères Mentouri Constantine 1 par la méthode de croissance en phase fondue : Méthode de Czochalski. Sur la Figure II.15. on peut voir clairement la forme cylindrique d'un cristal de KBr pendant sa croissance.

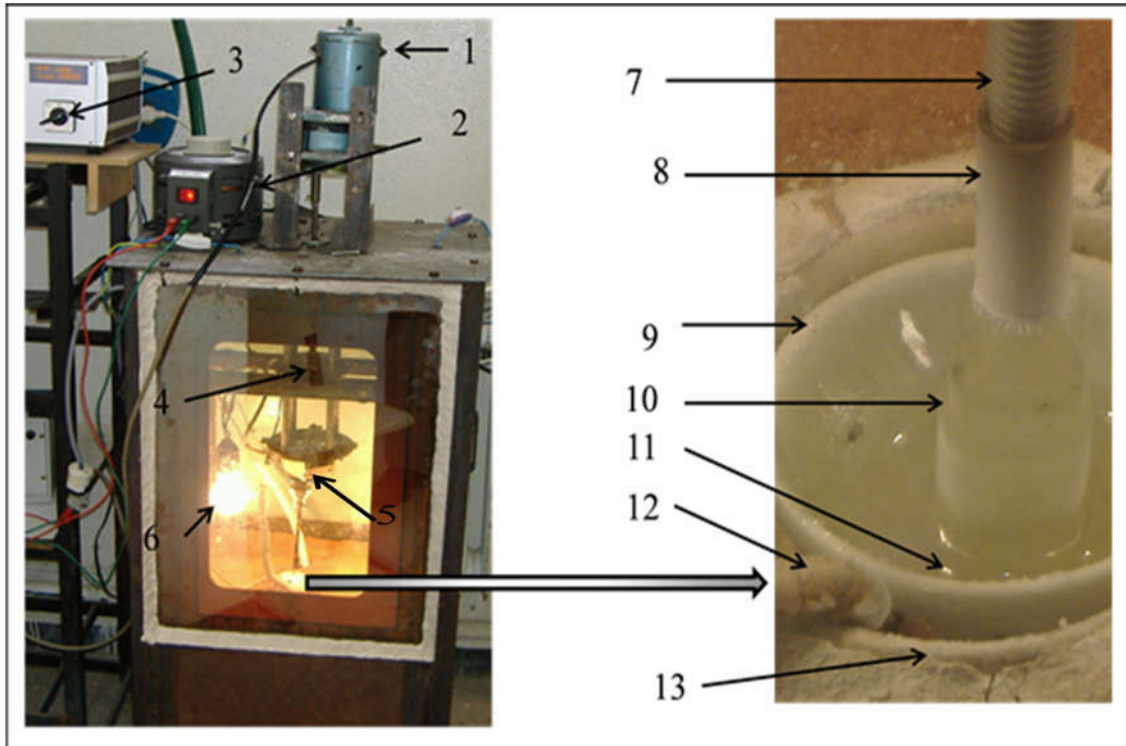


Figure II.15:L'appareil de croissance Czochalski utilisé pour l'élaboration des monocristaux

1. Moteur du mouvement de translation.
2. Transformateur.
3. Régulateur de température.
4. Système mécanique.
5. Moteur du mouvement de rotation.
6. Une lampe.
7. La tige porteuse du cristal.
8. Le port germe.
9. Creuset [ $D_{max}=4,5$  cm,  $D_{min}=2,8$  cm,  $h= 5$  cm].
10. Le monocristal en cours de croissance.
11. La masse fondue.
12. Thermocouple: platine/platine Radium 10%.
13. Four.

### II.5.1. Description du montage expérimental utilisé

Le montage utilisé pour faire croître les monocristaux à étudier est formé de plusieurs parties qui font le mécanisme de croissance selon la méthode de Czochralski. Ce montage est constitué de :

#### II.5.1.1. Enceinte de tirage

L'enceinte de tirage est un parallélépipède fabriqué avec des plaques d'acier inoxydable. Ce parallélépipède est muni d'une porte pour faire entrer les différents éléments de la croissance, d'une fenêtre transparente en verre résistant à la température pour pouvoir suivre le déroulement de la croissance du monocristal en temps réel et une entrée du côté haut pour faire introduire le mécanisme de tirage.

#### II.5.1.2. Le four

Le four est placé au centre de l'enceinte de tirage dans un matériau réfractaire pour assurer l'isolation thermique. C'est l'élément principal assurant la fusion de la matière première à cristalliser (la phase fondue du matériau à faire croître). Ce four est constitué d'un cylindre en céramique entouré par un fil de résistance. Le four peut atteindre une température supérieure à 1000°C, ce qui permet de faire fondre les halogènes alcalins étudiés dans ce travail. Pour arriver à cette température, le fil de résistance est alimenté par un courant électrique. Le contrôle de la température est assuré par un régulateur de type [REX-C100SEPIES] associé à un thermocouple (platine/platine-Radium 10%) ; ce dispositif permet le suivi de la croissance cristalline en termes de température (paramètre important pour la croissance cristalline).

#### II.5.1.3. Le creuset

Le creuset est de forme cylindrique de base plate fabriqué en céramique (porcelaine) de haute qualité pour éviter les réactions indésirables et la contamination de la masse fondue. Les dimensions du creuset sont choisies en fonction de celles du four utilisé.

#### II.5.1.4. Mécanisme de tirage

Le cristal à faire croître est tiré vers le haut à l'aide d'une tige en acier inoxydable. Cette tige est reliée à un petit moteur muni de réducteurs de vitesse permettant d'avoir une très faible vitesse de rotation (environ un tour par minute), le petit moteur est fixé sur une plaque métallique lié à un mécanisme motorisé qui assure le tirage vers le haut. La vitesse de tirage est réglable par la démunitions ou l'augmentation de la vitesse du moteur (élément 1).

### **II.5.1.5. Germe**

Le germe est un petit monocristal, obtenu préalablement par le clivage d'un grand monocristal, de même structure cristalline que la masse fondue du matériau à faire croître (dans notre cas KBr ou KCl). Le germe est taillé sous forme cylindrique de manière à avoir son axe perpendiculaire au plan cristallographique (100) et des dimensions d'environ 3 mm de diamètre et 5 mm de longueur. Pour obtenir une croissance orientée, l'axe [100] du germe et celui de la tige porteuse doivent coïncider

### **II.5.2. Mode opératoire**

Pour faire croître les monocristaux à étudier on doit suivre des étapes bien définies. On commence par le nettoyage de l'enceinte métallique, le four et le creuset, pour éviter toute contamination. Après le nettoyage on passe à la préparation de la matière première. Dans ce travail nous avons fait croître des monocristaux des allogènes alcalins (KCl et KBr) dopés avec des éléments terres rares (Er, Ce et Lu). Avant de mettre la matière première dans le four on doit préalablement choisir le pourcentage du dopant voulu. Selon le volume du creuset utilisé on pèse la masse de l'halogénure alcalin puis nous ajoutons le pourcentage en masse voulu du dopant pour avoir la masse totale désirée. Le mélange sera mis dans le four et chauffé jusqu'à la fusion totale, puis on abaisse la température jusqu'à la température de croissance (température juste au-dessous de la température d'équilibre pour maintenir une zone de surfusion et favoriser la croissance). Quand la température arrive à la température de croissance on fait introduire le germe et on le laisse un moment jusqu'à l'apparition d'un anneau brillant autour du germe appelé le ménisque (début de la croissance), puis on tire vers le haut la tige porte germe avec une faible vitesse pour solliciter la croissance du cristal autour du germe plus froid que la masse fondue. La vitesse du tirage et la température de la masse fondue influent d'une façon significative sur la croissance et le diamètre du cristal. Le contrôle de la croissance est fait visuellement pour atteindre les dimensions désirées et assurer une morphologie cylindrique du cristal.

### **II.5.3. Conditions opératoires**

1. Vitesse de tirage : entre 8 et 10 mm par heure.
2. Vitesse de rotation, Les faibles vitesses semblent favorables; la vitesse retenue est de 1 tour par minute.
3. Conduite de l'opération : La température du bain est réglée de manière à ce que le début du cristal soit très fin pour éviter les germes parasites, puis la température est abaissée progressivement pour entretenir la croissance et obtenir le diamètre désiré.



On essaie ensuite de garder le diamètre constant en ajustant la température et la vitesse du tirage. Il est nécessaire, avec notre appareil, d'abaisser progressivement la température jusqu'à la fin de l'opération et ce pour compenser l'énergie dégagée pendant la croissance.

### II.5.4. Description des échantillons élaborés

L'observation des cristaux élaborés permet de constater que :

1. Les cristaux obtenus ont une morphologie pseudo-cylindrique avec un diamètre variant entre 8 et 20 mm pour la partie constituant le corps du cristal.
2. Les cristaux produits ne présentent pas de défauts macroscopiques. Ils présentent seulement des stries (Figure II.16) qui sont dues à la rotation du cristal pendant la croissance.
3. La couleur rose claire du cristal  $\text{KCl}:\text{Er}$  est due à la présence de l'élément terre rare Er (Erbium)

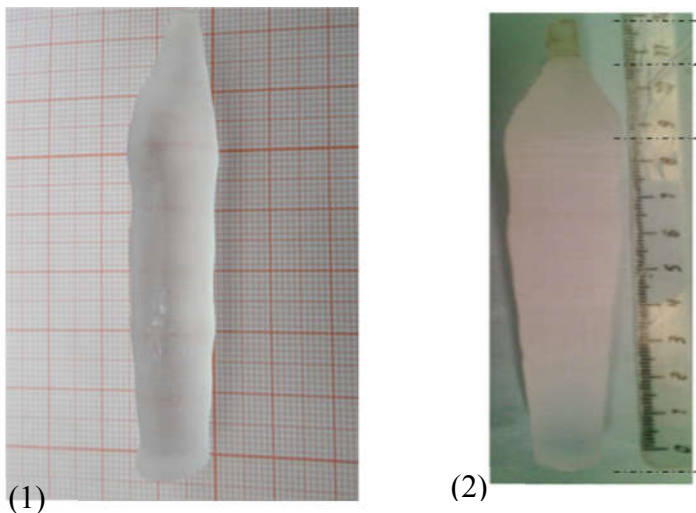


Figure II.16: Monocristaux de  $\text{KBr}:\text{Lu}$  (1) et  $\text{KCl}:\text{Er}$  (2)

### II.5.5. Clivage et polissage des échantillons

Les monocristaux élaborés de  $\text{KBr}$  et de  $\text{KCl}$  dopés par des terres rares sont sous forme de carottes. Pour réaliser les différentes caractérisations structurales et optiques, les cristaux ont été clivés pour obtenir des petits disques (pastilles) d'épaisseur entre 1 et 3 mm. Le clivage est réalisé suivant le plan (001) qui est perpendiculaire à la direction de croissance [100] en utilisant une lame tranchante. La Figure II.17 représente le cristal de  $\text{KCl}:\text{Er}$  après le clivage et quelques pastilles.

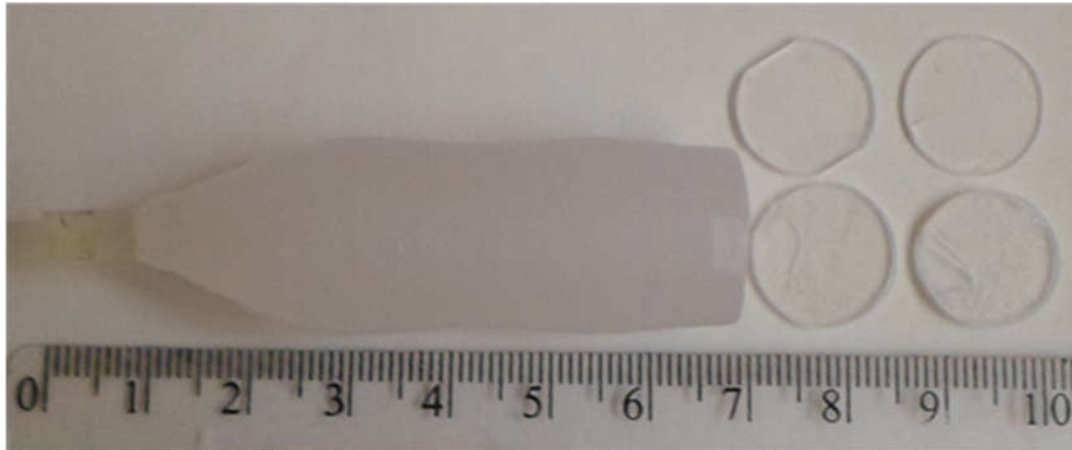


Figure II.17: cristal de KCl :Er après clivage et quelques pastilles

Dans ce travail nous avons fait croître 5 cristaux dopés terres rares ( KCl:Er 1%, KCl:Er 3%, KCl:Er 5%, KCl:Ce 3% et KBr:Lu 3% ). Les examens visuels préliminaires effectués sur les monocristaux élaborés confirment l'absence de défauts macroscopiques.

**Chapitre III :**  
**CARACTERISATION**  
**STRUCTURALE DES**  
**MATERIAUX ELABORES**

### III.1. INTRODUCTION

Dans le cadre de ce travail, nous avons réalisé la croissance de monocristaux de morphologie pseudo cylindrique à base des halogénures alcalins (KCl et KBr) dopés par les éléments terres rares (Er, Ce et Lu). La croissance orientée a été conduite selon le principe de la méthode de Czochralski et de manière à avoir l'axe cristallographique [100] de KCl (KBr) parallèle à l'axe de croissance. L'étude des propriétés structurales des matrices cristallines KCl et KBr (pures et dopées) a été faite sur des pastilles obtenues par clivage perpendiculaire à l'axe de croissance [100]. La caractérisation structurale des matériaux élaborés a été faite par les techniques de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie Raman et de la spectroscopie Infrarouge. Ces méthodes sont complémentaires et permettent d'avoir des informations précises sur la structure des matériaux. La diffraction des rayons X nous permet de déduire les phases cristallines présentes dans le matériau, d'établir la symétrie et l'orientation des cristaux (texture), de mettre en évidence les défauts cristallins ainsi que la détermination de plusieurs autres paramètres tels que la taille moyenne des cristallites, le degré de cristallinité et même la vérification de l'incorporation d'impuretés (éléments de dopage). Tandis que les spectroscopies (Raman et IR) nous donnent des informations sur la nature des liaisons chimiques dans les groupements moléculaires et leurs modes de vibrations. L'identification des modes de vibration permet de confirmer la composition chimique des matériaux.

Dans ce chapitre nous allons exposer et discuter les résultats obtenus par les trois méthodes utilisées pour la caractérisation structurale.

### III.2. CARACTERISATION PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X

#### III.2.1. Spectre de diffraction X d'une pastille de KCl pure

La Figure (III.1) montre un spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline de KCl. Ce spectre présente trois pics à :  $2\theta=28.42^\circ$ ,  $2\theta=58.76^\circ$  et à  $2\theta=94.56^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KCl de structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (Fiche JCPDS N° 41-1476, Figure III.2). Ces pics sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KCl dont les faces planes sont parallèles au plan (100).

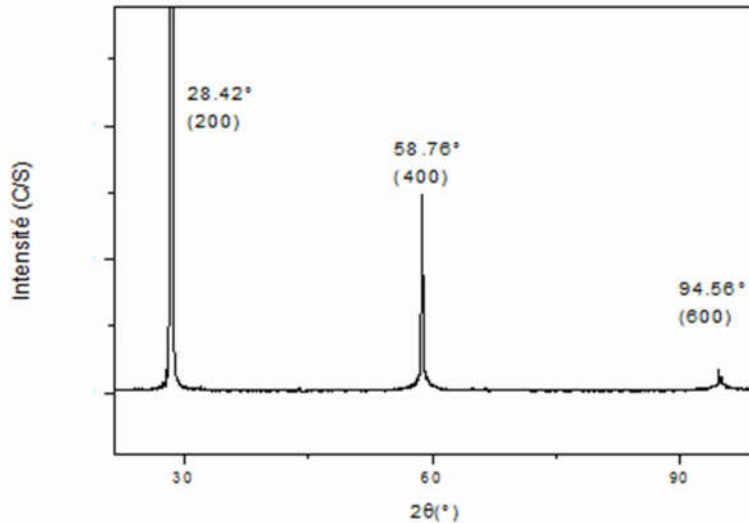


Figure III.1 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure de KCl.  
(Rayons X incidents sur le plan (100) de KCl)

41-1476		Wavelength= 1.54056				
<b>KCl</b>		2 $\theta$	Int	h	k	l
<b>Potassium Chloride</b>		24.482	1	1	1	1
		28.345	100	2	0	0
		40.507	37	2	2	0
<b>Sylvite, syn</b>		47.909	<1	3	1	1
		50.169	10	2	2	2
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54056 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		58.640	5	4	0	0
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/Icor.:		66.361	9	4	2	0
Ref: Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989)		73.733	5	4	2	2
		87.678	1	4	4	0
		94.555	2	6	0	0
		101.484	2	6	2	0
		108.604	1	6	2	2
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)		116.040	<1	4	4	4
a: 6.2917(3) b: c: A: C:		123.974	1	6	4	0
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp: 790		132.733	1	6	4	2
Ref: Copper, M., Rouse, K., Acta Crystallogr., Sec. A, 29, 514 (1973)						
Dx: 1.988 Dm: 1.990 SS/FOM: F <sub>15</sub> = 88(.0086, 20)						
$\epsilon\alpha$ : $\eta\alpha\beta$ : 1.4904 $\epsilon\gamma$ : Sign: 2V:						
Ref: Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 15 (1964)						
Color: White						
Peak height intensity. Sample from Mallinckrodt. Lot analysis showed sample as 99.9+% pure. Sample recrystallized from 50/50 ethanol water solvent system and heated at 600 C for 72 hours. $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.07$ . Halite group, halite subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 4-587 and validated by calculated patterns 26-920 and 26-921. Mwt: 74.55. Volume[CD]: 249.06.						

Figure III.2 : Fiche JCPDS 41-1476 de KCl de structure cubique

### III.2.2. Spectre de diffraction X d'une pastille de KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%)

La Figure III.3 présente le spectre de diffraction des rayons X sur une pastille de KCl dopée par l'élément terre rare Er avec un pourcentage de 1% et dont les faces exposées aux rayons X sont parallèles au plan cristallin (100) (plan de la croissance). Sur le spectre on distingue 3 pics, avec des intensités différentes, situés à  $2\theta=27.09^\circ$ ,  $2\theta=56.03^\circ$  et  $2\theta=89.09^\circ$  et qui correspondent respectivement aux plans harmoniques (200), (400) et (600) du KCl de structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace Fm3m en comparant nos résultats avec les données de la fiche JCPDS N° 41-1476 (voir Figure III.2). Ces trois pics témoignent du caractère monocristallin de la matrice KCl. On remarque que les positions de nos pics sont légèrement décalées par rapport à celles rapportées dans la fiche JCPDS N° 41-1476. Cette différence est probablement due à l'incorporation de l'élément terre rare Er dans la matrice cristalline qui cause certaines distorsions dans le réseau cristallin de KCl ou bien elle peut être due au fait que les faces de notre pastille ne soient pas parfaitement parallèles au plan (100) lors du clivage. On remarque aussi l'absence totale d'éventuels pics correspondant à la phase ErCl<sub>3</sub>. Cette constatation signifie que les ions Er<sup>3+</sup> occupent dans la matrice KCl des positions interstitielles ou qu'ils ont substitué les ions K<sup>+</sup>. Cet effet est certainement dû à la faible quantité des ions Er<sup>3+</sup> (1%) incorporée dans la matrice KCl. Une observation pareille a aussi été rapportée par S. Bangaru et G. Muralidharan [86].

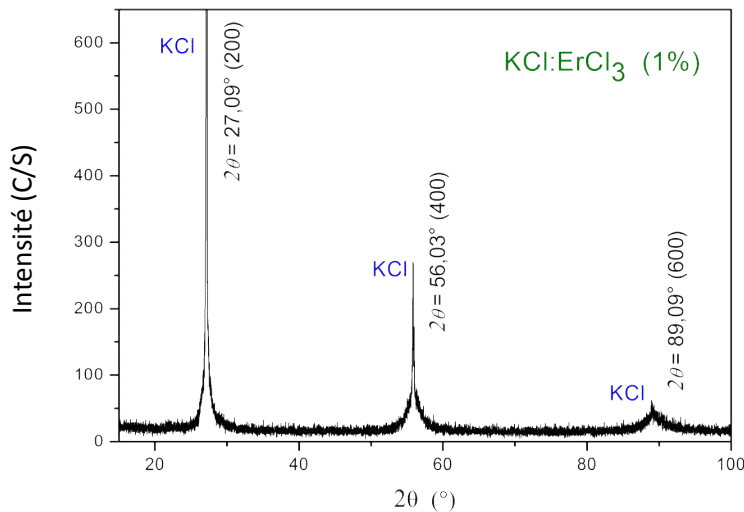


Figure III.3 : Spectre de DRX de la pastille KCl:ErCl<sub>3</sub> (1%)  
(Rayons X incidents sur le plan (100) de KCl)

### III.2.3. Spectre de diffraction X d'une pastille de KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%)

La Figure III.4 présente le spectre de diffraction des rayons X sur une pastille de KCl dopée par l'élément terre rare Er avec un pourcentage de 3% et dont les faces exposées

aux rayons X sont parallèles au plan cristallin (100) (plan de la croissance). Comme pour la pastille de KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (1%), on distingue sur le spectre 3 pics intenses situés à  $2\theta=28.52^\circ$ ,  $2\theta=58.95^\circ$  et  $2\theta=94.88^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans harmoniques (200), (400) et (600) du KCl de structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . En plus de ces trois pics, on remarque la présence de 5 pics de diffraction situés à  $2\theta=25.40^\circ$ ,  $2\theta=30.95^\circ$ ,  $2\theta=40.60^\circ$ ,  $2\theta=63.98^\circ$  et  $2\theta=66.60^\circ$ . En comparant nos résultats avec les données rapportées dans la fiche JCPDS 42-0987 (voir Figure III.5), ces derniers pics peuvent être attribués respectivement aux plans (111), (220), (150), (442) et (440) de  $\text{ErCl}_3$  (composé de dopage) dont la structure est monoclinique avec la symétrie du groupe d'espace  $\text{C}2/\text{m}$  et des paramètres de maille  $a = 6,811 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,79 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,393 \text{ \AA}$  et  $\beta = 110,77^\circ$ . Cependant, un léger décalage des positions angulaires des pics relatifs à  $\text{ErCl}_3$  vers les grands angles peut être remarqué en comparaison avec les positions standards indiquées pour la phase de  $\text{ErCl}_3$  (JCPDS 42-0987). Ce décalage peut être attribué à la contraction des paramètres de maille des cristallites de  $\text{ErCl}_3$  incorporées dans la matrice monocristalline de KCl [87]. Cette contraction peut être due à la très faible taille des cristallites de  $\text{ErCl}_3$  et aux contraintes exercées par le réseau cristallin de KCl sur ces cristallites.

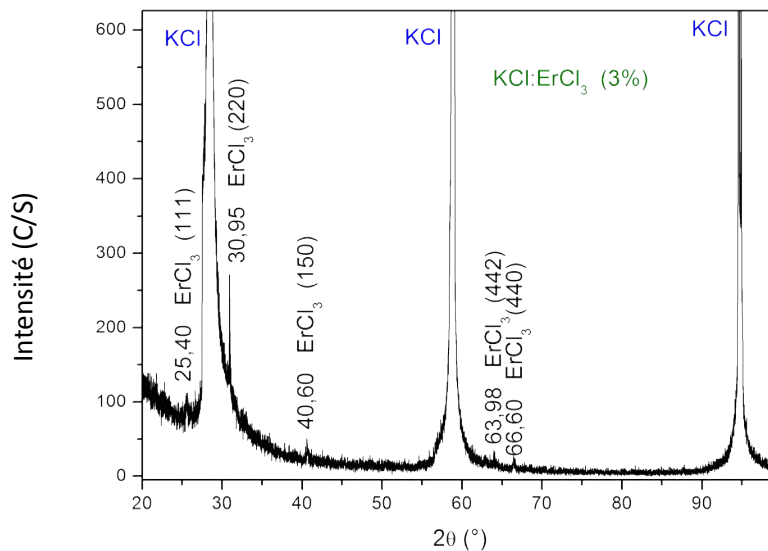


Figure III.4 : Spectre de DRX de la pastille  $\text{KCl}:\text{ErCl}_3$  (3%)  
(Rayons X incidents sur le plan (100) de KCl)

42-0987 Wavelength= 1.5405 i

**ErCl3**

**Erbium Chloride**

$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l
14.780	100	0	0	1	40.455	10	3	1	$\bar{1}$
14.981	50	0	2	0	40.754	20	1	5	0
15.783	80	1	1	0	40.754	20	2	4	$\bar{1}$
17.988	50	1	1	$\bar{1}$	41.702	20	2	4	0
21.145	50	0	2	1	41.702	20	1	5	$\bar{1}$
24.925	20	1	1	1	43.076	10	0	4	2
26.627	80	1	3	0	43.175	10	1	1	3
26.627	80	2	0	$\bar{1}$	43.251	20	3	1	0
28.003	10	2	0	0	43.251	20	3	1	2
28.003	10	1	3	$\bar{1}$	44.200	50	1	3	2
29.105	10	1	1	2	44.200	50	2	0	3
30.280	10	0	4	0	45.396	20	1	5	1
30.706	10	2	2	$\bar{1}$	45.396	20	2	4	2
31.931	10	2	2	0	45.498	10	0	0	3
33.006	100	1	3	1	46.146	50	0	6	0
33.006	100	2	0	2	46.146	50	3	3	$\bar{1}$
33.581	10	0	2	2	46.945	10	2	2	3
33.882	20	0	4	1	48.017	10	2	4	1
36.356	50	2	0	1	48.017	10	1	5	2
36.356	50	1	3	2	48.193	10	0	2	3
36.431	10	2	2	2	48.601	50	2	0	2
38.255	10	1	1	2	48.601	50	1	3	3
39.529	20	2	2	1	48.718	50	3	3	0

Rad.: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp: Guinier  
 Cut off: Int.: Estimation I/ICor.:  
 Ref: Meyer, G., Inst. f. Anorganische Chemie, Univ. Hannover, Germany, ICDD Grant-in-Aid. (1990)

Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)  
 a: 6.8116(5) b: 11.7986(8) c: 6.3932(5) A: 0.5773 C: 0.5419  
 $\alpha$ :  $\beta$ : 110.778(6)  $\gamma$ : Z: 4 mp:  
 Ref: Ibid.

Dx: 3.783 Dm: SS/FOM: F<sub>30</sub> = 57(.0128 . 41)

Al Cl3 type. Quartz used as an external stand. PSC: mC16. To replace 24-398. Mwt: 273.62. Volume[CD]: 480.39.

$2\theta$	Int	h	k	l	$2\theta$	Int	h	k	l
48.718	50	0	6	1	69.244	10	4	0	$\bar{4}$
51.063	10	3	1	1	69.964	10	1	1	4
51.063	10	3	1	3					
51.136	10	2	2	2					
53.355	10	1	1	3					
54.052	20	4	0	$\bar{1}$					
54.052	20	2	6	$\bar{1}$					
54.529	10	1	5	2					
54.529	10	2	4	3					
54.826	10	2	6	0					
54.826	10	4	0	2					
55.623	10	0	4	3					
55.925	10	3	3	1					
55.925	10	3	3	3					
56.174	10	3	5	$\bar{1}$					
56.422	20	1	7	0					
56.422	20	4	2	$\bar{1}$					
57.195	20	1	7	$\bar{1}$					
57.195	20	4	2	2					
57.891	50	4	0	0					
57.891	50	2	6	2					
58.316	10	2	4	2					
58.316	10	1	5	3					
58.442	10	3	5	2					
58.716	10	1	1	4					
60.108	20	2	6	1					
60.108	20	4	0	3					
60.385	10	2	2	4					
62.029	20	0	0	4					
62.325	10	1	7	2					
62.423	10	3	1	2					
62.946	10	0	8	0					
63.170	20	2	0	3					
63.170	20	1	3	4					
63.918	10	4	4	2					
64.244	10	0	2	4					
65.064	10	0	8	1					
65.787	20	4	0	1					
65.787	20	2	6	3					
66.683	10	4	4	0					
66.759	20	3	3	2					
66.759	20	0	6	3					
66.807	10	3	3	4					
66.905	10	2	4	4					
67.901	10	1	7	2					
69.197	20	2	6	2					



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 1.30

Figure III.5 : Fiche JCPDS N°42-0987 de ErCl<sub>3</sub> de structure monoclinique



III.2.4. Spectre de diffraction X d'une pastille de KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (5%)

Dans la Figure III.6 est représenté le spectre de diffraction des rayons X sur une pastille de KCl dopée par l'élément Er avec un pourcentage de 5% et dont les faces exposées aux rayons X sont parallèles au plan cristallin (100) (plan de la croissance). Sur le spectre on distingue toujours les 3 pics intenses situés à  $2\theta=28.53^\circ$ ,  $2\theta=58.95^\circ$  et  $2\theta=94.62^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans harmoniques (200), (400) et (600) du KCl. On remarque que leurs positions sont aussi légèrement décalées par rapport à celles rapportées dans la fiche JCPDS N° 41-1476 relative à KCl (Figure III.2). Aussi les positions de ces 3 pics changent légèrement ( $\Delta 2\theta=0.1^\circ$  à  $0.3^\circ$ ) d'une pastille à l'autre car la concentration des contraintes dans les échantillons varie lorsque le pourcentage du dopage change (1%, 3% et 5%).

On remarque aussi que les pics situés à  $2\theta=40.63^\circ$ ,  $2\theta=48.21^\circ$ ,  $2\theta=50.70^\circ$ ,  $2\theta=64.35^\circ$ ,  $2\theta=66.45^\circ$  et  $2\theta=70.45^\circ$  sont de très faible intensité et ils correspondent respectivement aux plans (150), (023), (311), (024), (440) et (114) de ErCl<sub>3</sub>, comme l'indiquent les données de la fiche JCPDS 42-0987 relative à ErCl<sub>3</sub> (Figure III.4). Cependant, un léger décalage dans les positions angulaires de ces pics est observé. Ce décalage peut être attribué à la faible taille des cristallites de ErCl<sub>3</sub> qui peut induire une contraction des paramètres de maille et aux contraintes présentes dans l'échantillon [87].

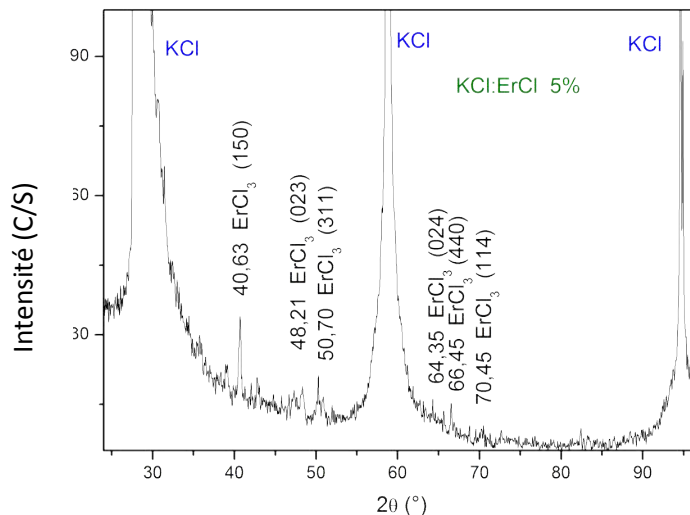


Figure III.6 : Spectre de DRX de la pastille de KCl:ErCl<sub>3</sub> (5%)  
(Rayons X incidents sur le plan (100) de KCl)

**Remarques :**

Les plans correspondant aux pics de diffraction relatifs au matériau de dopage  $\text{ErCl}_3$  ne sont pas des plans harmoniques et donc on peut déduire que les cristallites de  $\text{ErCl}_3$  sont orientées de manière aléatoire dans la matrice cristalline KCl.

Les pics de diffraction relatifs au composé  $\text{ErCl}_3$  pour le cas de la matrice de KCl dopée par  $\text{ErCl}_3$  (1%) ne sont pas visibles probablement à cause de la très faible concentration de  $\text{ErCl}_3$  qui a conduit à une incorporation des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice de KCl en position interstitielle ou en substitution aux ions  $\text{K}^+$ .

L'apparition des agrégats de  $\text{ErCl}_3$  fait suite à une saturation du réseau de KCl qui a conduit à la formation et la croissance de cristallites de  $\text{ErCl}_3$ .

Pour avoir un effet significatif du dopage nous avons adopté des concentrations de 3% pour le cas du dopage par  $\text{CeCl}_3$ .

**III.2.5. Spectre de diffraction X d'une pastille de KCl dopée  $\text{CeCl}_3$  3%**

La Figure III.7 représente le spectre de diffraction des rayons X sur une pastille de KCl dopée par l'élément terre rare Ce avec un pourcentage de 3% et dont la face exposée aux rayons X est parallèle au plan cristallin (100) (plan de la croissance). Sur le spectre on distingue toujours les 3 pics relatifs à la matrice cristalline KCl. On observe aussi 14 pics de faible intensité situés à :  $2\theta=29.45^\circ$ ,  $2\theta=30.84^\circ$ ,  $2\theta=33.65^\circ$ ,  $2\theta=36.02^\circ$ ,  $2\theta=41.25^\circ$ ,  $2\theta=43.00^\circ$ ,  $2\theta=44.93^\circ$ ,  $2\theta=48.54^\circ$ ,  $2\theta=57.09^\circ$ ,  $2\theta=51.03^\circ$ ,  $2\theta=61.09^\circ$ ,  $2\theta=63.48^\circ$ ,  $2\theta=67.55^\circ$ ,  $2\theta=70.45^\circ$  et  $2\theta=74.79^\circ$ . Ils correspondent respectivement aux plans (200), (111), (201), (210), (211), (102), (220), (212), (310), (302), (320), (312), (113) et (500) de  $\text{CeCl}_3$  avec une structure hexagonale et une symétrie du groupe d'espace P63/m et des paramètres de maille  $a=b=7.454 \text{ \AA}$  et  $c=4.312 \text{ \AA}$  (Voir la fiche JCPDS 12-0791 Figure III.8). Cependant, un léger décalage des positions angulaires des pics de  $\text{CeCl}_3$  peut être remarqué en comparaison avec les positions standards indiquées pour la phase  $\text{CeCl}_3$  (JCPDS 12-0791). Aussi ce décalage peut être attribué à la contraction des paramètres de maille de  $\text{CeCl}_3$  dans la matrice KCl [87]. L'apparition de ces pics permet de déduire la présence des cristallites de  $\text{CeCl}_3$  dans la matrice KCl et sont orientées aléatoirement.

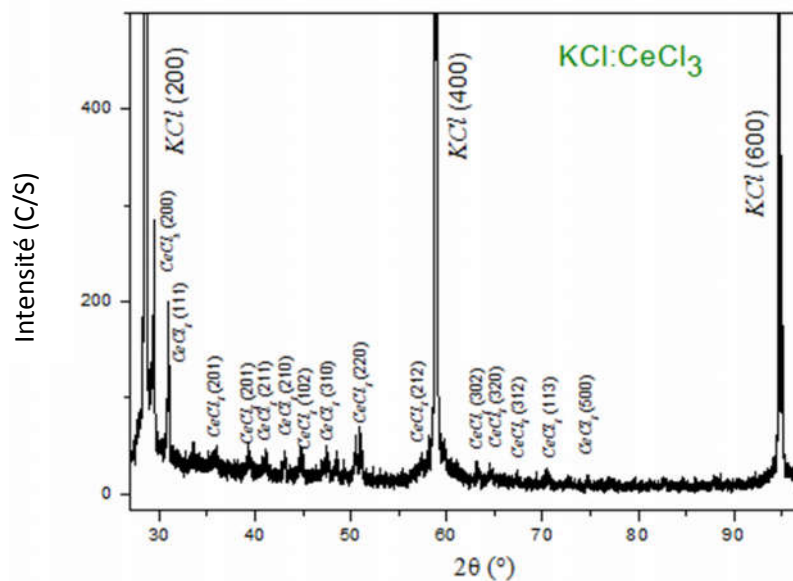


Figure III.7 : Spectre de DRX de la pastille de KCl:CeCl<sub>3</sub> (3%)

12-0791		Wavelength= 1.54056		i		
CeCl <sub>3</sub>		2θ	Int	h	k	l
Cerium Chloride		13.675	85	1	0	0
		23.842	50	1	1	0
		24.780	80	1	0	1
		27.602	20	2	0	0
		31.657	50	1	1	1
		34.659	100	2	0	1
		36.836	16	2	1	0
		41.927	45	3	0	0
		42.506	70	2	1	1
		44.186	16	1	0	2
		48.817	20	2	2	0
		50.915	12	2	0	2
		55.512	12	3	1	1
		56.973	14	2	1	2
		60.764	18	3	0	2
		62.632	18	3	2	0
		66.333	25	4	1	0
		66.708	25	3	2	1
		67.994	6	3	1	2
		71.866	10	2	0	3
		73.176	6	4	0	2
		73.248	<2	5	0	0
		76.939	12	2	1	3
		81.587	10	4	1	2
		86.982	8	5	1	1
		96.645	12	3	2	3
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Ni Beta d-sp:						
Cut off: Int.: Diffract. I/lorc.:						
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 1, 8 (1962)						
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 <sub>3</sub> /m (176)						
a: 7.454	b:	c: 4.312	A:	C: 0.5785		
α:	β:	γ:	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 3.945	Dm:	SS/FOM: F <sub>26</sub> = 17(0.026, 59)				
Color: Colorless						
Pattern taken at 25 C. Sample received as hydrate from Lindsay Chemical Company, West Chicago, IL, USA. CAS #: 7790-86-5. Dried in hydrogen chloride atmosphere at 30 mm total pressure and 450 C for 1.5 hours then transferred in a dry box to a dry atmosphere sample holder used to prepare patterns. Their analysis showed <0.1% La, Pr, Nd, Cl <sub>3</sub> U type. PSC: hP8. Mwt: 246.48. Volume[CD]: 207.49.						

Figure III.8 : Fiche JCPDS 12-0791 de CeCl<sub>3</sub> de structure monoclinique

### III.2.6. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KBr pure

La Figure III.9 représente le spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline de KBr pure. Sur le spectre on remarque trois pics à :  $2\theta=27.12^\circ$ ,  $2\theta=55.7^\circ$  et  $2\theta=88.86^\circ$ . En se référant à la fiche JCPDS 36-1471 (Figure III.10), ces pics correspondent respectivement aux plans harmoniques (200), (400) et (600) du KBr de structure cubique avec la symétrie d'un groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Ces pics confirment la structure monocristalline de la pastille KBr et qu'elle est clivée suivant le plan (100).

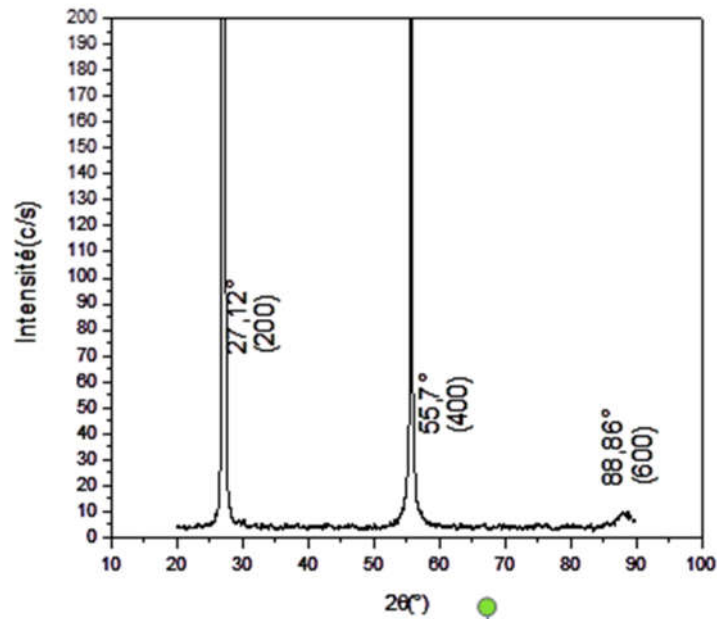


Figure III.9 : Spectre de diffraction X d'une pastille de KBr pure

36-1471		Wavelength= 1.5405981				
<b>KBr</b>		2 $\theta$	Int	h	k	l
<b>Potassium Bromide</b>		23.331	13	1	1	1
		26.984	100	2	0	0
		38.528	60	2	2	0
		45.523	8	3	1	1
		47.683	21	2	2	2
		55.664	10	4	0	0
		61.137	2	3	3	1
		62.923	20	4	2	0
		69.737	12	4	2	2
		74.638	2	5	1	1
		82.623	2	4	4	0
		87.339	1	5	3	1
		88.908	5	6	0	0
		95.147	4	6	2	0
		99.874	<1	5	3	3
		101.431	3	6	2	2
		107.902	1	4	4	4
		112.903	1	7	1	1
		114.597	2	6	4	0
		121.698	3	6	4	2
		127.380	<1	7	3	1
		138.036	<1	8	0	0
		148.467	2	8	2	0
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.						
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.:						
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 95 (1986)						
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)						
a: 6.6005(2)	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 2.749	Dm:	SS/FOM: F <sub>23</sub> = 88(.0108 , 24)				
Color: Colorless						
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25 C. The sample was obtained from Harshaw Chemical Co., Solon, OH, USA. CAS #: 7758-02-3. See 4-351, Swanson, Tatge (3). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.02$ . There is a high pressure form at about 22 kbar. [Weir, Piermarini (2)]. The structure was determined by Ott (1). Tungsten used as an internal stand. PSC: cF8. Mwt: 119.00. Volume[CD]: 287.56.						



Figure III.10 : Fiche JCPDS 36-1471 de KBr de structure cubique

### III.2.7. Spectre de diffraction X d'une pastille de KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%)

La Figure III.11 représente le spectre de diffraction des rayons X sur une pastille de KBr dopée par l'oxyde de terre rare Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont les faces exposées aux rayons X sont orientées parallèlement au plan cristallin (100) de KBr (plans de la croissance). Sur le spectre on distingue 3 pics intenses à  $2\theta=27.37^\circ$ ,  $2\theta=56.05^\circ$  et  $2\theta=89.22^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans harmoniques (200), (400) et (600) du KBr de structure cubique avec un paramètre de maille  $a = 6.66 \text{ \AA}$  et une symétrie du groupe d'espace Fm3m et ce en comparant nos résultats avec les données de la Fiche JCPDS 36-1471. Ce résultat signifie que la croissance a bien été réalisée suivant l'axe cristallographique [100] de KBr et que les faces de la pastille utilisée pour la diffraction X sont bien parallèles au plan (100). En plus des 3

pics relatifs à la matrice KBr, on distingue 7 autres pics avec des intensités moins importantes et situés à  $2\theta=34.41^\circ$ ,  $2\theta=38.62^\circ$ ,  $2\theta=54.60^\circ$ ,  $2\theta=63.57^\circ$ ,  $2\theta=71.42^\circ$ ,  $2\theta=85.92^\circ$  et  $2\theta=87.92^\circ$  qui correspondent respectivement aux plans (400), (420), (611), (543), (651), (842) et (664) de la structure cubique de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  avec une symétrie du groupe d'espace  $la_3$  et un paramètre de maille  $a=10.39 \text{ \AA}$  d'après les données de la fiche JCPDS 43-1021 (voir Figure III.12). Cependant, un léger décalage des positions angulaires des pics de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  peut être remarqué. Ce décalage peut être attribué à la

contraction de la maille de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  due à la taille des cristallites de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  dans la matrice KBr [87]. La présence de ces pics confirme la présence des cristallites de  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  dans la matrice cristalline de KBr.

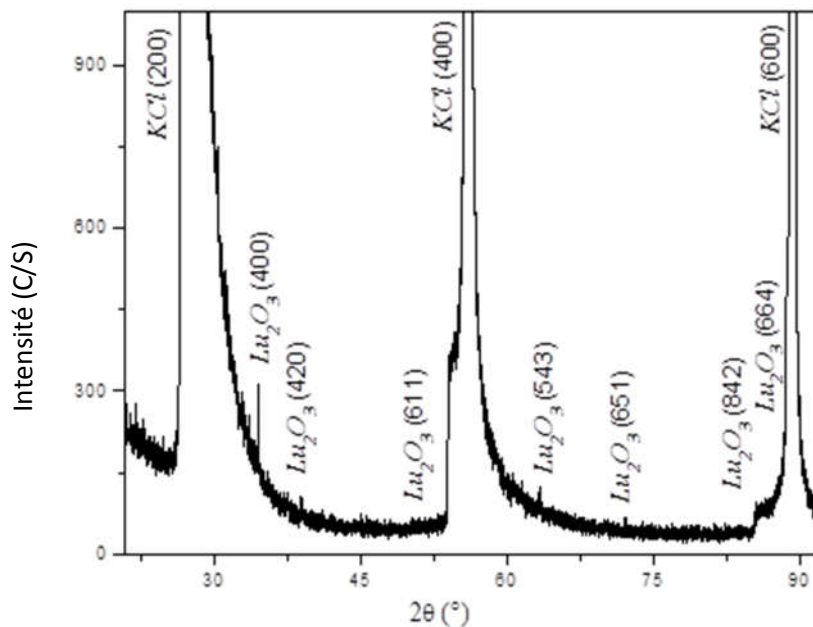


Figure III.11 : Spectre de DRX de la pastille de KBr:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%)

43-1021					Wavelength= 1.54056					C						
Lu2O3					2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l		
Lutetium Oxide																
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: Mono d-sp: Calculated																
Cut off: 15.0 Int.: Calculated l/lcor.: 14.63																
Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)																
Sys.: Cubic S.G.: Ia3 (206)																
a: 10.39 b: c: A: C:																
α: β: γ: Z: 16 mp:																
Ref: Ibid.																
Dx: 9.426 Dm: SS/FOM: F30 = 478(.0020 , 31)																
Peak height intensity. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from 12-728. Atomic positions extrapolated from Saiki, A. et al., J. Ceram. Assoc. Jpn., 93 649-654 (1985): Lu(1) in 8b, Lu(2) in 24d with x=-.03255, 0 in 48e with x=.391, y=.1524, z=.38175. Isotropic thermal parameters from same source: Lu(1), B=.25; Lu(2), B=.21; O, B=.50. Mn2 O3 type. PSC: c180. Mwt: 397.93. Volume[CD]: 1121.62.					17.054	<1	2	0	0	83.077	5	8	4	0		
	20.924	5	2	1	1	84.339	<1	8	3	3						
	29.766	100	2	2	2	85.609	1	8	4	2						
	32.208	1	1	2	3	86.866	1	6	5	5						
	34.494	34	4	0	0	88.126	<1	6	6	4						
	36.665	3	4	1	1	89.389	1	1	5	8						
	38.730	1	4	2	0	91.913	1	7	6	3						
	40.700	2	3	3	2	93.172	2	8	4	4						
	42.590	<1	4	2	2	94.437	1	8	5	3						
	44.415	4	1	3	4	95.696	1	8	6	0						
	47.917	1	5	2	1	96.959	<1	10	1	1						
	49.591	34	4	4	0	98.237	2	2	6	8						
	51.225	1	4	3	3	99.505	<1	3	4	9						
	52.823	<1	6	0	0	100.786	3	10	2	2						
	54.388	2	6	1	1	102.081	1	7	6	5						
	55.924	1	0	2	6	104.666	1	8	5	5						
	57.431	2	1	4	5	105.968	2	0	4	10						
	58.912	14	6	2	2	107.281	1	9	6	1						
	60.374	3	1	3	6	108.604	1	10	4	2						
	61.811	6	4	4	4	109.937	1	8	7	3						
	63.231	1	5	4	3	112.650	1	10	5	1						
	64.636	1	0	4	6	114.010	1	8	8	0						
	66.021	1	6	3	3	116.815	1	10	4	4						
	67.393	1	6	4	2	118.220	1	10	5	3						
	71.432	1	6	5	1	119.676	1	8	6	6						
	72.750	4	8	0	0											
	74.069	2	8	1	1											
	75.372	2	8	2	0											
	76.675	1	6	5	3											
	77.961	1	8	2	2											
	79.249	2	8	3	1											
	80.529	3	6	6	2											
	81.806	<1	7	5	2											



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 1.30

Figure III.12 : Fiche JCPDS 43-1021 de Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de structure cubique

### III.2.8. Détermination de la taille des cristallites de ErCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub> et Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'incorporation des cristallites des composés de dopage a été constatée par la présence de pics, sur les spectres de diffraction, qui sont propres à ErCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub> et Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La caractérisation par la diffraction des rayons X permet de déterminer la taille des cristallites du matériau analysé en utilisant la relation de Debye Scherrer.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où D est le diamètre de la cristallite, λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et θ est l'angle de diffraction. Les valeurs des tailles des cristallites sont regroupées dans le tableau III.1.

composé	Plan de diffraction	Largeur à mi-hauteur(°)	Diamètre des cristallites (nm)
ErCl <sub>3</sub> dans KCl	(111)	0.21	38.8
	(220)	0.033	249.8
	(150)	0.271	31.27
	(442)	0.055	170.3
	(440)	0.29	32.78
	(023)	0.485	17.95
	(311)	0.317	27.74
	(024)	0.085	110.46
	(114)	1.162	83.72
CeCl <sub>3</sub> dans KCl	(200)	0.145	56.67
	(111)	0.164	50.26
	(201)	0.151	55.31
	(201)	0.402	20.99
	(211)	0.199	42.62
	(210)	0.376	22.72
	(102)	0.195	44.05
	(310)	0.55	15.77
	(220)	0.274	32.09
	(212)	0.023	393.79
	(302)	0.356	26.26
	(320)	0.326	28.83
	(310)	0.305	31.30
	(113)	0.504	19.30
(500)	0.185	53.97	
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans KBr	(400)	0.03	277.36
	(420)	0.12	70.20
	(611)	0.34	26.30
	(543)	0.128	72.92
	(651)	0.045	217.5
	(842)	2.65	4.09
	(664)	2.7	4.08

Tableau III.1 : Tailles moyennes des cristallites de dopage de ErCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub> et Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

On peut constater à partir des résultats du tableau III.1 que les tailles des cristallites de dopage sont d'ordre nanométrique. La taille nanométrique induit souvent une contraction des paramètres du réseau cristallin d'où les le faible décalage dans les positions des pics de diffraction. La présence des cristallites de dopage peut être due à une fusion partielle ou bien à une nouvelle germination et croissance lors de l'opération de l'élaboration des monocristaux de KCl et KBr.



### III.3. CARACTERISATION PAR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

#### III.3.1. Spectre FT-IR de la pastille KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%)

La Figure III.13.a représente le spectre FT-IR (configuration ATR) de la pastille KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%) en masse. Le spectre montre des bandes dues aux vibrations des liaisons chimiques des molécules présentes dans la pastille. Il y a une faible bande d'absorption au voisinage de 3400 cm<sup>-1</sup> qui est due à la présence de molécules d'eau H<sub>2</sub>O contenues dans nos produits car les halogénures alcalins sont hydrophile (absorbe facilement l'eau) aussi l'eau peut provenir du milieu environnant lors de la croissance ou de la caractérisation. On peut aussi clairement remarquer deux bandes à 2830 cm<sup>-1</sup> et 2921 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées au groupe OH. Dans la Figure III.13.b nous remarquons une bande autour de 620 cm<sup>-1</sup> qui peut être attribuée au mode de vibration de la liaison Er-O [88]. La bande à 2350 cm<sup>-1</sup> représente le mode de vibration de la molécule CO<sub>2</sub> qui probablement provient du milieu environnant. Ce résultat confirme l'incorporation de Er dans la matrice KCl et que la croissance sous une atmosphère contrôlée est importante pour éviter toute contamination par des éléments non désirés.

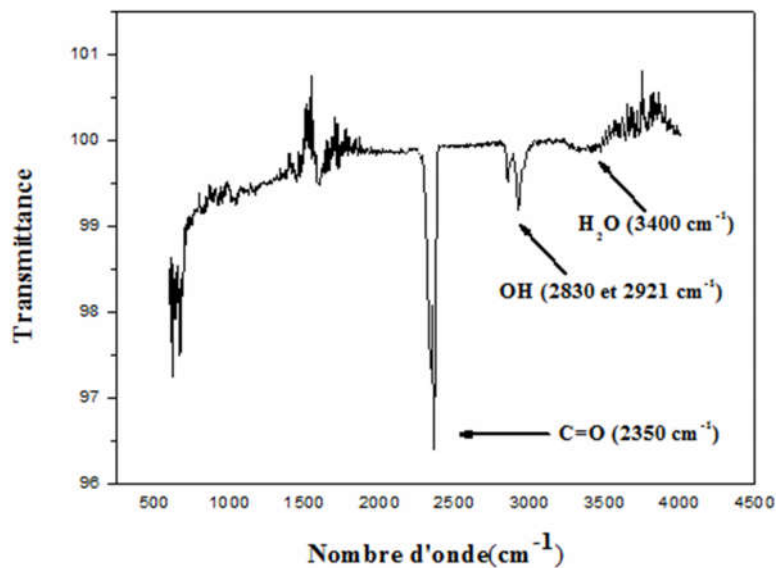


Figure III.13.a : Spectre FT-IR de la pastille KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%)

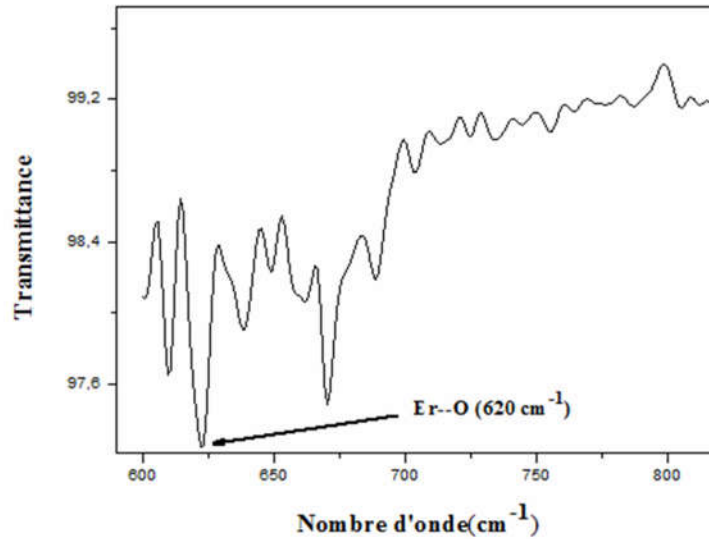


Figure III.13.b : Spectre FT-IR de la pastille KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%)  
Dans la gamme 600-800 cm<sup>-1</sup>

### III.3.2. Spectre FI-IR de la pastille KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%)

La Figure III.14.a représente le spectre FT-IR de la pastille KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%) en masse. En plus des observations déjà faites pour le spectre FT-IR de KCl:ErCl<sub>3</sub> (1%), il y a l'apparition d'autres bandes à 1027 et 1105, Ces bandes peuvent être attribuées aux modes de vibration des liaisons Er-O-Er et Er-OH [89-91]. Probablement ces bandes n'ont pas été observées sur le spectre de KCl:ErCl<sub>3</sub> (1%) à cause de la faible concentration du dopage. Sur la Figure III.14.b on constate que la bande, à 620 cm<sup>-1</sup>, correspondant à la liaison Er-O est toujours présente.

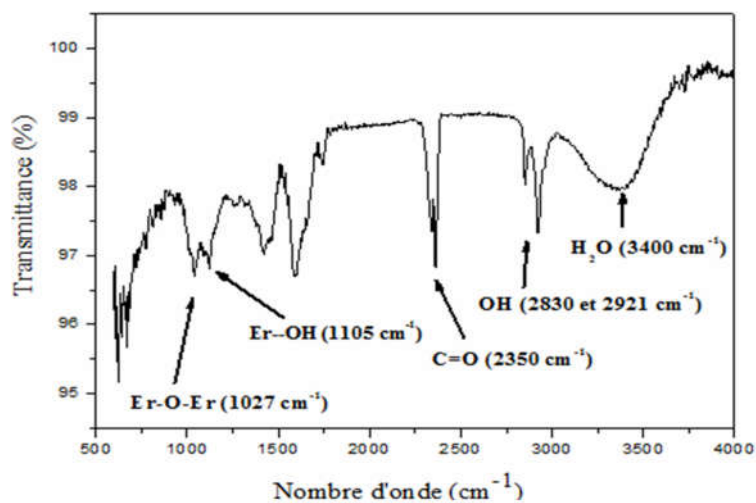


Figure III.14.a : Spectre FT-IR de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%)

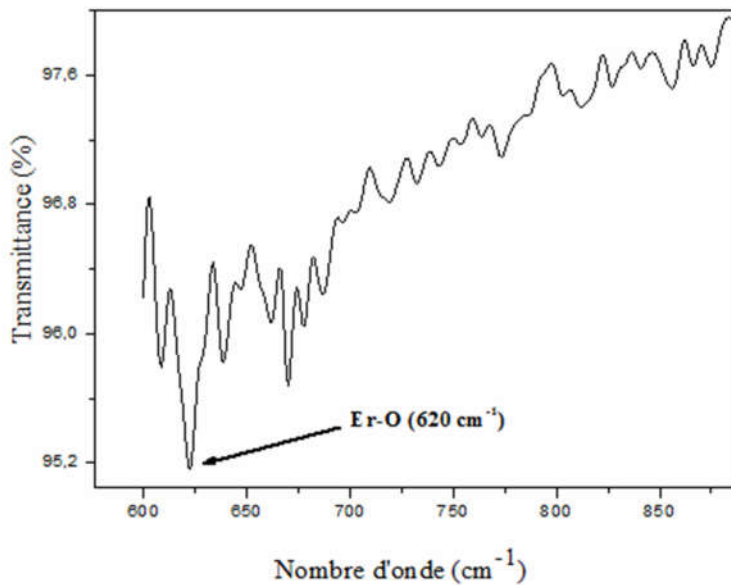


Figure III.14.b : Spectre FT-IR de la matrice KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (3%) dans la gamme  $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$

### III.3.3. Spectre FT-IR de la pastille KCl dopée $\text{ErCl}_3$ (5%)

La Figure III.15.a représente le spectre FT-IR de la pastille KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (5%) en masse. Les observations faites pour le spectre FT-IR de KCl:Er (3%) sont aussi valables pour le spectre de la pastille KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (5%) Le pic correspondant à la molécule  $\text{CO}_2$  est devenu moins intense, cela est peut être due à la concentration de l'élément terre rare qui influe sur la double liaison  $\text{C}=\text{O}$ . Sur la Figure III.15.b on constate que le pic, à  $618\text{ cm}^{-1}$ , correspond à la liaison  $\text{Er-O}$  est toujours présent mais avec un très faible décalage.

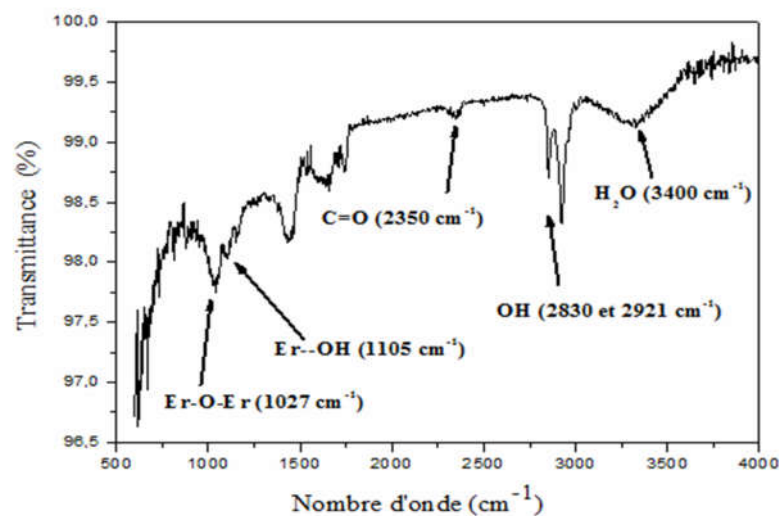


Figure III.15.a : Spectre FT-IR de la matrice KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (5%)

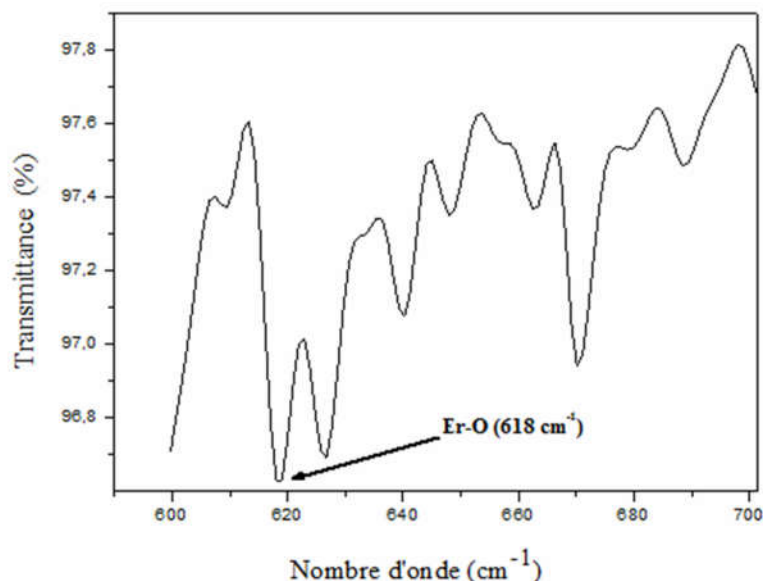


Figure III.15.b : Spectre FT-IR de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (5%) dans la gamme 600-800 cm<sup>-1</sup>

### III.3.4. Spectre FT-IR de la pastille KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%)

La (Figure III.16.a) représente le spectre FT-IR de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (5%) en masse. Le spectre montre des bandes dues aux vibrations des liaisons chimiques des molécules se trouvant dans la pastille. Il y a une faible bande au voisinage de 3400 cm<sup>-1</sup> qui est due à la présence de l'eau (H<sub>2</sub>O) qui provient des constituants de nos produits de départ (ErCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O) ou aussi de l'environnement dans lequel a eu lieu la croissance et la caractérisation des échantillons. On peut aussi clairement remarquer deux bandes à 2830 et 2921 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées au groupe OH. Dans la Figure III.16.b nous remarquons une bande autour de 670 cm<sup>-1</sup> qui peut être attribuée au mode de vibration de la liaison Ce-O [88], on remarque les pics correspondant aux liaisons de Er et Ce sont proches mais différents (620 cm<sup>-1</sup> pour l'erbium et 670 cm<sup>-1</sup> pour le cérium) ; ce décalage est peut être due à la différence de masse entre ces deux éléments. La bande à 2350 cm<sup>-1</sup> représente le mode de vibration de CO<sub>2</sub> ; ce dernier est probablement présent dans le milieu environnant. D'autres bandes sont aussi remarquées à 1027 et 1123 cm<sup>-1</sup>, ces dernières sont attribuées aux vibrations des liaisons Ce-OH et Ce-O-Ce [89-91]. Ces résultats montrent que le Cérium est incorporé dans la matrice KCl et que la croissance sous une atmosphère contrôlée est importante pour éviter toute contamination par des éléments non désirés comme le carbone.

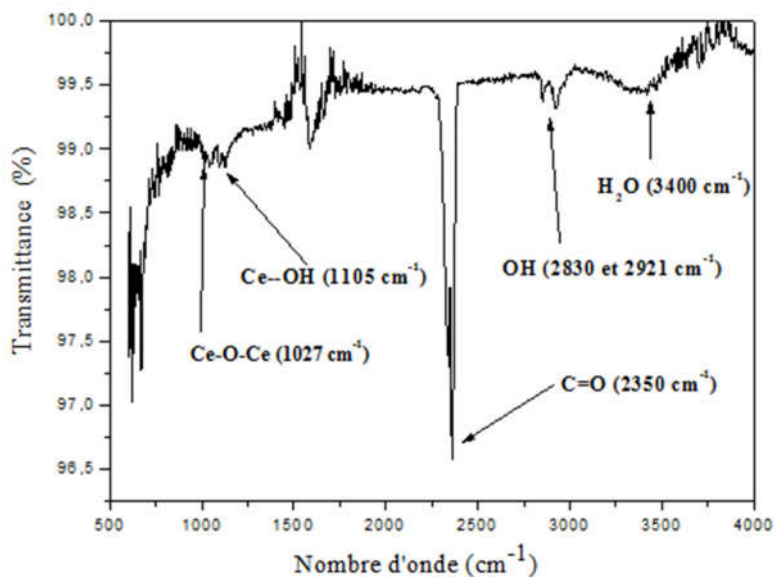


Figure III.16.a : Spectre FT-IR de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%)

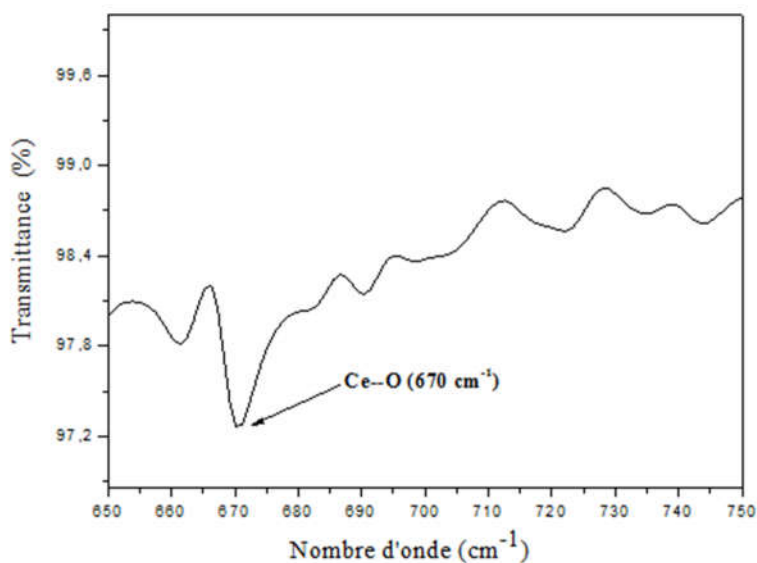


Figure III.16.b : Spectre FT-IR de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%)

### III.3.5. Spectre FT-IR de la pastille KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%)

La Figure III.17.a représente le spectre FT-IR de la matrice KBr dopée par l'oxyde de terre rare Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le spectre montre des bandes dues aux vibrations des liaisons chimiques des molécules se trouvant dans la pastille. On observe une faible bande au voisinage de 3400 cm<sup>-1</sup> qui est due à la présence de l'eau (H<sub>2</sub>O) qui provient de l'environnement dans lequel a eu lieu la croissance et la caractérisation des échantillons. On peut aussi clairement remarquer deux bandes à 2830 et 2921 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées au groupe OH. Il y a aussi la bande autour de 620 cm<sup>-1</sup> qui peut être attribuée au mode de vibration de la liaison Lu-O [88]. La

bande à  $2350\text{ cm}^{-1}$  représente le mode de vibration de  $\text{CO}_2$ . D'autres bandes sont visibles à  $1027$  et  $1105\text{ cm}^{-1}$ , ces dernières sont attribuées aux vibrations des liaisons Lu-OH et Lu-O-Lu [89-91]. Ces résultats montrent que le Lutétium est incorporé dans la matrice KBr et que la croissance sous une atmosphère contrôlée est importante pour éviter toute contamination par des éléments non désirés tels que le carbone.

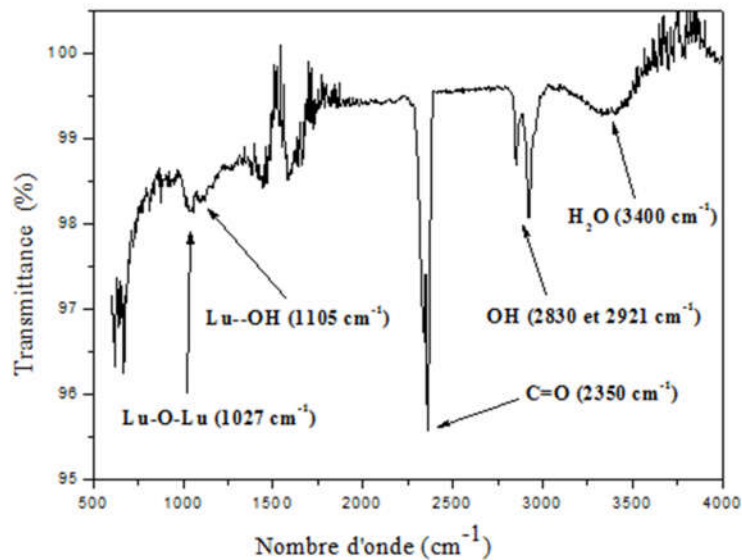


Figure III.17.a : Spectre FT-IR de la matrice KBr dopée  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (3%)

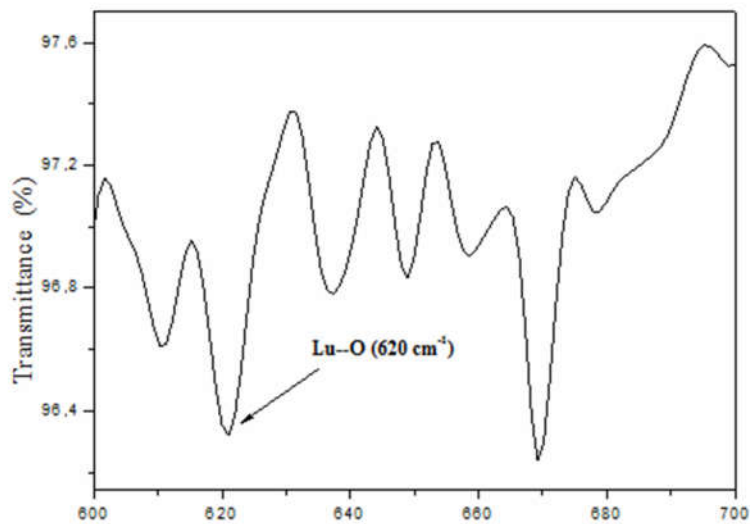


Figure III.17.b : Spectre FT-IR de la matrice KBr dopée  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (3%)

### III.4. CARACTERISATION PAR LA SPECTROSCOPIE RAMAN

#### III.4.1. Spectre Raman de la matrice KCl dopée $\text{ErCl}_3$ (3%)

##### III.4.1.1. Spectre Raman de la matrice KCl dopée $\text{ErCl}_3$ (3%) et $\lambda_{exc}=532 \text{ nm}$

La Figure III.18 représente le spectre Raman de la matrice KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (3%) en masse. Le spectre est enregistré sous une excitation par un laser de longueur d'onde  $\lambda=532 \text{ nm}$ . Sur ce spectre nous remarquons des pics situés 478, 500, 503, 520, 542, 551, 714, 733, 753, 781  $\text{cm}^{-1}$  et une large bande à 621  $\text{cm}^{-1}$ . En comparant nos résultats et les résultats de la littérature [92]. On peut conclure que ces pics sont dus aux modes de vibration des liaisons de l'Erbium avec son entourage (Er-O, Er-Cl). Par conséquent, l'Erbium est bien intégré dans la matrice KCl.

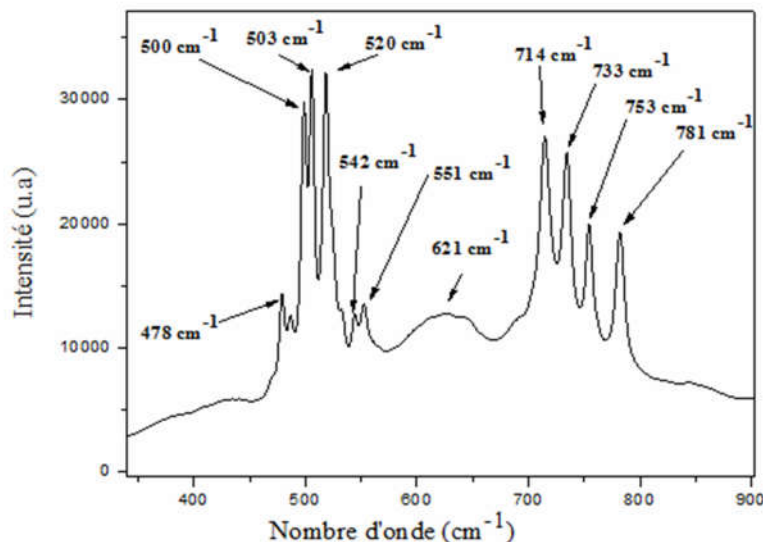


Figure III.18: Spectre Raman de la matrice KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (3%)  
( $\lambda_{excitation}=532 \text{ nm}$ )

##### III.4.1.2. Spectre Raman de la matrice KCl dopée $\text{ErCl}_3$ (3%) et $\lambda_{exc}=785 \text{ nm}$

La Figure III.19 représente le spectre Raman de la matrice KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (3%) en masse et excité par un laser de longueur d'onde  $\lambda=785 \text{ nm}$ . Sur le spectre il y a plusieurs pics, les pics 51, 60, 253, 292, 364 et 422  $\text{cm}^{-1}$  sont des pics correspondant aux différents modes de vibration des liaisons de terres rares [93-95]. Ces résultats confirment l'incorporation de l'élément terre rare Er dans la matrice KCl.

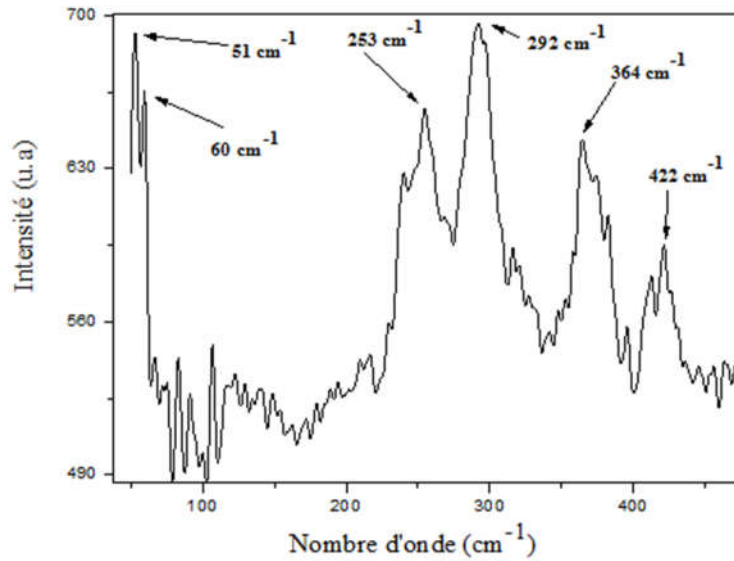


Figure III.19: Spectre Raman de la matrice KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (3%) ( $\lambda_{\text{excitation}}=785 \text{ nm}$ )

### III.4.2. Spectre Raman de la matrice KCl dopée $\text{ErCl}_3$ (5%)

#### III.4.2.1. Spectre Raman de la matrice KCl dopée $\text{ErCl}_3$ (5%) et $\lambda_{\text{exc}}=532 \text{ nm}$

La Figure III.20 représente le spectre Raman de la matrice KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (5%) en masse et excité par un laser de longueur d'onde  $\lambda=532 \text{ nm}$ . On peut observer les mêmes pics que pour la matrice de KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (3%) sauf que les intensités des pics dans ce dernier cas sont plus intenses, donc nous pouvons conclure que la concentration de l'élément terre rare Er peut influencer l'intensité des pics Raman.

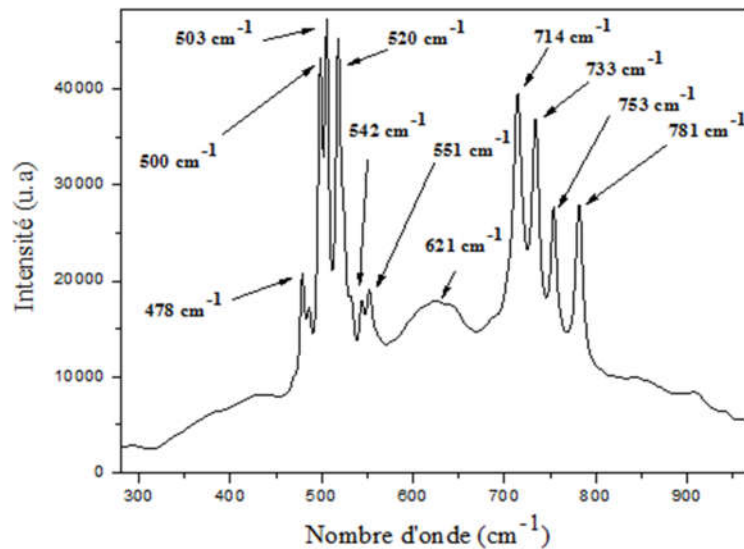


Figure III.20: Spectre Raman de la matrice KCl dopée  $\text{ErCl}_3$  (5%) ( $\lambda_{\text{excitation}}=532 \text{ nm}$ )



**III.4.2.2. Spectre Raman de la matrice KCl dopée  $ErCl_3$  (5%) et  $\lambda_{exc}=785\text{ nm}$**

La Figure III.21 représente le spectre Raman de la matrice KCl dopée  $ErCl_3$  (5%) en masse et excité par un laser de longueur d'onde  $\lambda=785\text{ nm}$ . On peut observer les mêmes pics que pour la matrice de KCl dopée  $ErCl_3$  (3%) sauf que les intensités des pics dans ce dernier cas sont plus intenses, donc nous pouvons conclure que la concentration de l'élément terre rare Er peut influencer l'intensité des pics Raman.

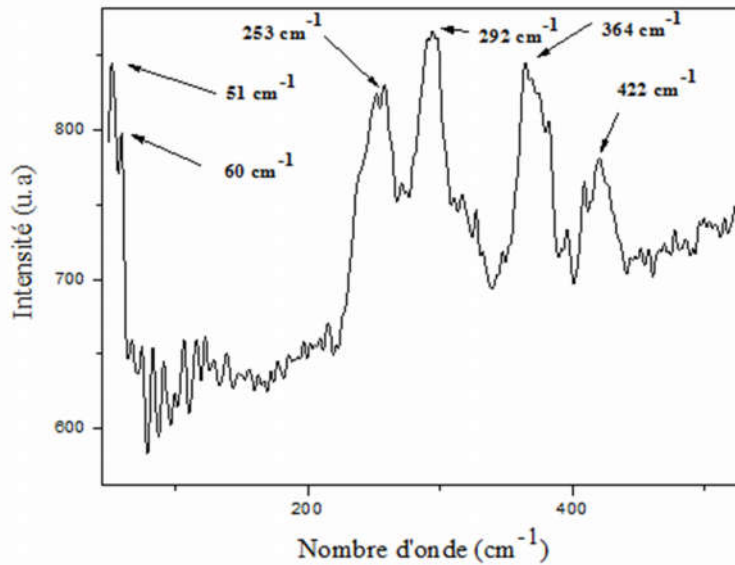


Figure III.21: Spectre Raman de la matrice KCl dopée  $ErCl_3$  (5%) ( $\lambda_{excitation}=785\text{ nm}$ )

**III.4.3. Spectre Raman de la matrice KCl dopée  $CeCl_3$  (3%)**

**III.4.3.1. Spectre Raman de la matrice KCl dopée  $CeCl_3$  (3%) et  $\lambda_{exc}=532\text{ nm}$**

La Figure III.22 représente le spectre Raman de la matrice KCl dopée  $CeCl_3$  (3%) en masse et excitée par un laser de longueur d'onde  $\lambda=532\text{ nm}$ . Les pics localisés à 290, 240, 212, 117, 106 et  $74\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux modes de vibration des liaisons de la terre rare Ce avec son entourage [96]. Ces résultats confirment l'incorporation de l'élément de dopage Ce dans la matrice hôte KCl.

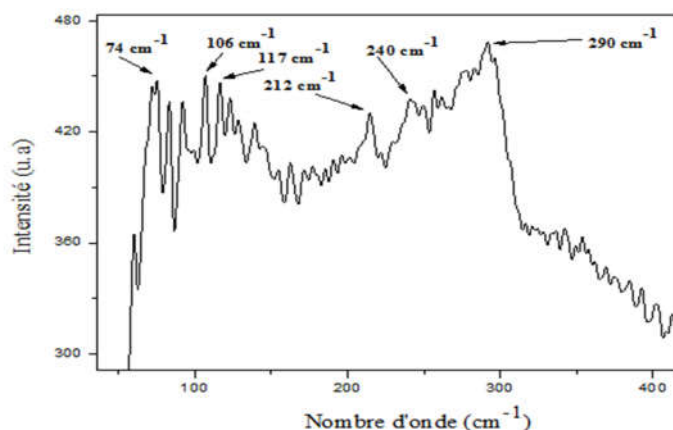


Figure III.22: Spectre Raman de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%)

#### III.4.3.1. Spectre Raman de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%) et $\lambda_{exc}=785\text{ nm}$

La Figure III.23 représente le spectre Raman de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%) en masse et excitée par un laser de longueur d'onde  $\lambda=785\text{ nm}$ . Sur ce spectre les pics qui se trouvent aux positions 83, 107, 123, 292 et 450 cm<sup>-1</sup> sont des pics qui représentent les modes de vibration correspondant à des liaisons chimiques de l'élément terre rare Ce avec son entourage, ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [93-95].

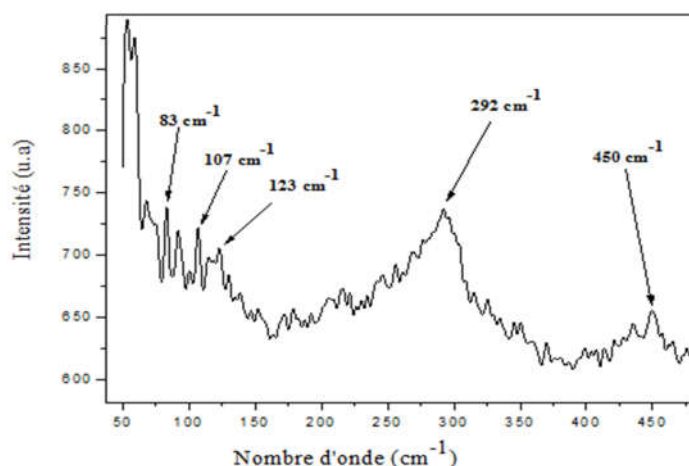


Figure III.23: Spectre Raman de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%) ( $\lambda_{excitation}=785\text{ nm}$ )

#### III.4.4. Spectre Raman de la matrice KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) et $\lambda_{exc}=785\text{ nm}$

La (Figure III.24) représente le spectre Raman de la matrice KBr dopée par l'oxyde de terre rare Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) en masse et excitée par un laser de longueur d'onde  $\lambda=785\text{ nm}$ . Sur le spectre les pics situés aux positions 84, 105, 124, 217, 230, et 450 cm<sup>-1</sup> sont des pics qui représentent les modes de vibration correspondant à des liaisons chimiques de l'élément terre rare Lu avec son entourage, ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature [93-95, 97].

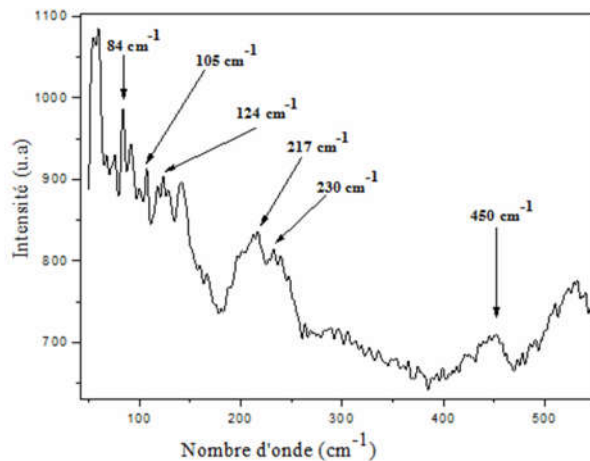


Figure III.24: Spectre Raman de la matrice KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) ( $\lambda_{\text{excitation}}=785 \text{ nm}$ )

### III.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents résultats des caractérisations structurales (DRX, FTIR et Raman) faites sur les échantillons élaborés dans le cadre du présent travail (KCl:Er (1%, 3% et 5%), KCl:Ce 3% et KBr:Lu 3%).

Pour la matrice KCl dopée Er avec un pourcentage de 1% nous avons remarqué que les pics de diffraction correspondant à la structure cristalline de ErCl<sub>3</sub> ne sont pas visibles sur le spectre DRX. Cette absence peut être due à la très faible concentration de ErCl<sub>3</sub> incorporée dans la matrice ou bien à la décomposition de la molécule de ErCl<sub>3</sub>. Par contre pour les autres pourcentages (3% et 5%) les pics sont observables mais avec une faible intensité, ce qui montre que la phase cristalline de ErCl<sub>3</sub> est bien présente dans la matrice. A travers ces résultats nous pouvons conclure que l'augmentation de la quantité du dopage conduit à l'apparition de la phase cristalline de ErCl<sub>3</sub> dans la matrice et que seulement un faible pourcentage des molécules ErCl<sub>3</sub> se dissocie pour laisser les ions Er<sup>+3</sup> occuper les sites vacants des cations K<sup>+</sup> dans la structure de KCl.

La phase cristalline de CeCl<sub>3</sub> est présente dans la matrice KCl car les pics correspondant à cette phase sont visibles dans le spectre DRX. Le même résultat a été obtenu pour la matrice KBr dopée par le lutétium (Lu).

Les analyses faites par la spectroscopie FT-IR sur les échantillons élaborés confirment l'existence de tous les éléments de dopage utilisés dans nos expériences. Ces analyses montrent aussi qu'il y a des impuretés non désirables comme le H<sub>2</sub>O et même le carbone (C), ces impuretés viennent de l'environnement de l'expérience d'élaboration et de caractérisation.

La spectroscopie Raman confirme les résultats de la diffraction X et de la spectroscopie FT-IR concernant l'incorporation des matériaux de dopage  $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  dans les matrices hôtes respectives KCl et KBr.

**Chapitre IV :**  
**CARACTERISATION**  
**OPTIQUE DES**  
**MATERIAUX ELABORES**

### **IV.1. INTRODUCTION**

Dans le but de mettre en évidence les propriétés optiques des matériaux élaborés nous avons procédé à leur caractérisation optique par différentes méthodes telles que la mesure de l'absorption optique dans le domaine UV-Vis-IR ainsi que l'enregistrement des spectres d'émission de la photoluminescence et de la radio-luminescence. Cette caractérisation va nous permettre d'établir les paramètres optiques des matériaux, de définir les phénomènes responsables de l'activité optique, d'étudier et optimiser les facteurs influant sur les propriétés optiques, d'évaluer les qualités optiques des matériaux élaborés et éventuellement de mettre en évidence l'effet du confinement quantique dû à la taille nanométrique des agrégats de dopage.

Les investigations optiques sont divisées en deux domaines, l'absorption et l'émission de rayonnements électromagnétiques par les matériaux étudiés. Dans notre travail nous avons étudié l'absorption dans le domaine UV-VIS-IR allant de 200 nm jusqu'à 1600 nm et l'émission lorsque les échantillons sont excités par une irradiation de longueur d'onde dans le domaine soit de l'ultraviolet soit des rayons X.

Dans ce chapitre nous allons d'abord présenter l'étude des spectres de l'absorption optique, puis on exposera les résultats et les discussions des spectres de la photoluminescence et on terminera par donner les résultats de la radio-luminescence. Les résultats obtenus doivent être en accord avec les théories exposées au premier chapitre concernant les transitions optiques possibles chez les éléments terres rares.

### **IV.2. ABSORPTION OPTIQUE DANS LE DOMAINE ULTRAVIOLET-VISIBLE- INFRAROUGE**

#### **IV.2.1. Spectre d'absorption optique de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%)**

La figure IV.1 représente le spectre d'absorption de la matrice KCl dopée par ErCl<sub>3</sub> avec un pourcentage de 1% dans le domaine UV-VIS-IR. Sur le spectre on remarque que la matrice dopée par L'Erbium présente une importante absorption dans le domaine UV-VIS est une faible absorption dans le domaine IR. Les bandes observées à 302, 460 et 622 nm peuvent être attribuées aux transitions intra couche f-f de l'élément terre rare Er [98-101].

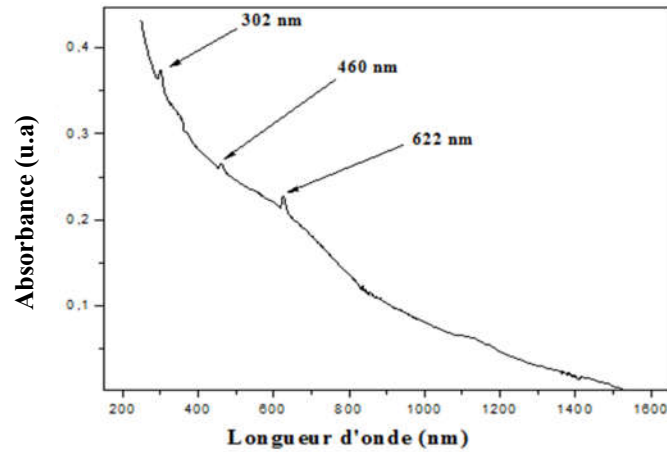


Figure IV.1 : Spectre d'absorption de la matrice KCl dopée par ErCl<sub>3</sub> (1%)

### IV.2.2. Spectre d'absorption optique de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%)

La Figure IV.2 représente le spectre d'absorption de la matrice KCl dopée par ErCl<sub>3</sub> avec un pourcentage de 3% dans le domaine UV-VIS-IR. Le spectre présente la même allure que celui de KCl:ErCl<sub>3</sub> (1%) et donc on peut faire les mêmes conclusions sauf que dans ce dernier cas on remarque que les bandes observées sont devenues moins intenses et que le pic à 302 nm a changé sa position au point 270 nm, Cette diminution peut être due à l'effet de la concentration des éléments terres rares et donc confirme le phénomène de transfert d'énergie entre éléments terres rares (voir chapitre I).

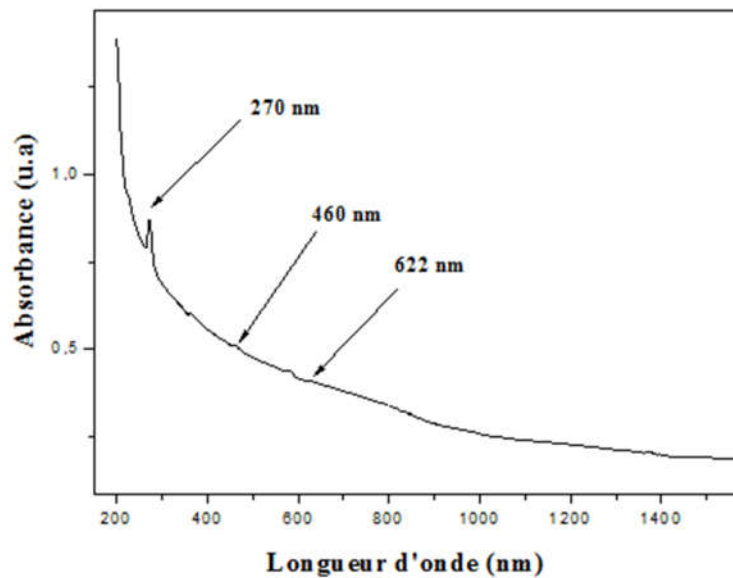


Figure IV.2 : Spectre d'absorption de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%)

### IV.2.3. Spectre d'absorption optique de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (5%)

La Figure IV.3 représente le spectre d'absorption de la matrice KCl, dopée par ErCl<sub>3</sub> avec un pourcentage de 5%, dans le domaine UV-VIS-IR. D'après le spectre on peut dire que l'augmentation de la concentration des éléments Er a diminué l'intensité absorbée par la matrice KCl. Cette diminution est certainement due à l'influence mutuelle des éléments Er. La bande à 270 nm est due à l'absorption de l'élément Er mais avec un léger décalage par rapport à la position dans le cas de dopage (1%). Le décalage peut être dû à la variation du champ cristallin car l'augmentation de la concentration des éléments de dopage provoque un désordre et même une dégradation du réseau cristallin modifiant ainsi l'influence du champ cristallin sur les propriétés optiques des éléments terres rares (voir chapitre I). On remarque aussi que la matrice est toujours transparente dans le domaine de l'IR.

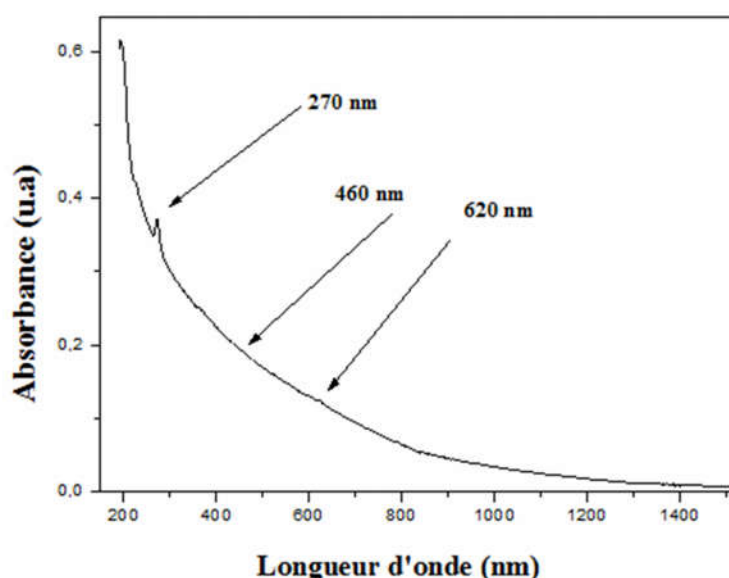


Figure IV.3 : Spectre d'absorption de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (5%)

### IV.2.4. Spectre d'absorption optique de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%)

La Figure IV.4 représente le spectre d'absorption optique de la matrice KCl, dopée par CeCl<sub>3</sub> avec un pourcentage de 3%, dans le domaine UV-VIS-IR. Le spectre permet de distinguer une importante absorption dans les régions du visible et l'ultraviolet, mais une faible absorption dans la région de l'infrarouge. Cette dernière remarque confirme que la matrice KCl dopée par les éléments terres rares est toujours transparente à la radiation IR. On remarque une faible bande à 625 nm, elle est due à l'absorption par l'élément terre rare Ce [102]. La faible intensité est due à l'influence mutuelle des éléments Ce comme pour le cas de les éléments Er.



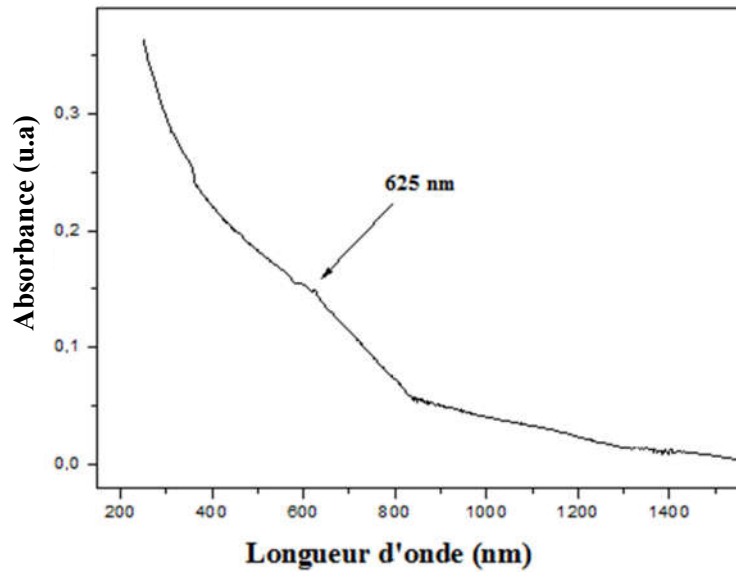


Figure IV.4 : Spectre d'absorption de la matrice KCl dopée par CeCl<sub>3</sub>3%

#### IV.2.5. Spectre d'absorption optique de la matrice KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%)

La Figure IV.5 représente le spectre d'absorption de la matrice KBr dopée par Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%) dans le domaine UV-VIS-IR. L'allure de ce spectre est similaire à celle des spectres de la matrice KCl et donc on peut faire les mêmes conclusions que précédemment. Dans ce dernier cas les intensités des bandes sont très faibles par rapport à celles des spectres précédents et donc on peut faire l'hypothèse que l'élément terre rare Lu est moins actif (moins absorbant) que les deux autres éléments Er et Ce et cela est dû à sa configuration électronique (voir chapitre I). Il y a une large absorption autour de 560 nm, cette absorption est peut être due au centre coloré créé au sein de la matrice KBr.

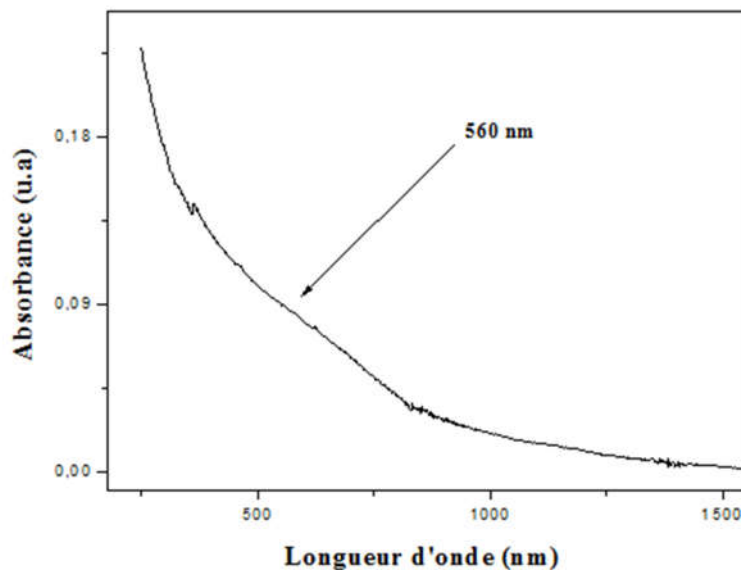


Figure IV.5: Spectre d'absorption optique de la matrice KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%)

### IV.3. PHOTOLUMINESCENCE

#### V.3.1. Photoluminescence de la matrice KCl dopée par ErCl<sub>3</sub> (1%)

La figure IV.6 représente le spectre de la photoluminescence de la matrice KCl dopée par ErCl<sub>3</sub> avec un pourcentage de 1%. Sur le spectre on observe une large et intense bande d'émission au voisinage de 370 nm, cette émission peut être assignée à la transition  $^4G_{11/2}$  vers  $^4I_{15/2}$  dans l'élément Er et à l'émission de la matrice KCl que l'on peut attribuer aux centres colorés. D'autres bandes correspondant aux transitions radiatives de l'élément Er sont localisées à 410, 434, 518 et 531 nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions  $^2H_{9/2}$ ,  $^4F_{3/2}$ ,  $^4H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  vers l'état fondamental  $^4I_{15/2}$  respectivement. Ces résultats montrent que la matrice KCl est une matrice convenable pour accueillir des éléments luminophores. Les bandes aux positions 450 et 473 nm sont attribuées aux centres colorés créés au cours de l'excitation.

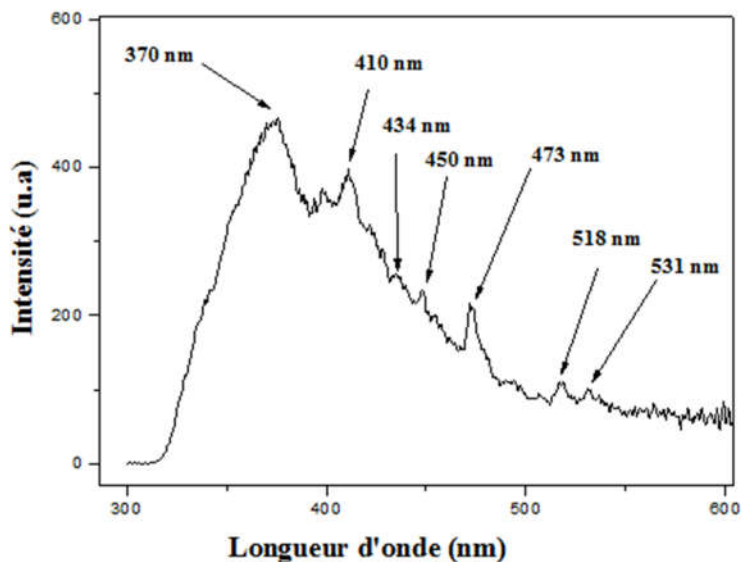


Figure IV.6 : Spectre de photoluminescence de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%)

#### IV.3.2. Photoluminescence de la matrice KCl dopée par ErCl<sub>3</sub> (3%)

La figure IV.7 représente le spectre de la photoluminescence de la matrice KCl dopée par ErCl<sub>3</sub> avec un pourcentage de 3%. Sur le spectre on observe une large et intense bande d'émission au voisinage de 375 nm, cette émission est due à la transition  $^4G_{11/2}$  vers  $^4I_{15/2}$  dans l'élément Er ainsi qu'à l'émission de la matrice KCl à cause de la présence de centres colorés, on remarque elle a une petite différence en la comparant au cas de (Er 1%). D'autres bandes correspondant aux transitions radiatives de l'élément Er sont localisées à 410, 434,

518 et 531 nm. Ces pics sont attribués aux transitions  $^2H_{9/2}$ ,  $^4F_{3/2}$ ,  $^4H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  vers l'état fondamental  $^4I_{15/2}$  respectivement. Donc on a obtenu les mêmes résultats que pour la matrice KCl:Er (1%) sauf que les intensités des bandes d'émission ne sont pas respectées. La bande localisé à 450 nm et le pic à 473 nm correspondent au centre coloré F créé au cours de l'excitation. Les intensités ont diminuées à cause de l'influence mutuelle des élément terres rares Er.

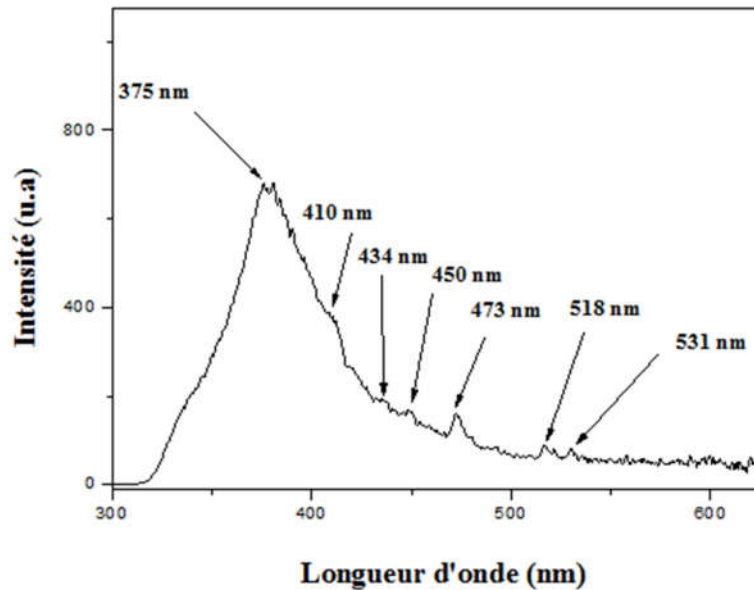


Figure IV.7 : Spectre de photoluminescence de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub>(5%).

### IV.3.3. Photoluminescence de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%)

La figure IV.8 représente le spectre de la photoluminescence de la matrice KCl dopée par CeCl<sub>3</sub> avec un pourcentage de 3%. Sur le spectre nous avons remarqué que la bande au voisinage de 473 nm est toujours présente, elle est certainement due à l'émission de la matrice KCl correspondant au centre coloré F comme elle peut être attribuée aux transitions de l'élément Ce<sup>4+</sup> [103]. Le pic au point 447 nm confirme que lorsque la matrice KCl est excitée un centre coloré peut être créé dans les halogénures alcalins. D'autres bandes sont localisées à 373 et 425 nm et elles peuvent correspondre aux transitions de la couche d vers la couche fondamentale f de l'atome Ce [104].

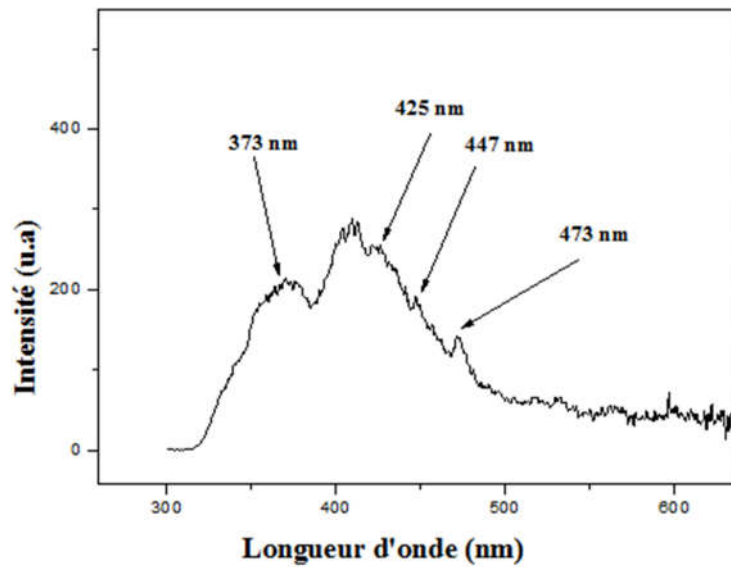


Figure IV.8 : Spectre de photoluminescence de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub>(3%).

### IV.4. RADIO-LUMINESCENCE

#### IV.4.1. Spectre de radio-luminescence de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%)

La Figure IV.9 représente le spectre d'émission de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> avec un pourcentage de 1% après irradiation par les rayons X (spectre de la Radio-luminescence). Sur le spectre on remarque une large bande d'émission au voisinage de 447 et 477 nm, ces émissions sont dues aux centres colorés F créés par l'irradiation X. on peut aussi localiser des bandes de différentes intensités ; parmi ces bandes on distingue celles correspondant aux émissions de l'Erbium attribuées aux différentes transitions  $f-f$ . On a aussi localisé 4 bandes à 525, 550, 660 et 804 nm qui peuvent être assignées aux transitions radiatives  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$  vers  $^4I_{15/2}$  [105].

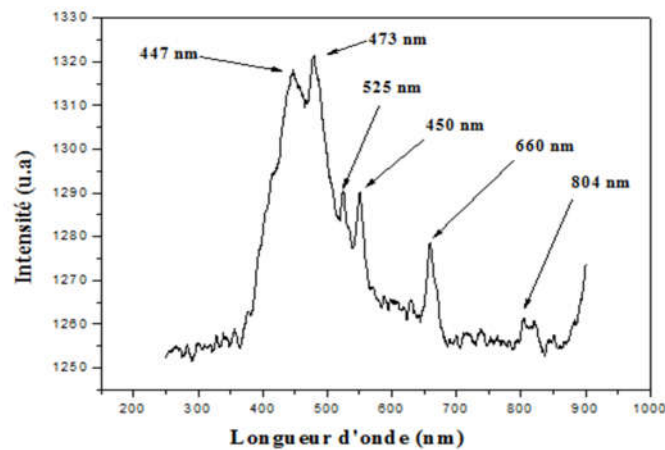


Figure IV.9: Spectre de radio-luminescence de KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (1%)

#### IV.4.2. Spectre de radio-luminescence de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%)

La Figure IV.10 représente le spectre de la Radio-luminescence de la matrice KCl dopée ErCl<sub>3</sub> avec un pourcentage de 3%. Sur le spectre on remarque une large et intense bande d'émission au voisinage de 505 nm et un épaulement vers 527 nm, ces émissions sont dues aux transitions  $^4F_{7/2}$  et  $^2H_{11/2}$  vers l'état fondamental  $^4I_{15/2}$  respectivement, D'autres bandes d'émission sont enregistrées à 404, 446, 664 et 792 nm. Les bandes d'émission à 404 et 446 nm sont attribuées aux centres colorés créés par l'irradiation X tandis que les bandes à 664 et 792 nm sont dues aux transitions dans l'atome de l'erbium à partir des états  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2}$  vers l'état  $^4I_{15/2}$  [105]. On remarque aussi que les pics sont moins intenses que les pics dans le cas du pourcentage de 1%, cette diminution de l'intensité est due au fait que l'influence du champ cristallin sur l'ensemble des atomes terre rares devient faible, donc les transitions dans certains atomes devient non permise donc une diminution dans l'intensité. Un autre

phénomène peut être intervenir, le phénomène d'échange d'énergie entre éléments terres rares et donc une influence sur l'intensité.

A partir des spectres de radio-luminescence des matrices KCl:ErCl<sub>3</sub> (1%) et KCl:ErCl<sub>3</sub> (3%) on conclure que ces deux matrices peuvent être utilisées comme matériaux détecteurs de rayons X (scintillateurs).

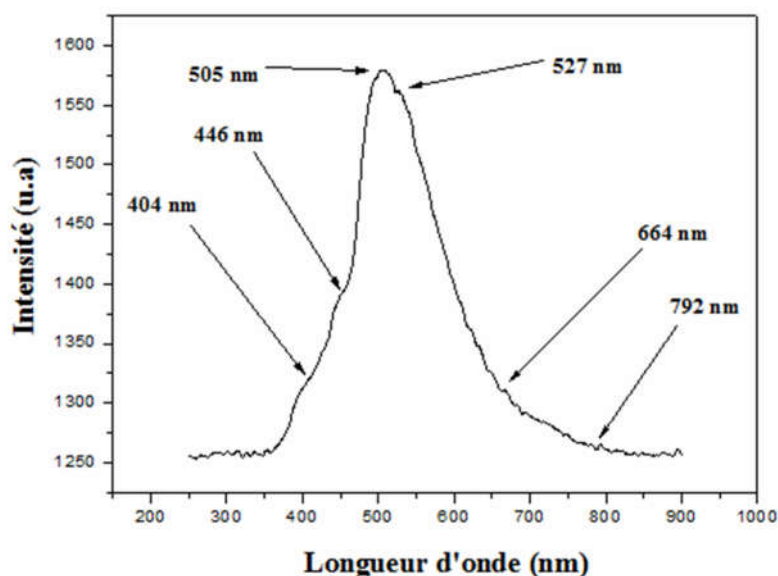


Figure V.10 : Le spectre de la Radio-luminescence de KCl dopée ErCl<sub>3</sub> (3%)

### IV.4.3. Spectre de radio-luminescence de la matrice KCl dopée CeCl<sub>3</sub> (3%)

La figure IV.11 représente le spectre de radio-luminescence de la matrice KCl dopée par CeCl<sub>3</sub> (3%). sur le spectre on peut remarquer que les bandes correspondant aux transitions radiatives de l'élément de terre rare Ce de l'état d vers l'état f sont localisés vers 349 et 444 nm. Une large bande d'émission est visible au voisinage de 565 nm, cette bande est probablement due au centre coloré créé par l'irradiation des rayons X. On remarque que l'intensité des bandes est inférieure à celle des spectres de KCl:ErCl<sub>3</sub>, cette différence peut être due au fait que les transitions de l'Erbium ont une énergie proche de l'énergie du centre coloré.

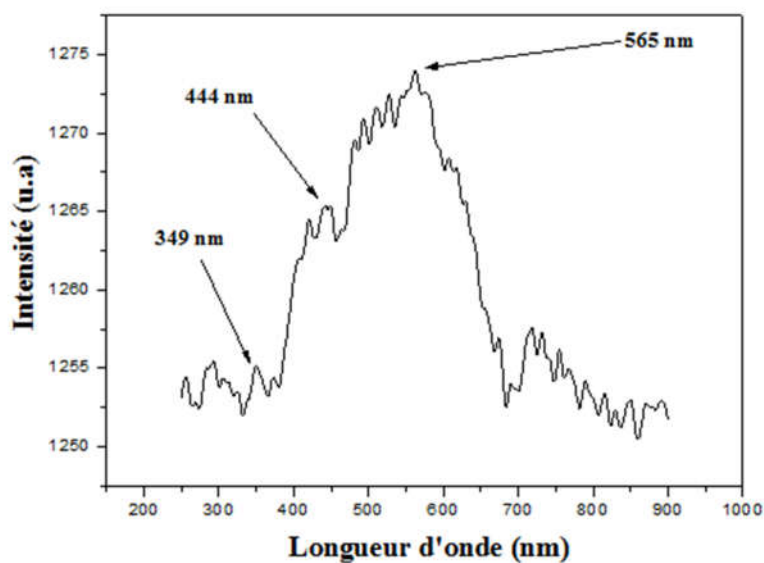


Figure IV.11: Spectre de radio-luminescence de la matrice KCl:CeCl<sub>3</sub>(3%)

#### IV.4.4. Spectre de radio-luminescence de la matrice KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%)

La Figure IV.12 représente le spectre de radio-luminescence de la matrice KBr dopée Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%). Le spectre présente une large et intense bande d'émission qui est probablement attribuée aux centres colorés créés par l'irradiation des Rayons X. L'élément terre rare Lu est normalement optiquement non actif du fait que sa couche f est saturée. Mais nous avons remarqué que la position de la bande relative au centre coloré est décalée vers les grandes longueurs d'onde vu que nous avons changé la matrice hôte KCl par KBr.

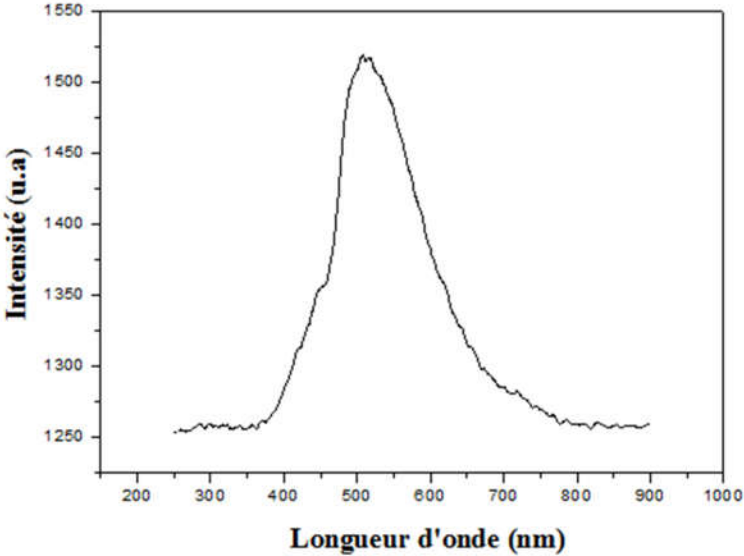


Figure IV.12 : Spectre de radio-luminescence de la matrice KBr:Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3%)



### IV.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons exposé et interprété les résultats obtenus par les caractérisations optiques faites sur les échantillons élaborés dans le cadre de ce travail.

Les résultats de l'absorption optique dans le domaine UV-VIS-IR montrent que tous les échantillons des matrices dopées par les éléments de terres rares présentent une certaine transparence dans le domaine IR, tandis que dans les domaines visible et ultraviolet ils présentent une importante absorption. Cette absorption est due à la présence des éléments terres rares. Des bandes d'absorption correspondant aux transitions dans ces éléments terres rares sont présentes sur les spectres. Une influence de la concentration des éléments de dopage est enregistrée, nous avons remarqué que l'augmentation de la concentration diminue l'intensité des bandes à cause de l'influence mutuelle des éléments de dopage.

Aussi nous avons remarqué que l'influence du champ cristallin a un rôle important sur les propriétés optiques des éléments terres rares. Lorsque la concentration des éléments de dopage est suffisamment petite, l'influence du champ cristallin devient plus importante. Cette influence est montrée par le fait que lorsque le dopage est faible les pics correspondants aux transitions radiatives des REE sont très clairs (pour l'absorption et l'émission). De même nous avons remarqué un transfert d'énergie entre les éléments terres rares ainsi qu'entre éléments terres rares et centres colorés. Les différents mécanismes de transfert d'énergie et de l'influence du champ cristallin sont exposés au chapitre I.

La photoluminescence faite sur les matrices montre que les éléments de dopage donnent des émissions dans le domaine du visible ce qui montre que les matrices KCl et KBr dopées par des terres rares peuvent être des luminophores ou aussi peuvent être utilisées comme des sources lasers.

L'excitation par des rayons X montre que toutes les matrices étudiées présentent des centres colorés. Dans le cas des éléments Er et Ce les matrices donnent des émissions correspondant aux transitions radiatives de ces éléments. Par conséquent, ces matrices KCl et KBr dopées Er ou Ce peuvent être considérées comme des matériaux scintillateurs.

Les résultats optiques obtenus confirment l'incorporation des éléments terres rares dans les matrices KCl et KBr et indiquent que ces matrices cristallines sont bien appropriées pour abriter des agrégats de terres rares.

### CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé la méthode de croissance cristalline à partir de la masse fondue, selon le principe de la méthode de Czochralski, pour faire croître des monocristaux des halogénures alcalins KCl et KBr purs et dopés par des éléments de terres rares Er, Ce et Lu. Cette méthode est très populaire car elle donne la possibilité de faire croître des monocristaux d'une vaste gamme de matériaux (Semi-conducteurs, Oxydes, Rubis, Matériaux luminophores... etc.) et aussi elle permet d'obtenir des monocristaux de grande taille et de très bonne qualité. Nous avons obtenu par ce procédé des monocristaux des halogénures alcalins dopés par des terres rares (KCl:ErCl<sub>3</sub> avec 1%, 3% et 5% en masse, KCl:CeCl<sub>3</sub> avec 3% en masse et KBr:Lu<sub>2</sub>O avec 3% en masse) dont les échantillons ont une forme presque cylindrique et ont différentes longueurs et plusieurs diamètres. Les monocristaux sont transparents mais pour le cas de l'échantillon KCl:ErCl<sub>3</sub> (5%) le monocristal a une couleur qui tend vers le rose. La croissance a été orientée de manière à avoir l'axe des monocristaux parallèle à l'axe cristallographique [100] de KCl ou bien de KBr. Pour les besoins de la caractérisation structurale et optique les monocristaux obtenus ont été découpés par clivage en pastilles dont les faces planes sont parallèles au plan (100) de KCl ou bien de KBr.

La caractérisation par la diffraction des rayons X a révélé le caractère monocristallin des matrices KCl et KBr à l'aide de pics de diffraction correspondant à des plans harmoniques de KCl ou bien KBr. Le dopage de ces matrices a été mis en évidence par l'apparition sur les spectres de diffraction de pics qui sont propres aux structures des composés de dopage ErCl<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub> et Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les positions des pics présentent un faible décalage par rapport aux positions standards des fiches JCPDS. Ce décalage est probablement dû à l'incorporation des dopants qui créent des contraintes dans le réseau de la matrice et aussi à la contraction des paramètres de maille pour les nano-cristallites des dopants. Ces remarques ont été faites pour l'ensemble des échantillons sauf pour le monocristal de KCl:ErCl<sub>3</sub> (1%) où nous n'avons pas enregistré de pics correspondant à la structure cristalline de ErCl<sub>3</sub>. Cette constatation peut être due au fait que la quantité de dopage utilisée est très faible et que la molécule se dissocie en Er<sup>+3</sup> qui occupe les positions vacantes de K<sup>+</sup> et en Cl<sup>-</sup> qui peut former la vapeur de chlore qui s'évapore au cours de l'opération de la croissance.

Les caractérisations par FT-IR et Raman confirment l'incorporation des dopants dans toutes les matrices par la mise en évidence de bandes correspondant aux modes de vibration qui sont propres aux liaisons chimiques des molécules des composés de dopage

## CONCLUSION GENERALE

---

(C—O, H—O, O—Ln—O, Ln—OH) (Ln= Er, Ce et Lu). La présence d'impuretés telles que H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> a été aussi révélée, elles sont dues au milieu environnant lors de la croissance et de la caractérisation. Ces remarques conduisent à la conclusion que la croissance sous une atmosphère non contrôlée engendre l'incorporation d'éléments parasites qui sont présents dans l'atmosphère comme (C, N, H<sub>2</sub>O).

Les résultats de la caractérisation optique, des matrices élaborées, par la mesure de l'absorption optique présentent une transparence dans le domaine IR, tandis qu'elles présentent une importante absorption dans le domaine (UV-VIS). L'échantillon de faible concentration en Er (KCl:Er (1%)) montre des bandes d'absorption correspondant aux transitions optiques entre niveaux énergétiques de l'atome Er. Cependant, pour les concentrations 3% et 5% les échantillons présentent des bandes d'absorption de très faible intensité, ce fait est due probablement à l'influence mutuelle entre les éléments Er. Pour la matrice KCl:Ce (3%) nous avons enregistré des bandes correspondant aux transitions radiatives de l'atome de Cérium (Ce).

Les bandes d'émission révélées par la mesure de la photoluminescence montrent que nos échantillons peuvent être considérés comme des matériaux luminophores car l'excitation des matrices élaborées, par des photons énergétiques, donne une émission intense dans le domaine visible.

L'irradiation de nos échantillons par les rayons X donne lieu à des bandes d'émission correspondant aux centres colorés créés au cours de l'irradiation ainsi qu'à des bandes correspondant à l'émission par les éléments terres rares de dopage. Ces dernières bandes révèlent un transfert d'énergie entre les centres colorés et les éléments terres rares. Il y a conversion du rayonnement des rayons X en un rayonnement visible, donc nos cristaux peuvent être considérés comme des scintillateurs (détecteurs de rayons X).

Les matrices des halogènes alcalins, utilisés dans le cadre de ce travail, montrent qu'elles sont des matrices convenables pour accueillir les éléments terres rares et former des matériaux luminophores dont l'intensité est appréciable. Cette étude montre que nos cristaux peuvent être des candidats potentiels dans la technologie des Lasers et matériaux luminophores. Des investigations plus profondes doivent être menées pour améliorer leur capacités et performances ; pour cela il faut faire la croissance des cristaux sous une atmosphère contrôlée, déterminer la concentration optimale de dopage, faire si nécessaire un co-dopage par des éléments terres rares.

### BIBLIOGRAPHIES

- [1] : J.H.L. Voncken, *The Rare Earth Elements An Introduction*, Springer Briefs in Earth Sciences, ISSN 2191-5369.
- [2] : D. Fröhlich, M. Haselhoff, K. Reimann, Determination of the orientation of CuCl nanocrystals in a NaCl matrix, *J Solid State Communications*. 94 (1995) 189-191.
- [3] : M. Haselhoff, H. J. Weber, Nanocrystal growth in alkali halides observed by exciton spectroscopy, *Phys. Rev. B*.58 (1998) 5052-5061.
- [4] : H. Vogelsang, O. Husberg, U. Khöler, W. Von der Osten, Exciton self-trapping in AgCl nanocrystals, *Phy. Rev. B*. 61 (2000) 1847-1852.
- [5] : P. G. Baranov, N. G. Romanov, V. A. Khramtsov, V. S. Vikhnin, Oriented silver chloride microcrystals and nanocrystals embedded in a crystalline KCl matrix, as studied by means of electron paramagnetic resonance and optically detected magnetic resonance, *J. Phys. Condens. Matter*. 13 (2001) 2651-2669.
- [6] : O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Challouche, R. Mouras, A. Boudrioua. structural and optical characterisation of ZnO nanocrystals embedded in bulk KBr single crystal, *J. Materials Science and Engineering C*. 23 (2003) 1111-1114.
- [7] : B. Boudine, M. Sebais, O. Halimi, H. Alliouche, A. Boudrioua, R. Mouras. Structural and optical properties of CdS nanocrystals embedded in NaCl single crystals, *J. Catalysis Today* .89 (2004) 293-296.
- [8] : A. Bensouici, J. L. Plaza, E. Diéguez, O. Halimi, B. Boudine, S. Addala, L. Guerbous, M. Sebais, CdTe aggregates in KBr crystalline matrix, *J. of Luminescence*. 129 (2009) 948-951.
- [9] : L. Bouhdjer, S. Addala, A.B. Chala, O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, Elaboration and characterization of a KCl single crystal doped with nanocrystals of a Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semiconductor, *Journal of Semiconductors*.Vol. 34, No. 4. (04300)1-4.
- [10]: A. Chaieb, O. Halimi, B. Boudine, L. Bouhdjer, Z. Essaidi, M. Sebais, M. Bakasse, Elaboration and study of optical properties of CdSe nanocrystals dispersed in a KBr monocrystalline crystalline matrix and in a thin film of SiO<sub>2</sub> amorphous matrix *IEEE*, Volume, Issue, 6-8Dec. 2007 Page(s): 1-4, Digital Object Identifier, 10.1109/ICTONMW.2007.4446962 .
- [11]: S. Bangaru , G. Muralidharan, Enhanced luminescent properties and optical absorption of  $\gamma$ -irradiated KI: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> crystals, *J. of Luminescence*. 129 (2009) 24–29.

## BIBLIOGRAPHIES

---

- [12]: B. Jaganmohan Reddy, K. Narasimha Reddy, Ageing effect on the thermoluminescence of x-irradiated yttrium doped KBr crystals, *J. Materials Chemistry and Physics*. 38 (1994) 301-303.
- [13]: Ch. Gopal Reddy, K. Narasimha Reddy, Thermoluminescence in KCl crystals containing yttrium, *J. Materials Science and Engineering*. B13 (1992) 221-224.
- [14]: Gschneidner K.A., Bunzli J.-C.G., Pecharsky V.K. (eds.) *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. vol.41 (Elsevier, 2011)(ISBN044453590X)(560s).
- [15]: C. W. Nielson, G. F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for the Configurations (M. I. T. Press, Cambridge, MA, 1963)*.
- [16]: B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1963).
- [17]: J.H. Van Vleck, The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. *J Phys. Chem.* 41,67-80 (1937).
- [18]: L. J.F. Broer, C. J. Gorter, J. Hoogschagen, On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions, *Physica* 11,231-250 (1945).
- [19]: B. R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Phys. Rev.* 127, 750-61 (1962).
- [20]: G. S. Ofelt, *J Chem. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*, *Phys.* 37, 511-520 (1962).
- [21]: G. Racah, Theory of Complex Spectra. IV, *Phys. Rev.* 76, 1352-1365 (1949).
- [22]: B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (John Wiley & Sons, New York, 1965).
- [23]: G. Racah, Theory of Complex Spectra. I, *Phys. Rev.* 61, 186-197(1942).
- [24] : G. Racah, Theory of Complex Spectra. II, *Phys. Rev.* 62, 438-462 (1942).
- [25] : G. Racah, *Phys. Theory of Complex Spectra. III*, *Rev.* 63, 367-382 (1943).
- [26] : A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, NJ, 1960).
- [27] : W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$ , *J Chem. Phys.* 49, 4424-4442 (1968).
- [28] : W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV.  $\text{Eu}^{3+}$ , *J Chem. Phys.* 49, 4450-4455 (1968).

## BIBLIOGRAPHIES

---

- [29] : J. E. Bernard, D. E. Berry, F. Williams (auth.), Baldassare Di Bartolo(eds.), Energy Transfer Processes in Condensed Matter, NATO ASI Series 114. Springer US 1985.
- [30] : B. Di Bartolo, Advances in Energy Transfer Processes, Proceedings, (World Scientific Publishing, River Edge, NJ, 2001) pp.1-71.
- [31] : D. L. Dexter, J Chem. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, Phys. 21, 836-850 (1953).
- [32] : A. J. Freeman, R. E. Watson, Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions, Phys. Rev. 127,2058-2075 (1962).
- [33] : F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, 980 nm excited upconversion in an Er-doped ZnO–TeO<sub>2</sub> glass, Appl. Phys.Lett. 80, 1752-1754 (2002).
- [34]: J. C. Boyer, F. Vetrone, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, Optical transitions and upconversion properties of Ho<sup>3+</sup> doped ZnO– TeO<sub>2</sub> glass, J. Appl. Phys. 93, 9460-9465 (2003).
- [35] : R. Naccache, F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M.Bettinelli, G. C. Righini, Upconversion luminescence of a calcium sodium aluminosilicate glass doped with erbium, Mater. Lett. 58, 2207-2212 (2004).
- [36] : F. Auzel, Upconversion processes in coupled ion systems, J. Lumin. 45,341-345 (1990).
- [37]: W. Lenth, R. M. Macfarlane, Upconversion Lasers , Optics and Photonics News. (1992), vol.3, pp. 8-15.
- [38]: R. Scheps, Upconversion laser processes, Progress in Quantum Electronics Volume 20, Issue 4, 1996, Pages 271-358.
- [39]: X. Chen, in Advances in Energy Transfer Processes, Proceedings of the 16thCourse of the International School of Atomic and Molecular Spectroscopy X.Chen, B. Di Bartolo, Eds. (World Scientific Publishing, River Edge, NJ, 2001) pp.261-272.
- [40] : G. Mackay Salley, Oliver S. Wenger, Karl W. Kramer, Hans U. Gudel, Inorganic solid state optical materials: Major recent advances , Current Opinion in Solid State and Materials Science 6 (2002) 487–493.
- [41] : F. Auzel, Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids, Chem. Rev. 104, 139-173 (2004).
- [42] : N. Bloembergen, Solid state infrared quantum counters, Phys. Rev. Lett. 2, 84-85

## BIBLIOGRAPHIES

---

- (1959).
- [43] : F. Auzel, "Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre," C. R. Acad. Sci. Paris B 262, 1016–1019 (1966).
- [44] : D.J. Diestler F.K. Fong K.F. Freed R. Kopelman J.C. Wright, Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases. Edited by E K. Fong, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1976.
- [45] : M.F. Joubert, Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials, Opt. Mater. 11, 181-203 (1999).
- [46] : Ivan V Markov. crystal growth for beginners, Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy, World Scientific, 2003.
- [47] : Jones, D. R. H. and Chadwick, G. A. An expression for the free energy of fusion in the homogeneous nucleation of solid from pure melts. Philosophical Magazine 24, 995–998 (1971).
- [48] : Thompson, C. V. and Spaepen, F. On the approximation of the free Energy change on crystallization. Acta Metallurgica 27, 1855–1859 (1979).
- [49] : J. Czochralski, Moderne Metallkunde in Theorie und Praxis , Verlag von Julius Springer, 1924.
- [50] : Perepezko, J.H. Kinetic processes in undercooled melts. Materials Science and Engineering: A 226, 374–382 (1997).
- [51] : Nassau K, Nassau J. In: Feigelson Robert S, editor. 50 years of progress in crystal growth. Amsterdam: Elsevier; 2004.
- [52] : Pawel E. Tomaszewski , Jan Czochralski Father of the Czochralski method, Journal of Crystal Growth 236 (2002) 1–4.
- [53] : Tomaszewski P. Jan czochralski and his method. Wroclaw-Keynia; 2003.
- [54] : Walther H. Preparation of Large Single Crystals of Sodium Chloride, Rev Sci Inst 8 (1937) 406.
- [55] : Evans J. Examination of Colored Alkali Halides for Photoelectric Hall Effect, Phys Rev 1940;57:47.
- [56] : Teal GK, Little JB. Phys Rev 1950; 78:647.
- [57] : Ballman AA. Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the czochralski technique, J Am Ceram Soc 1965;48:112.
- [58] : Nassau K. In: Feigelson Robert S, editor. 50 years of progress in crystal growth.

## BIBLIOGRAPHIES

---

- Amsterdam: Elsevier; 2004.
- [59] : Tammann G. Metallography [Dean and Swenson, New York, Trans.]. N.Y: The Chemical Catalog Co.; 1925. p. 26.
- [60] : Obreimov J, Schubnikov L. Eine Methode zur Herstellung einkristalliger Metalle, Z Phys 1924;25:31.
- [61] : Bridgman PW. The technique of high pressure experimenting, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 49, 627-643 (1914).
- [62] : Stockbarger DC. Artificial Fluorite , journal of the optical society of America 39 (1949) 9.
- [63] : Stockbarger DC. The production of large single crystals of lithium fluoride, Rev Sci Inst 7 (1936)133.
- [64] : C. Andrade EN, Roscoe R. Glide in metal single crystals, Proc Phys Soc London 49 (1937) 152.
- [65] : Pfann William G. Zone melting. Wiley series on the science. New York (NY): John Wiley & Sons;1958.
- [66] : Feigelson RS. Growth of shaped crystals. In: Arend H, Hulliger J, editors. Crystal growth in science and technology. Plenum Publishing Corp; 1989. p.275.
- [67] : Feigelson RS, Route RK. Improved yield of Bridgman grown AgGaSe<sub>2</sub> crystals using shaped crucibles, Journal of Crystal Growth 104 (1990) 789—792.
- [68] : Wulff G. Z Krist, Xxv. zur frage der geschwindigkeit des wachsthums und der auflösung der krystallflächen, 34 (1901) 449.
- [69] : Valeton JJP, Sachs K. Math-physikKlasse, 67. Leipzig: Ges. Wiss; 1915.
- [70] : Walker AC. Bell Lab Rec 1947;25:35.
- [71] : Loiacono GM, Zola JJ, Kostescky G. Growth of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystals at constant temperature and supersaturation, Journal of Crystal Growth 62 (1983) 545.
- [72] : Rashkovich LN. Rapid growth of large crystals for nonlinear optics from solution. Bull Acad Sci USSR 9 (1984)15.
- [73] : Zaitseva N, Carmen L. Rapid growth of KDP-type crystals, progress in crystal growth and characterization of materials. (2001) 1-118.
- [74] : Holden AN. Growing single crystals from solution, Discuss Faraday Soc 5 (1949) 312.
- [75] : Jiang H, Kloc C. Single-crystal growth of organic semiconductors, MRS Bull 38 (2013) 28.



## BIBLIOGRAPHIES

---

- [76] : Carman L, Zaitseva N, Martinez HP, Rupert B, Pawelczak I, Glenn A, et al. The effect of material purity on the optical and scintillation properties of solution-grown trans-stilbene crystals, *J Cryst Growth* 2013; 368:56.
- [77]: Byrappa K, Yoshimura M. Handbook of hydrothermal technology. Norwich (NY): Noyce Publications; 2000.
- [78] : Ballman AA, Laudise RA. In: Gilman JJ, editor. The art and science of growing crystals. New York:Wiley; 1963.
- [79] : Tian ZR, Voigt JA, Liu J, Mckenzie B, Mcdermott MJ. Biomimetic arrays of oriented helical ZnO nanorods and columns, *J. AM. CHEM. SOC.* 2002, 124, 12954-12955.
- [80]: Vayssieres L, Keis K, Lindquist SE, Hagfeldt A. Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO, *J Phys Chem B* 105 (2001)3350.
- [81] : E Greene L, Law M, Goldberger J, Kim F, JohnsonJ C, F Zhang Y,etal. Low Temperature Wafer-Scale Production of ZnO Nanowire Arrays, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3031 – 3034.
- [82] : Zhang J, Sun LD, Liao CS, Yan CH. A simple route towards tubular ZnO, *Chem Commun* (2002) 262.
- [83] : Laudise RA. The growth of single crystals. New Jersey: Prentice-Hall; 1970.234.
- [84] : H. Blume, T. Bader, and F. Luty, Bi-directional holographic information storage based on the optical reorientation of FA centers in KCl: Na, *Optics Communications.* 12 (1974) 147.
- [85] : W. Gellermann, Color center lasers, *J. Phys. Chem. Solids* 52 (1991) 249.
- [86] : S. Bangaru, G. Muralidharan, Thermoluminescence, photoluminescence, photo-stimulated luminescence and optical studies on X-ray irradiated KBr:Ce<sup>3+</sup> crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 268 (2010) 1653.
- [87] : Art.A. Migdisov , A.E. Williams-Jones, A spectrophotometric study of erbium (III) speciation in chloride solutions at elevated temperatures, *Chemical Geology.* 234 (2006) 17.
- [88] : Bing-junShen, Li-hong Jin, Xin-le Zhao, Hui Yu, Dan Zhou and JianTian. The preparation and luminescent character of M (DBM) 3-(SBA-15) composite materials, *Main Group Chemistry* 14 (2015) 267.

## BIBLIOGRAPHIES

---

- [89] : Junhui Xue, Xiaohui Hua, Limin Yang, Yizhuang Xu, Weihong Li, Guozhong Zhao, Gaohui Zhang, Jinguang Wu, Spectroscopic characterization and the coordination behavior of isonicotinamide with lanthanide ions, *Journal of Molecular Structure* 1052 (2013)93–101.
- [90] : Qiuying Mu, Yude Wang, A simple method to prepare Ln (OH) 3 (Ln= La, Sm, Tb, Eu, and Gd) nanorods using CTAB micelle solution and their room temperature photoluminescence properties, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2060–2065.
- [91] : Ryo Asakura, Tetsuhiko Isobe , Kiyoshi Kurokawa , Hideki Aizawa, Michio Ohkubo, Tagging of avidin immobilized beads with biotinylated YAG: Ce<sup>3+</sup> nanocrystal phosphor, *Anal Bioanal Chem* (2006) 386:1641–1647.
- [92] : Da-Yong Lu, Wei Cheng, Xiu-Yun Sun, Qiao-Li Liu, De-Xu Lib and Zhong-Yu Lid ; Abnormal Raman spectra in Er-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *J. Raman Spectrosc.* 2014, 45, 963–970.
- [93] : Chao Liu , XingguoGao , Dongyan Tao , Junxi Wang , YipingZeng ; Structural, Raman scattering and magnetic characteristics of Er<sup>3+</sup> implanted GaN thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 618 (2015) 533–536.
- [94] : M. Sc. Verónica María Rodríguez Betancourt. Raman Spectroscopic Study of High Temperature Rare Earth Metal - Rare Earth Halide Solutions: Ln-LnX<sub>3</sub>- and LnX<sub>2</sub>-LnX<sub>3</sub>-(LiX-KX)eu Systems (Ln: Nd, Ce; X: Cl, I), Université de Karlsruhe (TH) (2003) thèse de doctorat.
- [95] : T. Scherban, R. Villeneuve, L. Abello and G. Lucazeau ; Raman scattering study of phase transitions in undoped and rare earth ion-doped BaCeO<sub>3</sub> and SrCeO<sub>3</sub>, *journal of raman spectroscopy*, vol. 24, 805-814 (1993).
- [96] : G. M. Photiadis, B. Borresen and G. N. Papatheodorou; Vibrational modes and structures of lanthanide halide–alkali halide binary melts LnBr<sub>3</sub>–KBr (Ln= La, Nd, Gd) and NdCl<sub>3</sub>–ACl (A= Li, Na, K, Cs), *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 1998, 94 (17), 2605-2613.
- [97] : Wang Xiao-Fei, Xing Xue, Zhang Qing-Li, You Jing-Lin, Wu Jun, Zhang De-Ming, Sun Yu, Sun Dun-Lu, and Yin Shao-Tang ; Raman scattering study of phase transition in Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Chin. Phys. B* Vol. 24, No. 9 (2015) 098104.
- [98] : Art.A. Migdisov , A.E. Williams-Jones, A spectrophotometric study of erbium (III) speciation in chloride solutions at elevated temperatures, *Chemical Geology* 234

(2006) 17–27.

- [99] : A. Polman, Erbium implanted thin film photonic materials, *J. Appl.Phys.* 82 (1), 1 July 1997.
- [100] : Pingsheng Yu, Liangbi Su, Wei Guo, Jun Xu, Photoluminescence and energy transfer progress in Er-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> glasses, *Journal of Luminescence* 187 (2017) 121–125.
- [101] : E.L. Payrer, A.L. Joudrier, P. Aschehoug, R.M. Almeida, J.L. Deschanvres, Up-conversion luminescence in Er/Yb-doped YF<sub>3</sub> thin films deposited by PLI-MOCVD, *Journal of Luminescence* 187, (2017) 247–254.
- [102] : Yuki Tosaka, Sadao Adachi ; Photoluminescence properties and energy-level diagrams in (Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>)-codoped KCl green phosphor, *Journal of Luminescence* 156 (2014) 157–163.
- [103] : P. Muralimanohar R. Parasuraman J. Rajeev Gandhi M. Rathnakumari P. Sureshkumar, Photoluminescence in cerium doped barium aluminium borate difluoride—BaAlBO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> glass ceramics, *Optik – International Journal for Light and Electron Optics* 127, Issue 20 ( 2016) 8956–8962.
- [104]: E Zych, C Brecher and J Glodo, Kinetics of cerium emission in a YAG:Ce single crystal: the role of traps, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 1947–1958.
- [105] : Masaaki Kobayashi, SouichiroAogaki, FujioTakeutchi, Yoichi Tamagawa, Yoshiyuki Usuki, Performance of thin long scintillator strips of GSO: Ce, LGSO: Ce and LuAG: Pr for low energy  $\gamma$ -rays, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* 693 (2012) 226.

## ملخص

دراسة الخصائص البنيوية و البصرية للمصفوفات احادية البنية البلورية ( $KBr$  و  $KCl$ ) مطعمة بمجموعات صغيرة من العناصر الارضية النادرة ( $Lu$  و  $Ce,Er$ ).

الهدف من هذا العمل كان التحضير و دراسة احاديات البلور للهالوجينات القلوية ( $KBr$  و  $KCl$ ) خالصة و مطعمة بالعناصر الارضية النادرة ( $Lu$  و  $Ce,Er$ ) ، وذلك باستعمال طريقة الانماء البلوري ابتداء من المادة المنصهرة (شخرالسكي). المواد البلورية المتحصل عليها كانت على شكل اسطوانة. للقيام بالدراسات البنيوية و البصرية قمنا بقص تلك الاسطوانات الى اقراص صغيرة بحيث يكون وجهها عمودي على محور النمو البلوري. الدراسات التي اجرية على هذه البلورات كان الهدف منها معرفة خصائصها البنيوية و الضوئية.

الدراسات الهيكلية التي تم اجرائها على احاديات البلور المتحصل عليها بواسطة استعمال انكسار اشعة اكس، و التحليل الطيفية ( $Raman, FTIR$ ) . بينت ان هذه البلورات ذات هياكل بلورية جيدة، لكن هناك تغير طفيف في بنيتها البلورية، و ذلك راجع الى تواجد العناصر المطعمة ( $Lu$  و  $Ce,Er$ ) في بنيتها. الدراسات التي اجرية باستعمال خاصية الامتصاص الضوئي بينت ان هذه البلورات تحتوي على عناصر كيميائية غير مرغوب فيها مثل، الاكسجين و الكربون، و التي تكون قد تغلغت الى داخل البلورات بسبب توجدها في محيطها عند اجراء النمو البلوي (المناخ غير محفوظ) او متواجدة في المواد الاولية المستعلة في النمو البلوري.

الدراسات حول الامتصاص الضوئي (التلألأ و الإشعاع) ادت الى الكشف عن الخصائص الضوئية للبلورات ( $KCl$  و  $KBr$ ) المطعمة بالعناصر الارضية النادرة ( $Lu$  و  $Ce,Er$ ) و ذلك للتأكد من وجود هذه الأخيرة في المصفوفات المعدت. التمعن في الطيف المتعلق بالامتصاص الضوئي بين ان المواد المدروسة شفافة الى حد ما في المجال الضوئي ما تحت الحمراء، لكن في المجال الممتد من المرئي الى ما فوق البنفسجي اظهرت قطاع واسع من الامتصاص، و هذا راجع الى تواجد العناصر المطعمة ( $Lu$  و  $Ce,Er$ ) بالإضافة الى المراكز الضوئية داخل المصفوفات ( $KCl$  و  $KBr$ ).

الدراسات حول التلألأ الضوئي للمصفوفات بينت انه هناك قطاعات متألنة تعود الى الانتقالات الإلكترونية بين مستويات الطاقة في ذرات العناصر المطعمة ( $Lu, Ce, Er$ ) ، هذا ياكذ ان هذه المصفوفات يمكن الاعتماد عليها و اعتباره من المواد القابلة للتلألأ الضوئي. لا حضا كذلك ان شدة التلألأ تتأثر بتركيز المواد المطعمة في المصفوفات، وذلك بسبب التأثير المتبادل بين العناصر المطعمة ( كل عنصر مع نظيره) . الدراسات الاشعاعية بينت ان هذه المواد قادرة على اعطاء ضوء بعد تعرضها الى اشعة اكس ( $X$ )؛ اذا يمكن الإعتماد عليها في الكشف عن اشعة اكس ( $X$ ).

## Abstract

### *Study of the structural and optical properties of the crystalline matrices KCl and KBr doped by the rare earth clusters Er, Ce and Lu*

The aim of this work is to develop and characterize the single crystals of alkali halide (KCl and KBr) doped with rare earth elements (Er, Ce and Lu) using the crystal growth technique from melt phase according to the principle of the Czochralski method. The single crystals obtained are on cylindrical morphology. For the purposes of their characterization, the single crystals are cut by pellet cleavage whose plane faces are perpendicular to the growth axis which is parallel to the crystallographic axis of KCl or KBr.

Structural studies on elaborated materials using X-ray diffraction, FT-IR and Raman spectroscopies have shown that the KCl and KBr monocrystals (pure and doped) have a monocrystalline character, and in these crystalline matrices the aggregates of rare earths elements ( $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ) are incorporated. The presence of these aggregates induced stresses in the crystal lattice of the matrices KCl and KBr. Certain impurities such as  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  have also been revealed and their come from the environment during the growth operation (uncontrolled atmosphere) or the characterization of the samples.

Optical investigations by absorption, photoluminescence and radioluminescence were carried out to demonstrate the optical properties of KCl and KBr single crystals doped with rare earth elements Er, Ce and Lu and also to confirm the presence of dopants in the host matrices. Observation of the optical absorption spectra shows that all the samples studied are transparent in the IR domain but have an important absorption in the UV-VIS domain. Bands corresponding to the absorption by the doping elements and to the colored centers present in the matrices KCl and KBr are also visible on the spectra.

The photoluminescence of the samples shows an emission bands due to radiative electronic transitions of the rare earth elements, demonstrating that the matrices studied can be considered as luminophores. The relatively high concentration of the doping elements leads to a decrease in the intensity of the observed luminescence bands; this decrease may be due to a mutual influence of the rare earth atoms incorporated in the KCl and KBr matrices. The analysis by radio-luminescence shows intense emission bands and shows that the elaborated materials can be used as scintillators for the detection of X-rays.

## Résumé

### *Etude des propriétés structurales et optiques des matrices cristallines KCl et KBr dopées par les agrégats des terres rares Er, Ce et Lu*

L'objectif du présent travail est l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique de monocristaux des halogènes alcalins (KCl et KBr) dopés par des éléments terres rares (Er, Ce et Lu) en utilisant la technique de la croissance cristalline à partir de la phase fondue selon le principe de la méthode de Czochralski. Les monocristaux obtenus sont de forme cylindrique. Pour les besoins de leur caractérisation, les monocristaux sont découpés par clivage en pastilles dont les faces planes sont perpendiculaires à l'axe de croissance qui est parallèle à l'axe cristallographique de KCl ou KBr.

Les études structurales, sur les matériaux élaborés, par la diffraction X ainsi que par les spectroscopies FT-IR et Raman ont montré que les monocristaux de KCl et KBr (purs et dopés) présentent un caractère monocristallin et que dans ces matrices cristallines sont incorporés des agrégats de terres rares ( $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$  et  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ). La présence de ces agrégats a induit des contraintes dans le réseau cristallin des matrices KCl et KBr. Certaines impuretés comme le  $\text{H}_2\text{O}$  et le  $\text{CO}_2$  ont aussi été révélées et elles proviennent du milieu environnant lors de l'opération de la croissance (atmosphère non contrôlée) et de la caractérisation des échantillons.

Les investigations Optiques par l'absorption, la photoluminescence et la radio-luminescence ont été conduites pour mettre en évidence les propriétés optiques des monocristaux de KCl et KBr dopés par les terres rares Er, Ce et Lu. et aussi pour confirmer la présence des dopants dans les matrices hôtes. L'observation des spectres de l'absorption optique montre que tous les échantillons étudiés sont transparents dans le domaine IR mais présentent une importante absorption dans le domaine UV-VIS. Des bandes correspondant à l'absorption par les éléments de dopage et à des centres colorés présents dans les matrices KCl et KBr sont aussi visibles sur les spectres.

La photoluminescence des échantillons montre des bandes d'émission dues à des transitions électroniques radiatives des éléments terre rares, ce qui démontre que les matrices étudiées peuvent être considérées comme des matériaux luminophores. La concentration assez élevée des éléments de dopage conduit à une baisse de l'intensité des bandes de luminescence observées, cette diminution peut être due à une influence mutuelle des atomes de terres rares incorporées dans les matrices KCl et KBr. L'analyse par la radio-luminescence présente des bandes d'émission intenses et montre que les matériaux élaborés peuvent être utilisés comme des scintillateurs pour la détection des radiations X.