



Mémoire/Full paper

Synthèse et caractérisation de fluorbritholites strontiques dopées au néodyme

Synthesis and characterization of strontium-neodymium-fluorbritholites

Amel Hassine^a, Nejeh Jaba^b, Gérard Panczer^c, Khaled Bouzouita^{a,*}^a UR matériaux inorganiques, institut préparatoire aux études d'ingénieur de Monastir, 5019 Monastir, Tunisie^b Laboratoire d'électronique et de microélectronique, département de physique, faculté des sciences, 5019 Monastir, Tunisie^c UMR 5620 CNRS, laboratoire de physicochimie des matériaux luminescents, université Claude-Bernard Lyon 1, bâtiment A.-Kastler, 10, rue Ampère, 69622 Villeurbanne cedex, France

I N F O A R T I C L E

Historique de l'article :

Reçu le 31 mars 2010

Accepté après révision le 21 juin 2010

Disponible sur internet le 13 août 2010

Mots clés :

Britholites

Strontium

Néodyme

Spectroscopie Raman

Luminescence

Keywords:

Britholites

Strontium

Neodymium

Raman spectroscopy

IR

Luminescence

R É S U M É

Des fluorbritholites strontiques de formule générale $\text{Sr}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$, avec $0 \leq x \leq 6$, ont été préparées par réaction à l'état solide à des températures comprises entre 1200 et 1400 °C. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les échantillons préparés ne sont constitués d'une phase apatitique pure que pour $x \leq 2,5$. Pour des teneurs en substituants supérieures à cette valeur, il y a, en plus, formation de phases secondaires. La variation des paramètres de maille en fonction de x a montré que la solution solide formée est discontinue de part et d'autre de $x = 3$. Les spectroscopies Raman et infrarouge confirment l'incorporation des groupements silicate dans la structure de l'apatite, et montrent que cette incorporation induit dans la structure un certain désordre qui augmente avec l'augmentation des teneurs des ions Nd^{3+} et SiO_4^{4-} . Par ailleurs, des mesures d'absorption optique ont montré une grande variation de l'environnement local des ions Nd^{3+} , correspondant à l'existence de nouveaux sites spectroscopiques, mis en évidence par des mesures de luminescence.

© 2010 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

A B S T R A C T

Strontium fluorbritholites with the general formula $\text{Sr}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 6$), were prepared by solid state reaction at temperatures between 1200 and 1400 °C. The XRD analysis showed that a pure apatitic phase was formed only for $x \leq 2.5$. Above this value, there was formation of secondary phases. The variation of the lattice parameters as a function of x indicated that the formed solid solution was discontinuous on both sides of $x = 3$. The analysis by Raman and IR spectroscopies confirmed the incorporation of SiO_4 groups within the apatite lattice, and showed that this incorporation induced in the structure a disorder that increased with increasing content of Nd^{3+} and SiO_4^{4-} . Optical absorption measurements showed a wide variation in the local environment of Nd^{3+} ions, corresponding to the existence of new spectroscopic sites, evidenced by a luminescence study.

© 2010 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : khaled.bouzouita@ipeim.rnu.tn (K. Bouzouita).

1. Introduction

Les apatites constituant une grande famille de composés inorganiques ont été intensivement étudiées ces dernières décennies. Cela est attribué à leurs diverses applications et à la faculté de leur structure à générer de nouveaux matériaux grâce aux diverses substitutions qu'elle peut accepter [1–4]. Ainsi, elles sont utilisées comme biomatériaux [5,6], catalyseurs [7,8] et matériaux pour laser [9,10]. De plus, la littérature rapporte continuellement de nouveaux matériaux dont les applications restent à découvrir.

Les apatites sont représentées par la formule générale $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, où M est un cation bivalent (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , etc.), XO_4 est un groupement anionique trivalent (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , etc.) et Y un monoanion (F^- , Cl^- , OH^- , etc.). Elles cristallisent principalement dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_3/m$ [11–13]. Un arrangement quasi-compact des groupements XO_4^{3-} constituant le squelette de cette structure présente deux types de tunnels. Le premier, de symétrie locale C_3 , est occupé par quatre cations, notés M(1), qui sont entourés par neuf atomes d'oxygène. Le second tunnel présentant la symétrie C_s est plus large. Il est occupé par les six cations restants, notés M(2). Ces cations qui sont entourés par six atomes d'oxygène et un atome Y forment deux triangles équilatéraux alternés à la cote $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$, centrés sur l'axe sénnaire hélicoïdal.

En raison de la flexibilité de cette structure, les apatites peuvent s'accommoder de nombreuses substitutions, cationiques, anioniques ou les deux à la fois, conduisant à la formation de solutions solides totales ou partielles. Ainsi, la substitution d'un cation divalent par une terre rare trivalente (Ln^{3+}) et le groupement XO_4^{3-} trivalent par le groupement silicate tétravalent, SiO_4^{4-} , conduit à la formation de composés, appelés britholites [14,15]. Ces composés ont suscité un grand intérêt parmi les chercheurs en raison de leurs applications potentielles comme conducteurs ioniques [16,17] ou matrice pour le confinement des sous-produits de l'industrie nucléaire tels que les actinides mineurs ou les produits de fission à vie longue [18–24], notamment sur la base de bonnes résistances à l'altération [25–26] et à l'irradiation [27–29]. De plus, ces matériaux sont largement étudiés pour leurs propriétés de luminescence [30,31].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de fluorbritholites strontiques dopées au néodyme. Après avoir caractérisé les produits obtenus par diffraction des rayons X, spectroscopies de diffusion Raman et d'absorption infrarouge, nous avons procédé à l'étude de leurs propriétés optiques.

2. Protocole expérimental

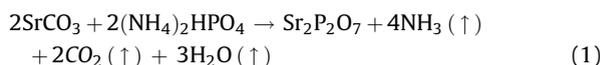
2.1. Synthèse

Des fluorbritholites de formule générale $Sr_{10-x}Nd_x(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_xF_2$ avec $0 \leq x \leq 6$, ont été préparées par réaction à l'état solide à partir de $SrCO_3$ (Cerac, 99,99 %), SrF_2 (Prolabo, $\geq 99,5$ %), Nd_2O_3 (Acros, 99,9 %),

SiO_2 (alpha, $\geq 99,5$ %), $(NH_4)_2HPO_4$ (Prolabo, $\geq 99,0$ %) et $Sr_2P_2O_7$.

2.1.1. Préparation de $Sr_2P_2O_7$

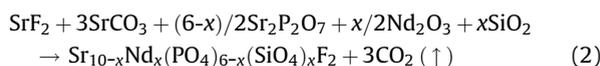
Le diphosphate de strontium a été préparé à partir de $(NH_4)_2HPO_4$ et $SrCO_3$ selon la réaction suivante :



Après avoir été broyés et homogénéisés dans un mortier en agate, les réactifs ont été mis en forme par pressage uniaxial à froid afin d'améliorer le contact entre particules et favoriser ainsi la réaction. Ensuite, les pastilles ont été calcinées à 1000 °C pendant 24 heures avec une vitesse de montée en température de 10 °C par minute.

2.1.2. Préparation des fluorbritholites

Les réactifs ont été pris dans des proportions stœchiométriques selon l'équation suivante :



avec $0 \leq x \leq 6$.

Après avoir été intimement mélangés dans un mortier en agate, les réactifs ont été, comme lors de la préparation de $Sr_2P_2O_7$, pressés à froid sous forme de pastille de 30 mm de diamètre. Ils ont ensuite subi deux traitements thermiques sous atmosphère dynamique d'argon. Le premier traitement a été réalisé à 900 °C pendant 12 heures dans le but d'évacuer les produits de décomposition, alors que le deuxième a eu lieu à des températures comprises entre 1200 et 1400 °C pendant des durées variant entre six et 12 heures, selon la teneur de l'échantillon en silicate. Pour tous les échantillons, ce dernier traitement a été appliqué à trois reprises, entrecoupées par une étape de broyage/homogénéisation et mise en forme. La vitesse de montée en température est de 10 °C par minute.

2.2. Techniques de caractérisation

L'identification des phases a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) au moyen d'un diffractomètre de marque PANalytical X'Pert Pro, utilisant la radiation $K\alpha$ du Cobalt ($\lambda = 1,789$ Å). Le domaine angulaire entre 10 et 60 °C en 2θ a été balayé par pas de 0,01 °C et un temps de comptage de 18 s par pas. L'identification des phases cristallines a été réalisée par comparaison des diffractogrammes obtenus avec les fichiers Joint Committee Powder Diffraction Standard (JCPDS) en utilisant le logiciel X'Pert HighScore Plus. Les paramètres de maille ont été déterminés par la méthode des moindres carrés.

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Micro-Raman Renishaw RM 1000, muni d'une source laser YAG : Nd^{3+} doublé en fréquence, émettant à 532 nm, et équipé d'un multi-détecteur de type CCD.

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été acquis dans le domaine 1350–450 cm^{-1} , au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque Perkin Elmer GX 2000, en utilisant des pastilles préparées à partir d'un mélange homogène de 1 mg de produit et 300 mg de KBr.

Les mesures d'absorption optique ont été effectuées dans les domaines proche-IR et visible à l'aide d'un spectrophotomètre doté d'une sphère intégratrice de type USB2000-VIS-NIR Ocean Optics.

Les spectres de luminescence ont été enregistrés dans le domaine spectral 1000–1400 nm au moyen d'un spectromètre Spectra-Physics 2018 équipé d'une source Laser Ar-Kr émettant à 514,5 nm. L'excitation émise est dispersée par un monochromateur Jobin-Yvon HRD1 ; la détection a été effectuée à l'aide d'un photomultiplicateur Hamamatsu HV 1250.

3. Résultats et discussion

3.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX des échantillons avec $0 \leq x \leq 6$ sont présentés sur la Fig. 1. Ils ont tous été identifiés par référence à la fiche JCPDS n° 00-50-1744, correspondant à la fluorapatite strontique de symétrie hexagonale et de groupe d'espace $P6_3/m$. Pour $x \leq 2,5$, les raies de diffraction de chaque composition appartiennent à la phase apatitique et aucune raie supplémentaire, susceptible d'appartenir à l'un des réactifs de départ ou à une quelconque phase secondaire, n'a été mise en évidence (Fig. 1a). Pour $x \geq 3$, les diffractogrammes renferment, en plus de celles de la phase apatitique, des raies supplémentaires dont les intensités augmentent avec x (Fig. 1b). Elles correspondent aux phases Sr_2SiO_4 et Nd_2SiO_5 dont les fiches JCPDS sont respectivement n° 01-076-1630 et n° 00-040-0284. Ces phases seraient formées respectivement selon les réactions suivantes :



En comparant les positions relatives des raies DRX de chaque échantillon substitué aux positions des raies de la fluorapatite pure, on constate qu'elles se déplacent progressivement du côté des angles élevés au fur et à mesure que l'apatite s'enrichit en substituants. Ce déplacement, consécutif à la contraction de la maille, peut servir de preuve à l'incorporation des ions Nd^{3+} et SiO_4^{4-} dans la structure apatitique. Les paramètres de maille, a et c , et le volume correspondant sont reportés dans le Tableau 1, tandis que leurs variations en fonction de x sont respectivement illustrées aux Fig. 2 et 3. Comme le montrent ces figures, les paramètres a et c ainsi que le volume de la maille diminuent linéairement et progressivement de part et d'autre de la valeur $x = 3$.

Pour $0 \leq x \leq 2,5$, l'évolution linéaire des courbes obéit à la loi de Vegard selon les équations suivantes :

$$a = (9,713 - 0,006x) \text{ \AA} \quad \sigma = 2,8 \times 10^{-4} \text{ \AA} \quad (5)$$

$$c = (7,284 - 0,012x) \text{ \AA} \quad \sigma = 4 \times 10^{-4} \text{ \AA} \quad (6)$$

$$V = (595,139 - 1,654x) \text{ \AA}^3 \quad \sigma = 2,6 \times 10^{-4} \text{ \AA}^3 \quad (7)$$

Dans ce domaine de composition, $\Delta a/a$ et $\Delta c/c$ ont comme valeurs respectives 0,09 et 0,27 %. On constate que la variation selon l'axe c est plus importante que selon l'axe a .

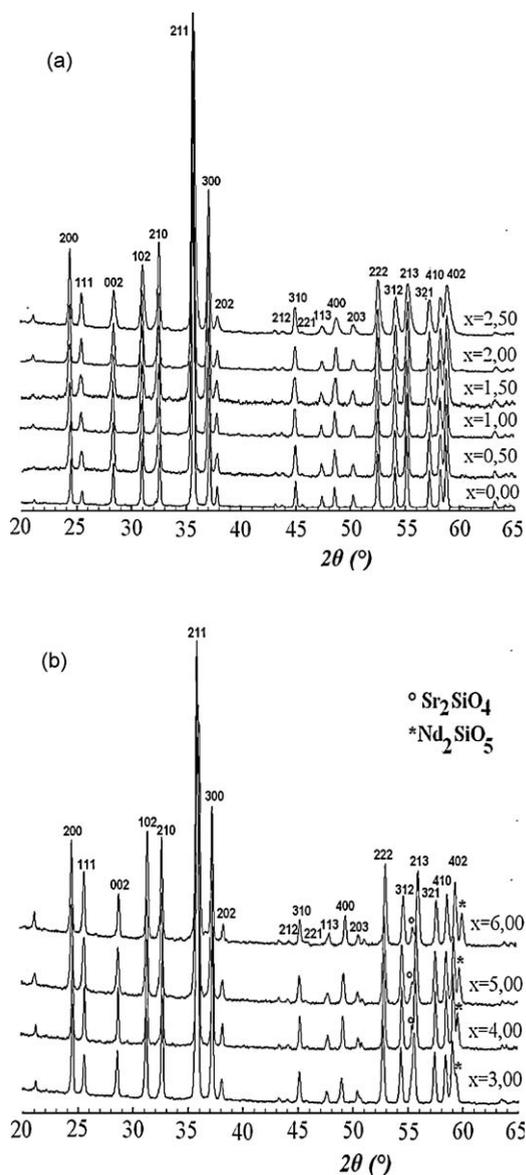


Fig. 1. Diagrammes DRX des échantillons de formule $Sr_{10-x}Nd_x(PO_4)_6-x(SiO_4)_x F_2$ (a) $0 \leq x \leq 2,5$; (b) $x \geq 3$.

Tableau 1
Paramètres cristallographiques des compositions étudiées.

Compositions	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$Sr_{10}(PO_4)_6F_2$	9,713(3)	7,287(7)	595,369(2)
$Sr_{9,5}Nd_{0,5}(PO_4)_{5,5}(SiO_4)_{0,5}F_2$	9,710(3)	7,277(5)	594,184(3)
$Sr_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$	9,707(4)	7,269(3)	593,164(4)
$Sr_{8,5}Nd_{1,5}(PO_4)_{4,5}(SiO_4)_{1,5}F_2$	9,704(2)	7,265(4)	592,472(2)
$Sr_8Nd_2(PO_4)_4(SiO_4)_2F_2$	9,702(4)	7,259(2)	591,738(2)
$Sr_{7,5}Nd_{2,5}(PO_4)_{3,5}(SiO_4)_{2,5}F_2$	9,699(1)	7,256(3)	591,291(3)
$Sr_7Nd_3(PO_4)_3(SiO_4)_3F_2$	9,697(2)	7,251(5)	590,477(3)
$Sr_6Nd_4(PO_4)_2(SiO_4)_4F_2$	9,669(5)	7,226(3)	585,048(3)
$Sr_5Nd_5(PO_4)(SiO_4)_5F_2$	9,643(2)	7,203(4)	580,053(4)
$Sr_4Nd_6(SiO_4)_6F_2$	9,619(2)	7,178(6)	575,166(3)

Pour $x \geq 3$, bien qu'il y ait formation de phases secondaires (Sr_2SiO_4 et Nd_2SiO_5), l'évolution linéaire des paramètres cristallographiques en fonction de x indique

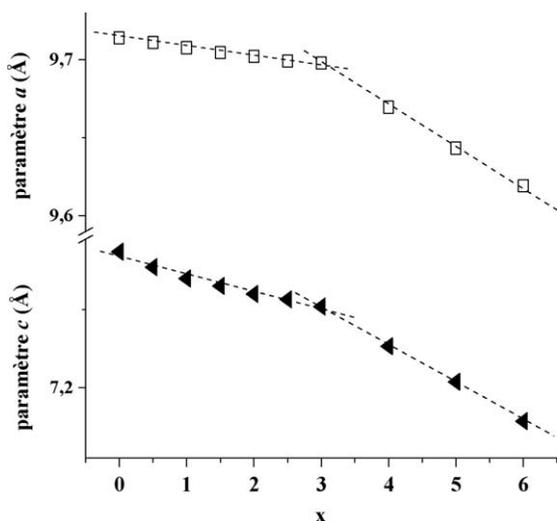


Fig. 2. Variation des paramètres cristallographiques a et c en fonction de x .

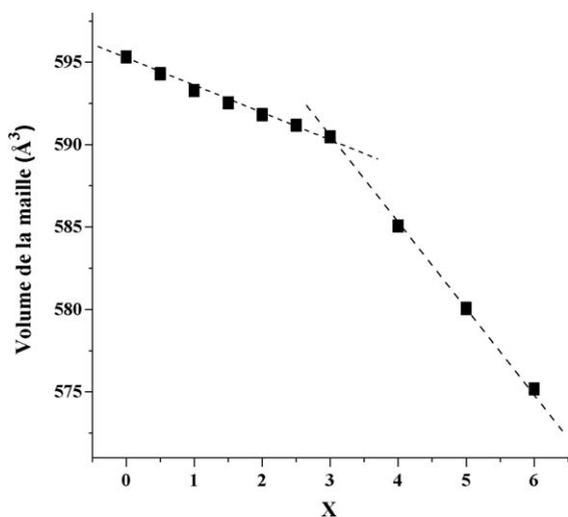


Fig. 3. Variation du volume V de la maille en fonction de x .

que la solution solide continue à se former, mais une partie seulement des quantités de substituants utilisées est incorporée dans l'apatite.

La diminution des paramètres cristallographiques avec x peut être reliée à la taille des ions en substitution. Cependant, si Sr^{2+} (coordination 9 : rayon ionique = 1,31 Å) a été remplacé par un ion plus petit Nd^{3+} (coord. 9 : r.i. = 1,16 Å) [32], PO_4^{3-} ($d_{\text{liaison P-O}} = 1,51$ Å) quant à lui, a été substitué par un ion plus volumineux, SiO_4^{4-} ($d_{\text{liaison Si-O}} = 1,62$ Å).

Boughzala et al., préparant des britholites strontiques au lanthane, ont observé une évolution inverse des paramètres de maille, lorsque les quantités incorporées de La^{3+} et SiO_4^{4-} augmentent : a croît et c diminue [33]. La solution solide formée est continue entre les compositions limites $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ et $\text{Sr}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$. Par ailleurs, l'affinement structural de ces phases par la méthode de Rietveld

[34] a montré, en accord avec des études antérieures [35–37], que les ions La^{3+} sont préférentiellement localisés dans les sites M(2) de la structure apatitique. Toutefois, cette tendance tend à s'atténuer avec l'augmentation de x . Dans la structure de l'apatite, l'axe a est plus influencé que l'axe c par les tailles respectives des sites M(2) et des tétraèdres XO_4 , alors que l'axe c est plutôt influencé par la taille des sites M(1).

L'évolution inverse du paramètre a dans les solutions solides au lanthane (a augmente) et dans leurs homologues au néodyme (a diminue) serait liée à la différence des tailles des deux cations qui sont respectivement incorporés dans les deux séries : La^{3+} (coord. 9 : r.i. = 1,21 Å) étant plus petit que Sr^{2+} (coord. 9 : r.i. = 1,31 Å), mais plus gros que Nd^{3+} (coord. 9 : r.i. = 1,16 Å). Ainsi, dans les solutions solides au lanthane, l'augmentation de a peut être expliquée par l'effet prépondérant sur l'axe a de la taille du groupement silicate devant celle de l'ion La^{3+} , alors que dans la série au néodyme, c'est l'effet de la taille de l'ion Nd^{3+} qui devient prépondérant devant celui de la taille de SiO_4^{4-} .

Quant à l'existence des deux domaines pour la solution solide de part et d'autre d'une valeur de x voisine de 3 environ, elle pourrait être due à une distribution différente des ions Nd^{3+} entre les deux sites cationiques M(1) et M(2). La détermination des taux d'occupation de ces sites par les ions Nd^{3+} pourrait contribuer à une meilleure compréhension de l'évolution des paramètres de maille en fonction de x et expliquer la discontinuité de la solution solide.

En raison de la formation de phases secondaires pour les compositions dont la teneur en substituants est supérieure à 2,5, nous nous sommes limités, dans la suite de ce travail, à l'étude des compositions pour lesquelles x est inférieur à cette valeur.

3.2. Spectroscopie de diffusion Raman

Les spectres acquis à la température ambiante, dans le domaine $350\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, sont représentés à la Fig. 4. Les attributions des bandes de vibration des groupements

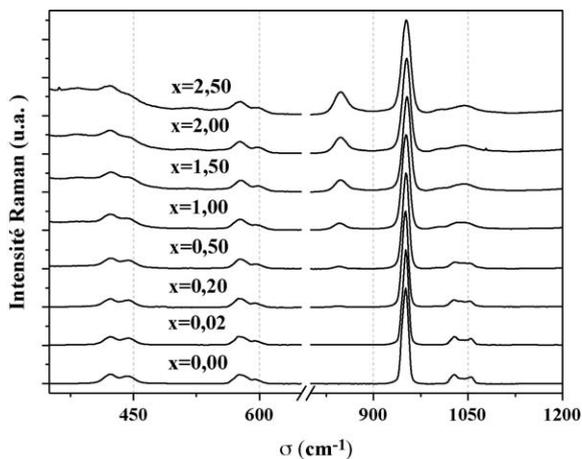


Fig. 4. Spectres de diffusion Raman des britholites de formule $\text{Sr}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$ avec $0 \leq x \leq 2,5$.

Tableau 2

Attribution et positions des bandes de diffusion Raman.

Compositions (cm^{-1})	PO_4^{3-}			SiO_4^{4-}				
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	952	442	1054	595	–	–	–	–
$\text{Sr}_{9,98}\text{Nd}_{0,02}(\text{PO}_4)_{5,98}(\text{SiO}_4)_{0,02}\text{F}_2$	952	442	1054	595	–	–	–	–
		422	1028	576				
$\text{Sr}_{9,8}\text{Nd}_{0,2}(\text{PO}_4)_{5,8}(\text{SiO}_4)_{0,2}\text{F}_2$	952	443	1053	595	845	–	–	–
		422	1028	576				
$\text{Sr}_{9,5}\text{Nd}_{0,5}(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{SiO}_4)_{0,5}\text{F}_2$	952	443	1053	595	845	–	–	–
		421	1029	576				
$\text{Sr}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	952	442	1043	595	846	385	868	–
		421	1001	576				
		–	1038	–				
$\text{Sr}_{8,5}\text{Nd}_{1,5}(\text{PO}_4)_{4,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}\text{F}_2$	952	443	1042	598	848	385	863	517
		423	1005	578				
$\text{Sr}_8\text{Nd}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$	952	446	1042	597	848	385	865	517
		–	1008	576				
$\text{Sr}_{7,5}\text{Nd}_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{SiO}_4)_{2,5}\text{F}_2$	952	445	1045	598	848	384	–	520
		–	1008	576				

PO_4 et SiO_4 ont été effectuées par comparaison avec des spectres de phases apatitiques de compositions similaires, rapportés dans la littérature [38,39]. Le Tableau 2 regroupe, pour les différentes compositions, les positions et les attributions des différentes bandes.

Pour l'échantillon non substitué, les bandes associées aux groupements PO_4 telles que celles observées à 952 cm^{-1} et entre $1053\text{--}1029 \text{ cm}^{-1}$ sont respectivement attribuées aux modes de vibration symétrique, ν_1 et antisymétrique ν_3 , alors que les bandes situées entre $421\text{--}442 \text{ cm}^{-1}$ et $595\text{--}576 \text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux modes de déformation symétrique ν_2 et antisymétrique, ν_4 . En plus de ces bandes, les spectres des échantillons substitués présentent des bandes supplémentaires associées aux groupements SiO_4 . Elles sont respectivement situées à 845 cm^{-1} (ν_1), 385 cm^{-1} (ν_2), 865 cm^{-1} (ν_3) et 517 cm^{-1} (ν_4). Les intensités relatives de ces absorptions augmentent avec l'augmentation de x , confirmant ainsi l'incorporation des groupements silicate dans la structure apatitique.

Afin d'évaluer l'influence de l'incorporation de la paire d'ions, Nd^{3+} et SiO_4^{4-} , sur la structure de l'apatite, nous avons suivi, en fonction de x , l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande la plus intense, ν_1 , relative au groupement phosphate. Selon Weber et al. [40], la largeur effective est définie par la relation :

$$\Delta\nu_{eff} = \int I(\nu)d\nu/I(\nu_p) \quad (8)$$

où $I(\nu)$ est l'intensité de diffusion Raman associée à la fréquence ν et $I(\nu_p)$ est l'intensité au niveau du pic ν_p .

La Fig. 5 illustre l'évolution de la largeur effective $\Delta\lambda_{eff}$ de cette bande en fonction de x . Comme le montre cette figure, $\Delta\lambda_{eff}$ croît avec l'augmentation de la quantité de Nd^{3+} incorporée ; elle varie de $12,0 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ à $19,8 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ lorsque x varie respectivement de 0 à 2,5. Cet élargissement serait dû au fait que chaque mode de vibration ne correspond plus à une seule fréquence mais plutôt à une distribution de fréquences à cause du désordre de la structure apatitique. Par ailleurs, en comparaison avec

d'autres structures apatitiques [41], la valeur $\Delta\lambda_{eff} = 12 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la composition phosphatée semble importante. Elle pourrait être due à une distorsion des tétraèdres PO_4 ou encore à l'existence de lacunes cationiques. Dans ce cas, le couplage entre le groupement PO_4 et ces défauts fait intervenir des modes de vibration locaux en plus des modes de vibration propres, contribuant ainsi à l'élargissement de cette bande. En outre, les impuretés que peuvent renfermer les réactifs utilisés peuvent introduire un certain désordre.

Avec l'incorporation de Nd^{3+} et SiO_4^{4-} , il y a accroissement du désordre de la structure, et aux modes de vibrations des groupements PO_4 évoqués précédemment, se superposent de nouveaux modes, localisés, dus au couplage des liaisons P–O avec leur environnement. De plus, la distribution des ions Nd^{3+} entre les deux sites cristallographiques M(1) et M(2) doit perturber profondément les modes

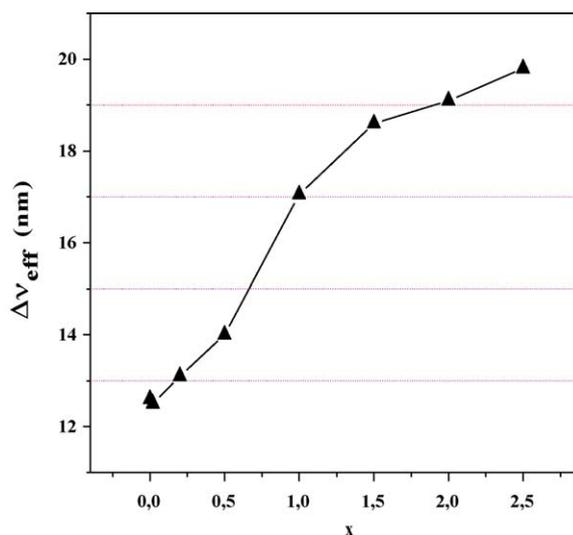


Fig. 5. Évolution de la largeur effective $\Delta\nu_{eff}$ de la bande de diffusion Raman ν_1 du groupement PO_4 en fonction de x .

Tableau 3
Attribution et positions des bandes d'absorption infrarouge.

Compositions (cm^{-1})	PO_4^{3-}			SiO_4^{4-}				
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	948	458	1028	590	–	–	–	–
$\text{Sr}_{9,98}\text{Nd}_{0,02}(\text{PO}_4)_{5,98}(\text{SiO}_4)_{0,02}\text{F}_2$	947	457	1031	590	–	–	–	506
$\text{Sr}_{9,8}\text{Nd}_{0,2}(\text{PO}_4)_{5,8}(\text{SiO}_4)_{0,2}\text{F}_2$	945	455	1034	567	837	–	997	–
$\text{Sr}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	945	–	1035	593	869	–	1003	508
$\text{Sr}_8\text{Nd}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$	945	453	1039	567	839	–	1003	507
$\text{Sr}_{7,5}\text{Nd}_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{SiO}_4)_{2,5}\text{F}_2$	945	–	1043	593	869	–	1003	548
			1082	567	870	–	1005	548
					840	–		508
					871			548

normaux de vibration et contribuer alors à l'étalement de la largeur des bandes de diffusion.

3.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge sont présentés sur la Fig. 6, et les valeurs des positions relatives de leurs bandes d'absorption sont consignées dans le Tableau 3. Leur attribution a été réalisée en se référant à la littérature [42,43]. Le spectre de l'échantillon non substitué montre les bandes caractéristiques de la fluorapatite. En plus des bandes relatives aux modes de vibrations des groupements PO_4 , les spectres des échantillons substitués présentent des absorptions associées aux groupements SiO_4 situées à 839–870 (ν_1), 997 (ν_3) et 508–548 (ν_4) cm^{-1} . Leurs intensités augmentent tandis que celles des bandes relatives aux groupements phosphate diminuent au fur et à mesure que la quantité de silicate utilisée augmente. Il est à signaler que les modes ν_1 et ν_2 des groupements PO_4 et SiO_4 sont non actives en absorption IR. Cependant, en raison des distorsions de ces groupements, les modes ν_1 et ν_2 pour PO_4 , et le mode ν_1 pour SiO_4 deviennent observables. Comme pour les bandes de diffusion Raman, on note l'élargissement des bandes d'absorption IR qui

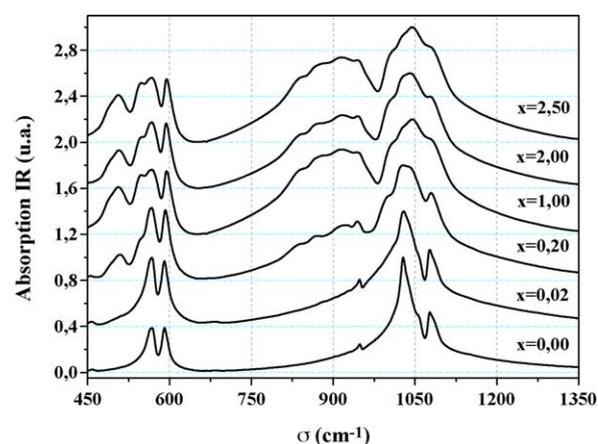


Fig. 6. Spectres IR des britholites de formule $\text{Sr}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$ avec $0 \leq x \leq 2,5$.

serait dû à l'augmentation du désordre dans la structure apatitique, évoqué précédemment.

3.4. Absorption optique

Dans le but de recueillir des informations complémentaires sur les changements structuraux intervenant dans la matrice étudiée, des mesures d'absorption optique ont été effectuées. Pour les échantillons substitués avec $0 < x \leq 2,5$, les spectres ont été acquis, dans le domaine 400–1000 nm, à la température ambiante en utilisant comme référence une poudre non dopée, de telle sorte que les seules raies d'absorption observées sont celles correspondant à l'ion Nd^{3+} , et plus particulièrement aux transitions internes de la configuration $4f^3$.

Sur la Fig. 7 est présenté le spectre d'absorption de l'échantillon pour $x = 0,2$, avec les attributions des différentes bandes ; l'état fondamental étant le niveau $^4\text{I}_{9/2}$. La bande relative à la transition $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$, centrée approximativement autour de 807 nm, est la plus intense. Elle présente une largeur à mi-hauteur d'environ

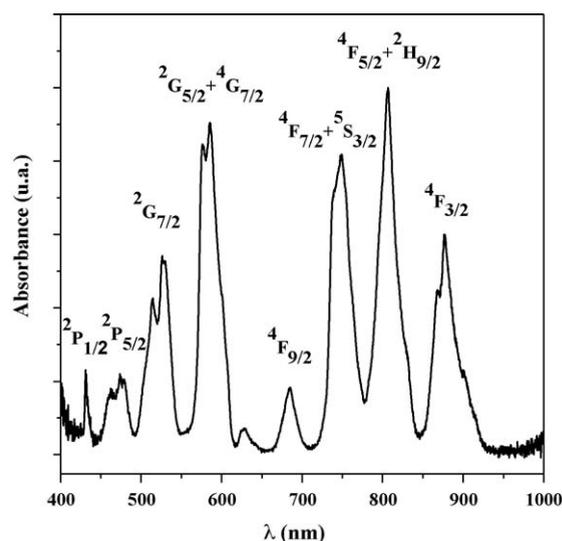


Fig. 7. Spectre d'absorption optique de l'échantillon $\text{Sr}_{9,8}\text{Nd}_{0,2}(\text{PO}_4)_{5,8}(\text{SiO}_4)_{0,2}\text{F}_2$.

19,0 nm \pm 0,1 nm. Cette valeur, plus importante que celles observées pour des monocristaux d'apatite au strontium ou au baryum dopés aux ions Nd^{3+} [44,45], peut être interprétée en termes de multitude de sites, due probablement à une plus grande modification de l'environnement local des ions Nd^{3+} dans la structure étudiée.

Les spectres d'absorption des échantillons pour $0,2 < x \leq 2,5$, normalisés par rapport à l'intensité de la bande observée à environ 807 nm, sont montrés sur la Fig. 8. Certaines de leurs bandes présentent une structuration, probablement due à la multiplicité Stark [46]. Notons que la structuration de ces bandes montre un changement en fonction de la composition, correspondant à une augmentation (\uparrow) ou diminution (\downarrow) de l'absorbance relative à certaines lignes structurales (Fig. 8). Rappelons que les mesures d'absorption des ions activateurs sont sensibles aux changements structuraux de la matrice hôte. Ce changement serait dû, dans ce cas, à la multiplication des environnements locaux des ions Nd^{3+} au fur et à mesure que leur teneur augmente. Cela est en accord avec les résultats de diffusion Raman qui montrent qu'il y a multiplication des environnements structuraux des ions Nd^{3+} avec l'augmentation de leur quantité.

3.5. Spectroscopie d'émission

Les mesures de luminescence ont été effectuées dans la gamme spectrale 1000–1400 nm. Sur la Fig. 9 est présenté le spectre de l'échantillon pour $x=0,02$. Ce spectre comporte deux bandes d'émission centrées à 1054 et 1324 nm. Elles sont respectivement attribuées aux transitions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Parmi ces bandes, celle associée à la transition électronique ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ est la plus intense ; la valeur de sa largeur effective $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ est d'environ $19,5 \pm 0,1$ nm. En plus des raies caractéristiques de l'ion Nd^{3+} , le spectre comporte une raie supplémentaire centrée autour de 1160 nm. Elle figure aussi sur le spectre de l'échantillon non substitué. (Fig. 9 en trait interrompu). Elle serait due à un centre luminescent présent en tant qu'impureté.

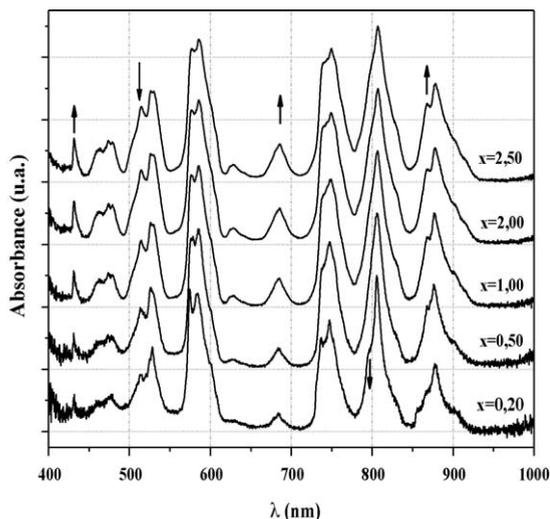


Fig. 8. Spectres d'absorption optique des britholites de formule $\text{Sr}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$ avec $0,2 \leq x \leq 2,5$.

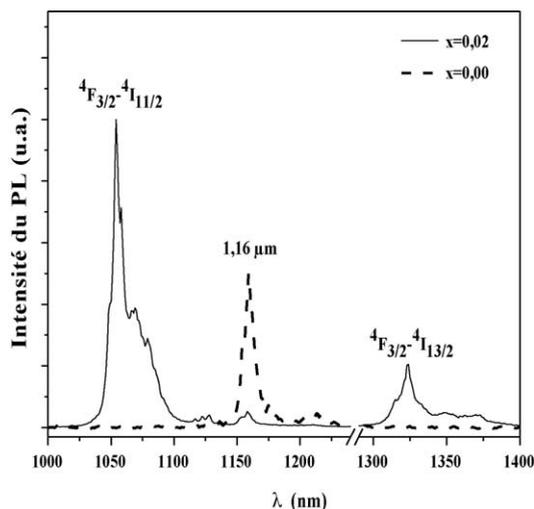


Fig. 9. Spectre de luminescence des échantillons $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ et $\text{Sr}_{9,98}\text{Nd}_{0,02}(\text{PO}_4)_5,98(\text{SiO}_4)_{0,02}\text{F}_2$ ($T = 300$ K ; $\lambda_{\text{exc}} = 514,5$ nm).

Sur la Fig. 10 sont montrés les spectres obtenus pour les échantillons pour $x=0,02$, $0,20$ et $2,00$. Ils ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande observée à $\lambda_p = 1054$ nm dont l'élargissement croît avec l'augmentation de x . Cet élargissement est plus prononcé du côté des basses énergies ($\lambda > \lambda_p$). L'encart de la Fig. 10 présente la variation de sa largeur effective $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ en fonction de x . Comme le montre ce graphique, la largeur croît de $19,7 \pm 0,1$ nm à $34,0 \pm 0,1$ nm lorsque x varie de $0,02$ à $2,00$. Notons que l'élargissement s'accroît au-delà de $x=0,20$.

Du point de vue structural, l'élargissement des bandes d'émission peut être interprété en termes d'une nouvelle distribution des environnements locaux des ions Nd^{3+} correspondant à de nouveaux sites spectroscopiques dont le nombre se trouve supérieur à celui des sites cristallographiques théoriques. Pour certains composés, il peut atteindre 11 sites spectroscopiques inéquivalents [47].

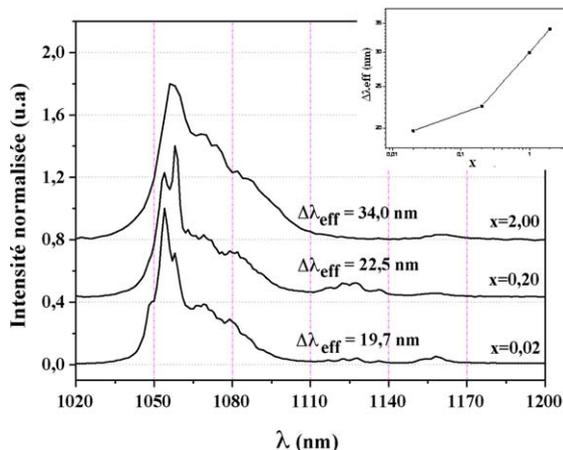


Fig. 10. Spectres de luminescence des britholites de formule $\text{Sr}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$ avec $x = 0,02$, $0,20$ et $2,00$.

4. Conclusion

L'objectif de ce travail a été la préparation par réaction à l'état solide de fluorbritholites strontiques contenant du néodyme de formule générale $\text{Sr}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$ avec $0 \leq x \leq 6$. Dans le but d'étudier l'effet de l'incorporation de la paire d'ions Nd^{3+} et SiO_4^{4-} sur la structure de l'apatite, les produits obtenus ont été caractérisés par différentes techniques.

L'étude par DRX a montré que l'obtention d'une phase apatitique pure n'est possible que pour $x \leq 2,5$. Au-delà de cette valeur il y a, en plus, formation des phases secondaires Sr_2SiO_4 et Nd_2SiO_5 . La variation des paramètres de maille en fonction de x a montré qu'il y a formation d'une solution solide discontinue de part et d'autre de $x = 3$. L'analyse par spectroscopies Raman, IR et absorption optique montre l'existence d'une multiplication des environnements locaux des ions Nd^{3+} , qui crée dans la structure de l'apatite un certain désordre dont l'amplitude augmente avec x . Les mesures de luminescence ont montré que ces environnements correspondent à de nouveaux sites spectroscopiques.

Références

- [1] S. Naray-Szabo, Z. Kristallogr. 75 (1930) 387.
- [2] J.C. Elliot, P.E. Mackie, R.A. Young, Science 180 (1973) 1055.
- [3] L. Boyer, J. Carpena, J.L. Lacout, J. Solid State Ionics 95 (1997) 121.
- [4] B. Badraoui, A. Aïssa, A. Bigi, M. Debbabi, M. Gazzano, J. Solid State Chem. 179 (2006) 3065.
- [5] A. Bigi, E. Boanini, C. Capuccini, M. Gazzano, Inorg. Chim. Acta 360 (2007) 1009.
- [6] K. Cheng, W. Weng, H. Wang, S. Zhang, Biomaterials 26 (2005) 6288.
- [7] M.I. Dominguez, F. Romero-Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Applied Catal. 87 (2009) 245.
- [8] Y. Matsumura, S. Sugiyama, H.J.B. Hayashi, J.B. Moffat, J. Solid State Chem. 114 (1995) 138.
- [9] S.A. Payne, L.D. Deloach, L.K. Smith, W.L. Kway, J.B. Tassano, W.F. Krupke, B.H.T. Chai, G. Loutts, J. Appl. Phys. 76 (1) (1994) 497.
- [10] K.B. Steinbruegge, T. Henningsen, R.H. Hopkins, R. Mazelsky, N.T. Melamed, E.P. Riedel, G.W. Roland, Appl. Opt. 11 (1972) 999.
- [11] K. Sudarsanan, R.A. Young, Acta Crystallogr. B 25 (8) (1969) 1534.
- [12] D. McConnell, Apatites Applied Mineralogy, Springer, New York, Vienna, 1963, pp. 5.
- [13] M.I. Kay, R.A. Young, A.S. Posner, Nature 204 (1964) 1050.
- [14] R. El Ouenzerfi, C. Goutaudier, G. Panczer, B. Moine, M.T. Cohen-Adad, M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Arighuib, J. Solid State Ionics 156 (2003) 209.
- [15] J. Felsche, J. Solid State Chem. 5 (1972) 266.
- [16] E. Béchade, I. Julien, T. Iwata, O. Masson, P. Thomas, E. Champion, K. Fukuda, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 2717.
- [17] L. Boyer, B. Piriou, J. Carpena, J.L. Lacout, J. Alloys Comp. 311 (2000) 143.
- [18] J. Carpena, J.R. Kienast, K. Ouzegane, C. Jehano, Geol. Soc. Am. Bull. 100 (1988) 1237.
- [19] H. Hikada, T. Sugiyama, M. Ebihara, P. Holliger, Earth Planet. Sci. Lett. 122 (1994) 173.
- [20] J. Carpena, V. Sère, in: Proceedings Fourth Joint EC-CEA Final Meeting, Saclay, 1995, pp. 225.
- [21] O. Terra, N. Dacheux, F. Audubert, R. Podor, J. Nucl. Mater. 352 (2006) 224.
- [22] N. Dacheux, N. Clavier, A.C. Robisson, O. Terra, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Guy, C. R. Chimie 7 (2004) 1141.
- [23] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, J. Nucl. Mater. 354 (2006) 49.
- [24] O. Terra, F. Audubert, N. Dacheux, C. Guy, R. Podor, J. Nucl. Mater. 366 (2007) 70.
- [25] E. Du Fou de Kerdaniel, N. Clavier, N. Dacheux, O. Terra, R. Podor, J. Nucl. Mater. 362 (2007) 451.
- [26] E. Veilly, E. Du Fou de Kerdaniel, J. Roques, N. Dacheux, N. Clavier, Inorg. Chem. 47 (2008) 10971.
- [27] S. Soulet, J. Chaumont, J.C. Krupa, J. Carpena, J. Nucl. Mater. 289 (2001) 194.
- [28] S. Soulet, J. Carpena, J. Chaumont, J.C. Krupa, M.O. Rualt, J. Nucl. Mater. 299 (2001) 227.
- [29] J. Chaumont, S. Soulet, J.C. Krupa, J. Carpena, J. Nucl. Mater. 301 (2002) 122.
- [30] Y.U.K. Voronko, G.V. Maksimova, A.A. Sobol, Opt. Spektrosk. (USSR) 70 (1991) 203.
- [31] A.O. Wright, M.D. Seltzer, J.B. Gruber, B.H.T. Chai, J. Appl. Phys. 78 (1995) 2456.
- [32] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751.
- [33] K. Boughzala, E. Ben Salem, A. Ben Chirfa, E. Gaudin, K. Bouzouita, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 1221.
- [34] K. Boughzala, E. Ben Salem, F. Kooli, P. Gravereau, K. Bouzouita, J. Rare Earth 26 (2008) 483.
- [35] L.W. Schreder, M. Mathew, J. Solid State Chem. 26 (1978) 383.
- [36] M.E. Fleet, Y. Pan, J. Solid State Chem. 112 (1994) 78.
- [37] C. Meis, J. Nucl. Mater. 289 (2001) 167.
- [38] J. Neubauer, H. Pollmann, Neues Jahrb. Mineral. Abh. 168 (3) (1995) 237.
- [39] S. Khorari, R. Cahay, A. Rulmont, P. Tarte, Eur. J. Solid State Chem. 31 (1994) 921.
- [40] M.J. Weber, J.D. Myers, D.H. Blackburn, J. Appl. Phys. 52 (1981) 2944.
- [41] M.D. O'Donnell, R.G. Hill, R.V. Law, S. Fong, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 377.
- [42] B.O. Fowler, Inorg. Chem. 13 (1) (1974) 194.
- [43] A. Antonakosa, E. Liarokapis, T. Leventouri, Biomaterials 28 (2007) 3043.
- [44] X.X. Zhang, P. Hong, G.B. Loutts, J. Lefaucheur, M. Bass, B.H.T. Chaic, J. Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 3205.
- [45] G.B. Loutts, C. Bonner, C. Meegoda, H. Ries, J. Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 303.
- [46] R. El Ouenzerfi, G. Panczer, C. Goutaudier, M.T. Cohen-Adad, B. Moine, M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Arighuib, J. Opt. Mater. 16 (2001) 301.
- [47] P. Hong, X.X. Zhang, R.E. Peale, H. Weidner, M. Bass, B.H.T. Chai, J. Appl. Phys. 77 (1995) 294.