



HAL
open science

Cristallochimie et luminescence de quelques oxydes et fluorures de l'indium

Thitinai Gaewdang

► **To cite this version:**

Thitinai Gaewdang. Cristallochimie et luminescence de quelques oxydes et fluorures de l'indium. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : 1993BOR10627 . tel-00138171

HAL Id: tel-00138171

<https://theses.hal.science/tel-00138171>

Submitted on 23 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 999

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **M. Thitinai GAEWDANG**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE SCIENCE DES MATERIAUX

Titre : **CRISTALLOCHIMIE ET LUMINESCENCE DE QUELQUES
OXYDES ET FLUORURES DE L'INDIUM**

Soutenue le : **24 Novembre 1993**

Après avis de : MM. B. JACQUIER
D. VIVIEN

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. P. HAGENMULLER, Professeur
A.S. BARRIERE, Professeur
J.P. CHAMINADE, I.R., CNRS
J. ETOURNEAU, Professeur
B. JACQUIER, D.R., CNRS
D. VIVIEN, Professeur

Président
Examineurs

*A ma mère,
A la mémoire de mon père,
A ma famille,*

*A mes amis,
A tous ceux qui me sont chers,*

à Ngamnit

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de l'Université de BORDEAUX I.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER, Directeur Honoraire, pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à mon travail et l'honneur qu'il m'a fait de présider le Jury de cette thèse.

Toute ma respectueuse reconnaissance s'adresse à Monsieur le Professeur J.ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce travail.

Monsieur B. JACQUIER, Directeur de Recherche au CNRS, à l'Université Claude Bernard de LYON, m'a fait l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance. Je tiens également à le remercier pour sa collaboration.

Monsieur D. VIVIEN, Professeur à l'UPCM et à l'ENSCP, Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide du CNRS, a accepté d'être rapporteur de ma thèse et a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Je lui exprime toute ma profonde reconnaissance.

Toute ma gratitude s'adresse aussi à Monsieur A.S. BARRIERE, Professeur à l'Université de BORDEAUX I, pour avoir accepté de porter un jugement sur ce travail.

Monsieur J.P. CHAMINADE, Ingénieur au CNRS, a dirigé mon travail. Sa compétence et ses qualités humaines ont été pour moi une aide précieuse tout au long de ce travail. Qu'il veuille trouver ici mes plus vifs remerciements.

Monsieur le Professeur M. POUCHARD a suivi mon travail avec toute sa compétence. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur C. FOUASSIER, Directeur de Recherche au CNRS, m'a aidé dans mes recherches avec beaucoup de gentillesse, de présence et d'efficacité. Qu'il me soit permis de lui adresser mes remerciements pour m'avoir fait bénéficier de sa compétence dans le domaine de la spectroscopie optique.

Monsieur le Professeur J. GRANNEC m'a apporté son aide dans le domaine délicat de la synthèse de fluorures. Je l'en remercie très vivement.

Monsieur P. GRAVEREAU, Maître de Conférence à l'Université de BORDEAUX I, a collaboré efficacement à ce travail. Il m'a fait bénéficier de ses grandes compétences dans le domaine de la cristallographie. Je lui exprime ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier vivement Monsieur A. GARCIA, Chargé de Recherche au CNRS, qui a participé à la réalisation de ce travail. Sa disponibilité et son aide constante dans le domaine de la spectroscopie m'ont été précieuses. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et ma sincère amitié.

J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs L. GONZALEZ-MESTRES et D. PERRET-GALLIX, Directeurs de Recherche au CNRS, qui ont été à l'origine de ce travail.

Je tiens à remercier Messieurs B. CHAMBON, D. DRAIN et Y. MESSOUS de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, pour leur précieuse collaboration en scintillation sous irradiation α .

Je tiens à remercier également Monsieur R. MAHIOU de l'Université de CLERMONT-FERRAND, qui m'a apporté son aide dans la mesure des temps de déclin de la luminescence.

Mes remerciements vont également à Messieurs J.P. CAZORLA, P. DORDOR, P. DUBERGE, M. DUPEYRON, R. DUPEYRON, P. DURAND, F. GUILLEN, P.V. HUONG, M. LAHAYE, A. LARROCHE, B. LESTIENNE, J.C.LAUNAY, L. LOZANO, E. MARQUESTAUT, C. PARENT, L. RABARDEL, J.M. TALLON, A. TRESSAUD, L. TRUT et J. VILLOT.

Je ne saurais oublier tous mes camarades, et notamment F. ARROUY, E. BEN SALEM, P. BEZDIKA, J.M. BOBE, A. CAHOREAU, V. CHEVRIER, M. COUTANCEAU, J. FRISON, M. FOUAD, J.F. GERVAIS, H. GUENGARD, P. MESNARD, C. MONROUX, L. NGANGA, S. NGUYEN-LAN, A. OÇAFRAIN, S. PETIT, A. ROUGIER, M. TRARI et H.J. ZHANG.

Je tiens à remercier Monsieur O. VIRAPHONG et sa famille pour l'aide et l'amitié qu'ils ont témoignées à mon égard.

Je tiens également à remercier Madame CHAMINADE pour son aide précieuse qui m'a permis de rédiger ce mémoire dans un français correct.

Que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, notamment F. CASTEX, en soient très sincèrement remerciés.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
BIBLIOGRAPHIE	5
<u>CHAPITRE I</u>	
LE NEUTRINO	
I.1. DEFINITION GENERALE	7
I.2. LES NEUTRINOS DU SOLEIL	8
BIBLIOGRAPHIE	15
<u>CHAPITRE II</u>	
CROISSANCE CRISTALLINE ET ETUDE DE LA LUMINESCENCE D'OXYDES FORTEMENT CONCENTRES EN INDIUM	
II.1. INTRODUCTION	18
II.2. CROISSANCE CRISTALLINE, ETUDES STRUCTURALE ET OPTIQUE DE In_2TiO_5	20
II.2.1. Introduction	20
II.2.2. Techniques expérimentales	20
II.2.2.1. Préparation de la poudre	20
II.2.2.2. Expériences de croissance cristalline de In_2TiO_5	20
II.2.3. Etudes structurale et de la luminescence de In_2TiO_5	25

CHAPITRE III

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE QUELQUES FLUOROINDATES D'ELEMENTS ALCALINS

III.1. INTRODUCTION	99
III.2. METHODES DE PREPARATION	102
III.2.1. Fluorures de départ	102
III.2.2. Préparation des poudres	102
III.2.3. Croissance cristalline	102
III.3.DETERMINATION STRUCTURALE DU TETRAFLUROINDATE DE LITHIUM LiInF_4	103
III.4.CROISSANCE CRISTALLINE ET ETUDE DE LA LUMINESCENCE DE CERIUM (III) DANS LES FLUORURES D'INDIUM DE TYPE ELPASOLITE $\text{A}_2\text{A}'\text{InF}_6$ ($\text{A}=\text{Rb},\text{K}$, $\text{A}'=\text{K},\text{Na}$)	112
III.4.1. Croissance cristalline	112
III.4.1.1. La phase $\text{K}_2\text{NaInF}_6:\text{Ce}^{3+}$	112
III.4.1.2. La phase $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Ce}^{3+}$	118
III.4.1.3. La phase $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}$	118
III.4.2. Luminescence de Ce^{3+} dans les fluorures d'indium de type elpasolite	125
III.4.2.1. Spectres d'émission et d'excitation de Ce^{3+}	125
III.4.2.2. Travaux antérieurs	138
III.4.2.3. Rappel structural	140
III.4.2.4. Discussions et prospectives	141
BIBLIOGRAPHIE	150
CONCLUSION GENERALE	155

ANNEXES

ANNEXE I :	CROISSANCE CRISTALLINE	160
ANNEXE II :	CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	168
LEGENDES DES FIGURES		177
LEGENDES DES TABLEAUX		180

INTRODUCTION GENERALE

La mesure des flux et des distributions en énergie des neutrinos solaires constitue l'un des plus riches sujets de l'astrophysique. Toutefois la détection des neutrinos de basse énergie pose un problème expérimental extrêmement difficile à résoudre, lié à un taux d'événements très petit et à un signal d'interaction avec la matière relativement faible.

Une des techniques de mesure actuellement proposées met en jeu l'interaction des neutrinos avec des noyaux spécifiques produisant, dans l'état final, des particules pouvant être détectées. Ainsi dans des articles récents (1,2,3,4), il a été suggéré d'utiliser des matériaux riches en indium. En effet la réaction de déclin β inverse de l'isotope 115 de l'indium selon Raghavan (5)



conduit à l'état excité de l'étain qui revient à l'état fondamental en émettant deux γ à 498 et 115 keV respectivement. La bonne conversion de la réaction ainsi que la durée de vie courte de l'état excité (3,3 μs) permettraient la détection en temps réel des neutrinos. Pour cela il faut synthétiser un matériau à base d'indium qui aurait la propriété d'émettre de la lumière détectable par un photomultiplicateur.

Le choix d'un matériau comme détecteur repose donc sur un certain nombre de critères:

- forte concentration en indium,
- bon rendement lumineux,
- fluorescence à décroissance rapide,
- croissance cristalline compatible avec l'obtention de gros monocristaux.

La durée de vie de l'état excité de l'étain étant très courte, celle du niveau émetteur du détecteur doit donc être également rapide. Or la durée de vie de l'émission du niveau $5d^1$ de l'ion Ce^{3+} est courte (de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes), la transition $5d \rightarrow 4f$ satisfaisant à la règle de changement de parité. En conséquence, des matrices à la fois riches en indium et susceptibles d'être dopées en Ce^{3+} ont été envisagées.

Ce mémoire est composé de trois parties. Dans une première partie, nous exposerons la motivation de ce travail et l'intérêt que revêt pour la communauté des astrophysiciens et des physiciens des particules la signature des neutrinos solaires. Nous présenterons ensuite l'intérêt du choix de l'indium comme matériau détecteur et les diverses solutions envisagées.

Le second chapitre sera consacré à l'étude de composés oxygénés riches en indium. Nos critères de choix ont porté sur des composés dont le pourcentage en indium était élevé et dont la structure apparaissait compatible avec un dopage par ion terre-rare. La plupart des essais de dopage par l'ion Ce^{3+} se sont avérés négatifs ; cependant au cours de cette recherche a été mise en évidence une luminescence intrinsèque, à basse température, dans les composés In_2TiO_5 , $In_2Ge_2O_7$, $In_2Si_2O_7$ et In_6WO_{12} . Aussi une étude de ces matériaux a été entreprise. Dans chaque cas seront précisées les caractéristiques cristallographiques et optiques. Nous tenterons d'explicitier pour chacun d'entre eux l'origine de cette fluorescence intrinsèque. Nous comparerons ensuite nos résultats à ceux rencontrés dans la littérature. De plus l'obtention de monocristaux de ces différentes phases sera envisagée et discutée.

Une étude récente menée au Laboratoire de Chimie du Solide a conduit à l'obtention et la caractérisation de monocristaux de borate d'indium dopé au Tb^{3+} . Cependant la durée de vie de l'état excité du Tb^{3+} (6) était incompatible avec l'application envisagée. Aussi le dopage par l'ion Ce^{3+} a-t-il été tenté. Quelles que soient les conditions de préparation utilisées nous n'avons pas réussi à obtenir de luminescence. En revanche, la phase isotype du Sc, $ScBO_3$, avait été préparée pure, dopée au Ce^{3+} et caractérisée du point de vue optique (7,8,9). Ceci nous a incité à étudier la solution solide $In_xSc_{1-x}BO_3$ pure et dopée au Ce^{3+} . Nous présenterons dans un paragraphe ultérieur de ce chapitre, les résultats chimiques, cristallographiques et optiques de cette étude.

Les difficultés rencontrées lors de la substitution de l'indium III par le cérium III dans des matrices à base d'oxyde d'indium nous ont conduit à remplacer ces dernières par des matrices fluorées; le troisième chapitre sera consacré à cette étude. Le fluoroindate de lithium, $LiInF_4$, a été d'abord envisagé. Les tentatives de dopage par l'ion Ce^{3+} se sont avérées négatives ; de plus $LiInF_4$ ne présente pas de luminescence intrinsèque. Cependant l'obtention d'un monocristal nous a incité à en effectuer une détermination structurale complète qui constituera le troisième paragraphe de ce chapitre.

Notre choix s'est ensuite porté sur les phases de type elpasolite $A_2A'InF_6$ ($A = Rb, K, A' = K, Na$). En effet ce type structural (double perovskite ordonnée) apparaît favorable à l'introduction d'ions dopants (M^{3+}) d'éléments de transition ou de terres rares. Si le rapport massique de l'indium dans ces phases n'est pas optimal, il importait cependant, pour une meilleure compréhension des phénomènes, d'étudier une matrice dopée au Ce^{3+} . Aussi avons-nous entrepris la préparation des phases K_2NaInF_6 , K_3InF_6 , Rb_2KInF_6 pures et dopées. La luminescence du Ce^{3+} au sein de ces trois réseaux hôtes sera décrite et discutée, sur poudre pour les deux premières, sur cristal pour Rb_2KInF_6 .

Enfin dans un souci de clarté et afin d'alléger le texte, nous avons regroupé un certain nombre de données et de techniques expérimentales sous forme d'annexes.

Au delà des applications potentielles des matrices à base d'indium, ce travail s'inscrit dans un cadre de recherche plus fondamentale, une meilleure connaissance de la chimie de l'indium.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION GENERALE

- (1) L. GONZALEZ-MESTRES et D. PERRET-GALLIX
Ann. Physique, 3, 181 (1988).
- (2) L. GONZALEZ-MESTRES et D. PERRET-GALLIX
in : Neutrinos 88, Boston, 1988 (World Scientific, Singapore, 1989).
- (3) L. GONZALEZ-MESTRES
Nuclear Physics B (Proc. Suppl.), A28, 478 (1992).
- (4) M. AVENIER, G. BAGIEU, R. BRISSOT, J.F. CAVAGNAC, J. COLLET,
D.H. KOANG, D. LEBRUN, F. MINOT et A. STUTZ
Nuclear Physics B (Proc. Suppl.), A28, 496 (1992).
- (5) R.S. RAGHAVAN
Phys. Rev. Letters, 37, 259 (1976).
- (6) J.P. CHAMINADE, A. GARCIA, M. POUCHARD, C. FOUASSIER,
B. JACQUIER, D. PERRET-GALLIX et L. GONZALEZ-MESTRES
J. Crystal Growth, 99, 799 (1990).
- (7) G. BLASSE et A. BRIL
J. Chem. Phys., 47, 5139 (1967).
- (8) T. HOSHINA et S. KUBONIWA
J. Phys. Soc. Jpn., 32, 771 (1972).
- (9) G. BLASSE et G.J. DIRKSEN
Inorg. Chim. Acta, 145, 303 (1988).

CHAPITRE I

LE NEUTRINO

I.1. DEFINITION GENERALE

Les particules élémentaires "briques fondamentales" à partir desquelles est construit tout l'univers peuvent se distinguer selon les interactions qu'elles subissent et selon leur caractère de boson ou de fermion (Tableau I).

TABLEAU I

Classification des particules suivant leur spin et leurs interactions (d'après réf. 1).

Spin et symétries de permutation	Classes de particules			
	Photons	Leptons		Hadrons
Spin entier ou nul Bosons	Photons			Mésons (pions, kaons, résonances mésoniques)
Spin demi-entier Fermions		Leptons chargés	Neutrinos	Baryons (nucléons, Λ, Σ, Ξ , résonances baryoniques)
Interactions				Toutes interactions dont l'interaction forte
	Pas d'interaction forte			

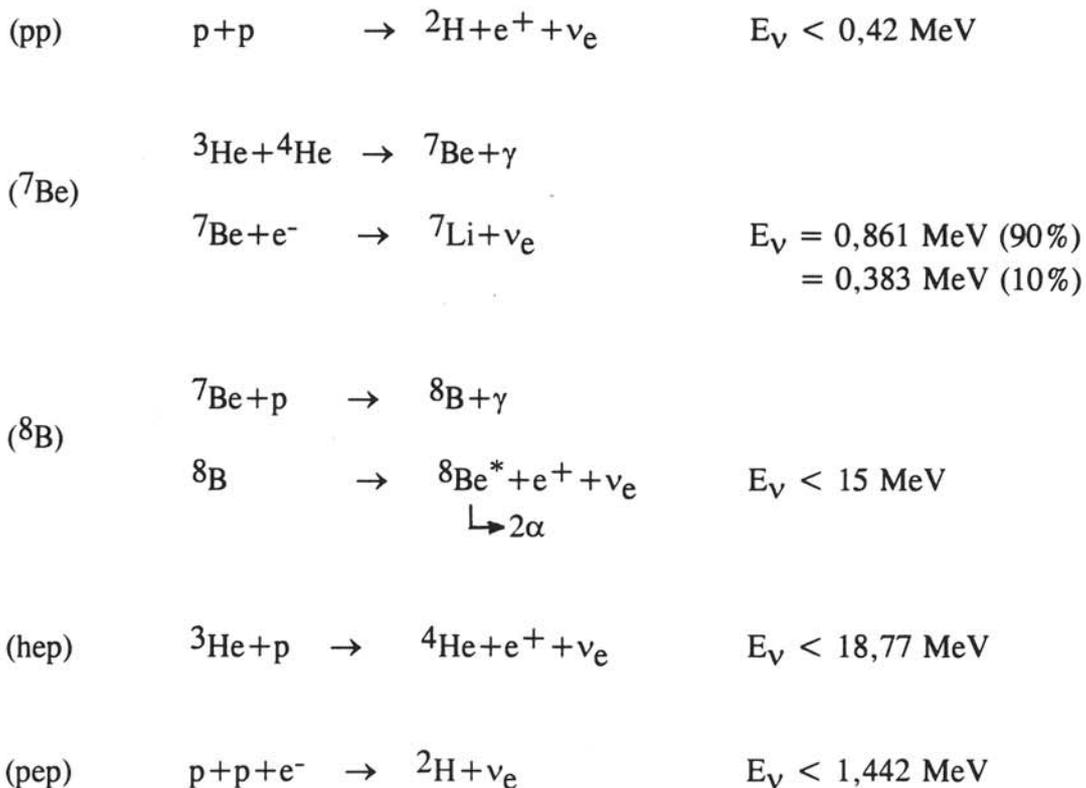
Certaines particules, e.g. proton, neutron... (les "hadrons") sont dotées d'une force de courte portée que l'on appelle "l'interaction forte". C'est cette force qui rend possible la stabilité du noyau atomique alors que le bilan de charge électrique en interdirait l'existence en présence de la seule interaction coulombienne (répulsion électrostatique entre charges du même signe).

D'autres particules (les "leptons") sont découplées de l'interaction forte, e.g. l'électron ou le neutrino. Les leptons semblent exister par paires : une particule de charge égale à celle de l'électron (l'électron, le muon ou le τ) accompagnée d'une particule neutre (le neutrino d'électron, le neutrino de muon ou le neutrino de τ). Ces doublets sont à leur tour accompagnés des doublets de leurs antiparticules respectives. Les neutrinos présentent cette propriété remarquable d'être à la fois sans charge électrique et découplés des interactions fortes. Leurs masses ne sont pas connues et pourraient être très faibles, voire nulles, dans ce cas ils voyageraient à la vitesse de la lumière. Ils peuvent donc traverser de très grandes épaisseurs de matière sans être absorbés et cette propriété unique fait des

neutrinos les seules sondes de la dynamique interne des étoiles, accessibles à l'observation. L'intérêt des neutrinos recouvre aussi plusieurs domaines : l'astrophysique, la physique des particules et la physique nucléaire.

I.2. LES NEUTRINOS DU SOLEIL

Les neutrinos sont produits dans les réactions thermonucléaires, au centre du soleil ($T \approx 1.5 \times 10^7$ K, $kT \approx 1$ keV). Chaque réaction de nucléosynthèse produit un spectre caractéristique des neutrinos de basse énergie, notamment ceux de la chaîne proton-proton (pp):



qui, dans le modèle standard, constituent la composante dominante (1). Le flux total, dans ce modèle, est largement dominé par des neutrinos de très basse énergie et en particulier ceux produits par la réaction pp ($6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), avec une énergie inférieure à 420 keV. Cette très basse énergie est à l'origine des difficultés liées à leur détection.

La figure 1 représente le flux différentiel des neutrinos solaires prédit par le modèle standard du soleil. Les neutrinos du cycle dit CNO (carbone, azote, oxygène) correspondent à la fusion de 4 protons en un alpha (α) à travers des réactions impliquant des éléments. Il s'agit des neutrinos dits du ${}^{13}\text{N}$, du ${}^{13}\text{O}$ et du ${}^{17}\text{F}$.

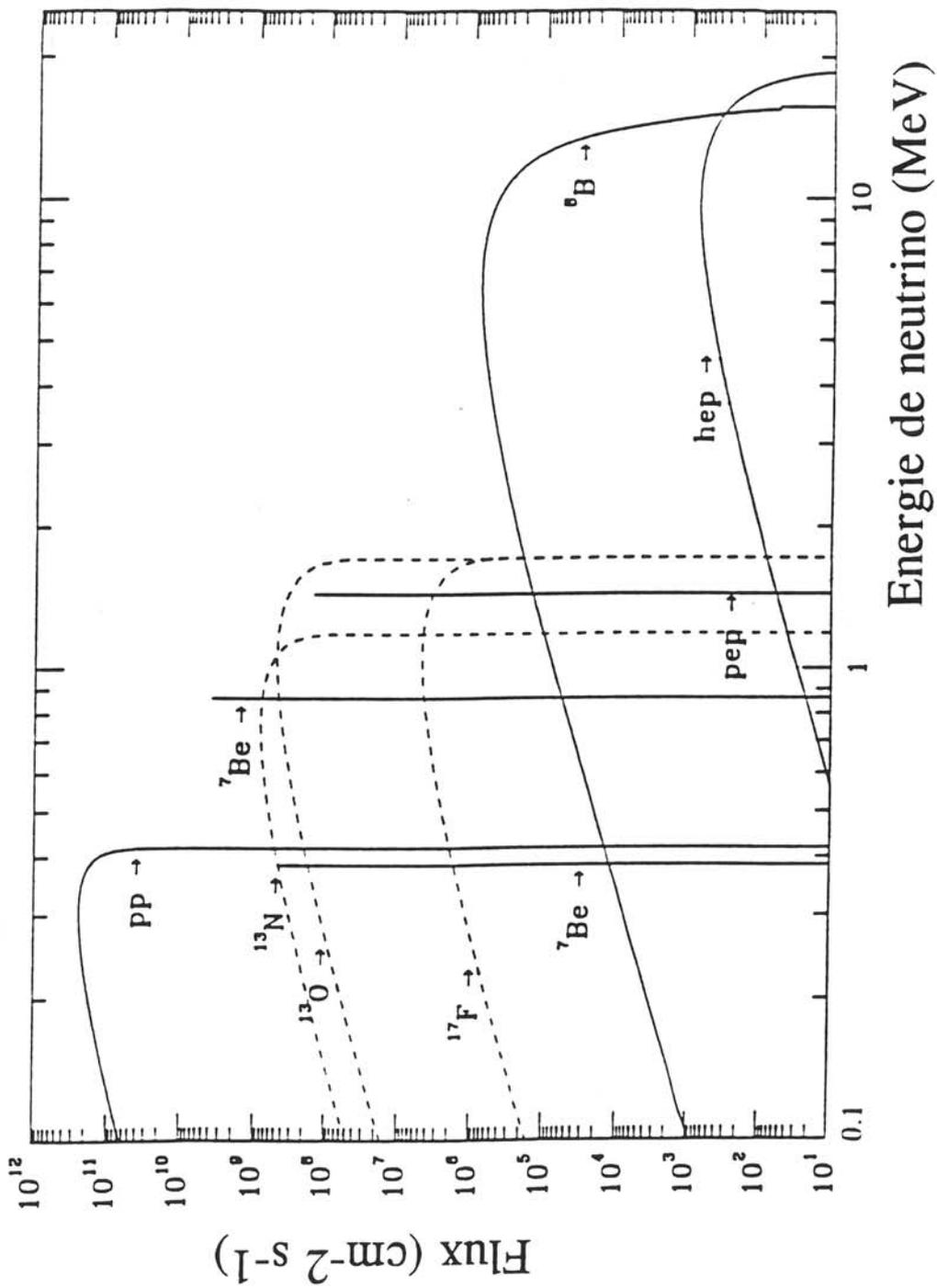


Figure 1 - Flux de neutrinos solaires prédit par le modèle standard du soleil (en $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{MeV}^{-1}$) (d'après réf. 1).

A cause des faibles sections efficaces de capture des neutrinos de basse énergie par la matière, ils peuvent atteindre la terre sans être absorbés (le rayon du soleil $\approx 7 \times 10^{10}$ cm avec une densité centrale $\approx 150\text{g/cm}^3$). La luminosité en neutrinos du soleil est très grande, $L_{\theta}(\nu) = 8 \times 10^{31} \text{ erg.s}^{-1}$, d'après le modèle standard du soleil. Elle correspond à un flux, sur terre, $\Phi_{\nu} \approx 6,6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, soit $\sim 10^{12}$ fois supérieur au flux des rayons cosmiques chargés au niveau de la mer. Il est donc très important de mettre au point des techniques permettant de détecter ces neutrinos.

Deux types d'expériences ont été réalisées à ce jour, elles sont basées sur les réactions suivantes:



(expérience de HOMESTAKE, Davis et al. depuis 1964 (2)).



(SAGE et GALLEX, expériences proposées dans les années 80 et en cours de produire les premières données (3,4)).

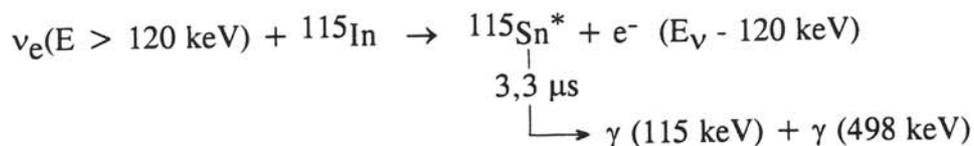
Ce sont des expériences radiochimiques et qui fournissent une seule donnée : le flux intégré au-dessus d'un certain seuil. Il ne s'agit pas d'expériences en temps réel (l'extraction chimique a lieu plusieurs jours ou semaines après l'événement), et de ce fait il est impossible de déterminer l'énergie du neutrino incident ou de caractériser l'événement par rapport à tout bruit de fond.

Les premiers résultats des expériences radiochimiques (2-5) semblent faire état d'un flux de neutrinos solaires nettement inférieur à celui prédit par le modèle standard du soleil. Ces expériences sont sensibles uniquement à des neutrinos d'électrons (HOMESTAKE aux neutrinos issus de la réaction du ${}^8\text{B}$, SAGE et GALLEX à une partie du spectre des neutrinos de pp).

De nombreuses questions agitent la communauté scientifique : le modèle astrophysique est-il correct? Les expériences radiochimiques (fournissant une mesure du flux intégré dans un certain domaine d'énergie) sont-elles crédibles? Y-a-t-il un phénomène lié à la physique des neutrinos (oscillations ou moment magnétique anormal), qui modifie leur spectre entre le centre du soleil et leur arrivée sur terre? Ainsi il pourrait y avoir deux types de transformations appelées oscillations qui diminueraient le nombre de neutrinos : les oscillations "de saveur" (transformation d'un neutrino d'électron en un neutrino de muon ou de τ) et celles violant le nombre leptonique (transformant un neutrino en un antineutrino).

Leur existence réelle n'a pas été confirmée à ce jour en dehors de spéculations théoriques. L'intérêt d'une détection en temps réel des neutrinos solaires est primordial pour lever ces ambiguïtés.

Or, seule l'utilisation d'une cible d'indium semble permettre d'envisager une telle possibilité. Le problème principal est le rejet du bruit de fond (la signature avec une cible au ^{71}Ga serait très faible), que l'on espère atteindre à l'aide de la coïncidence retardée (6) :



Le principal problème, commun à tous les détecteurs proposés pour les neutrinos solaires, réside dans le faible taux d'événements espérés par unité de masse, qui oblige à prévoir de très grands détecteurs. Dans le cas du gallium, le taux d'événements attendus est de 132_{-17}^{+20} SNU dans le modèle standard du soleil (compte tenu des incertitudes dans les éléments de matrices nucléaires dans le calcul des sections efficaces du détecteur). La SNU, "solar neutrino unit", est l'unité employée pour évaluer la performance d'un détecteur de neutrinos solaires ($1 \text{ SNU} = 10^{-36}$ événements par atome et par seconde). L'indium est, sur ce plan, supérieur au gallium, avec un taux d'événements attendus de 639_{-321}^{+640} (les incertitudes sur les éléments de matrices nucléaires étant plus importantes). On s'attend, typiquement, à un événement par jour pour 3,5 tonnes d'indium.

Le faible taux d'événements espérés pose de très sérieux problèmes liés au rejet du bruit de fond radioactif. En particulier, l'indium 115 est radioactif: le ^{115}In produit environ 1 evt/g.s de désintégrations β avec une énergie maximum de 485 keV. On peut voir, Fig.2, le spectre β du ^{115}In comparé à la position des spectres des électrons produits par les différents types de neutrinos solaires (pp, Be et pep). On a le rapport écrasant :

$$\frac{\text{Événements de radioactivité } \beta}{\text{Événements de } \nu \text{ solaires}} \approx 6 \times 10^6$$

à rejeter à l'aide de la signature de la coïncidence retardée.

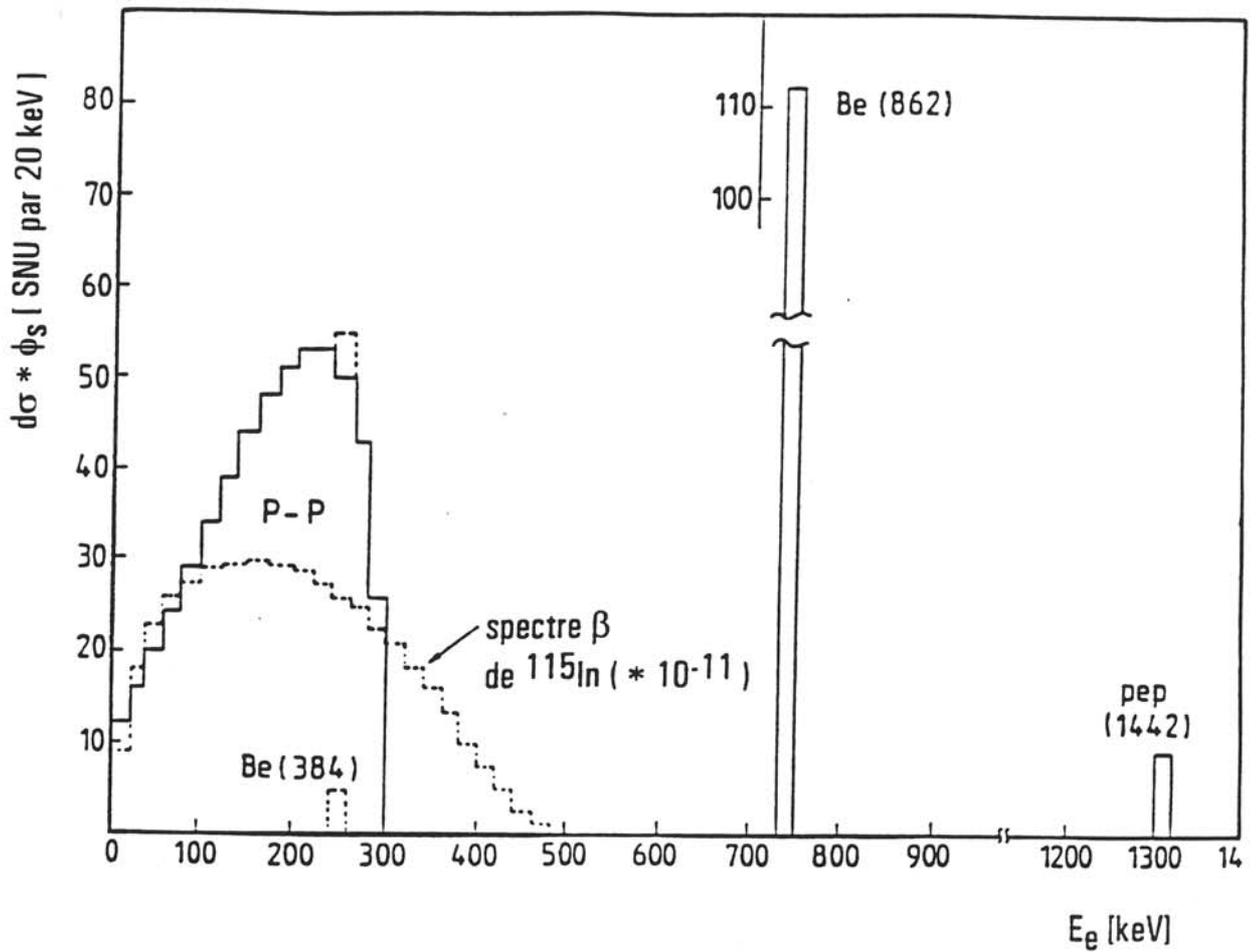


Figure 2 - Spectres en énergie des différents neutrinos solaires et de la désintégration β de ^{115}In (d'après réf. 12).

Le rejet du bruit de fond, d'après l'idée de Raghavan (6) est basé sur la coïncidence retardée, dans une porte d'environ 10 μ s, entre le β^- de la réaction β -inverse du ^{115}In avec un neutrino solaire et les deux γ de la désintégration du $^{115}\text{Sn}^*$. Il a été estimé par la suite par plusieurs groupes que l'ensemble des bruits de fond (coïncidences $\beta\beta$ et $\beta\beta\beta$ de l'indium radioactif, coïncidence entre un β de l'indium et un γ erratique émettant les deux γ du ^{115}Sn) peut être obtenu avec les conditions suivantes (7,8):

- 1 - Résolution temporelle ≈ 100 ns,
- 2 - Résolution en énergie $\approx 10\%$ à 100 keV,
- 3 - Segmentation effective du détecteur en $\approx 10^6$ cellules élémentaires pour 4 tonnes d'indium,
- 4 - Très faible radioactivité intrinsèque du détecteur (≈ 1 evt/keV.kg.jour) dans la région $E \approx 600$ keV.

Ces conditions ne sont pas rigides. Par exemple, une meilleure résolution en énergie (e.g. 10 fois) peut compenser un bruit de fond plus élevé en radioactivité intrinsèque (≈ 100 fois). Elles sont, toutefois, très difficiles à remplir. De nombreuses techniques ont été proposées à cet effet:

- a - Scintillateurs liquides (6),
- b - Scintillateurs solides dopés à l'indium (9),
- c - Scintillateurs monocristallins à base d'un composé d'indium (7,8),
- d - Semi-conducteurs à base de composés d'indium (10),
- e - Colloïdes de billes supraconductrices (11),
- f - Jonctions tunnel supraconductrices avec de l'indium massif supraconducteur (12),
- g - Détection simultanée de lumière et de phonons avec des monocristaux d'un composé d'indium scintillant, refroidis à très basse température (5,13).

Les voies a et b ont été abandonnées. La voie d se heurte à des problèmes de segmentation et de technologie des semi-conducteurs. La voie e pose des problèmes de métallurgie et de physique de base des colloïdes de billes supraconductrices. La voie f semble demander des développements techniques très difficiles et se heurte également au problème de la segmentation. D'où l'intérêt des voies c et g (14) dont la deuxième est une extension de la première visant à faciliter le rejet du bruit de fond radioactif. Dans les deux cas, le dopage au Ce^{3+} a été jusqu'à présent la solution envisagée (les propriétés des scintillateurs à base de Ce^{3+} étant en principe relativement stables par rapport à la

température). La voie g est vraisemblablement le seul moyen de satisfaire aux conditions 1-4 (la détection de phonons permettant d'augmenter considérablement la segmentation effective), mais la voie c pourrait permettre des expériences moins ambitieuses que la détection des neutrinos solaires (e.g. l'étude des oscillations neutrino-antineutrino auprès d'un réacteur).

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

- (1) J.N. BAHCALL
Neutrino Astrophysics, Cambridge University Press (1989).
- (2) R. DAVIS et al.
in : Neutrino 90-Proc. of the 21st Int. Cosmic Ray Conf., University of Adelaide, Australia, Ed. R.J. Protheroe (1990).
- (3) A.I. ABAZOV, O.L. ANOSOV, E.L. FAIZOV, V.N. GAVRIN,
A.K. KALIKHOV, T.V. KNODEL, I.I. KNYSHENKO, V.N. KORNOUKOV,
S.A. MEZENTSEVA, I.N. MIRMOV, A.V. OSTRINSKY, A.M. PSHUKOV,
N.E. REVZIN, A.A. SHIKHIN, P.V. TIMOFEYEV, E.P. VERETENKIN,
V.M. VERMUL, G.T. ZATSEPIN; T.J. BOWLES, B.T. CLEVELAND,
S.R. ELLIOTT, H.A. O'BRIEN, D.L. WARK, J.F. WILKERSON, R. DAVIS, Jr.,
K. LANDE, M.L. CHERRY et R.T. KOUZES
Phys. Rev. Lett., 67, 3332 (1991).
- (4) P. ANSELMANN et al.
Phys. Lett. B285, 390 (1992).
- (5) L. GONZALEZ-MESTRES
in : Proceeding of TAUP-91, Toledo, Ed. Nuclear Physics Proceedings (1991).
- (6) R.S. RAGHAVAN
Phys. Rev. Lett., 37, 259 (1976).
- (7) L. GONZALEZ-MESTRES et D. PERRET-GALLIX
Ann. Physique, 3, 181 (1988).
- (8) L. GONZALEZ-MESTRES et D. PERRET-GALLIX
in : Neutrinos 88, Boston, 1988 (World Scientific, Singapore, 1989).

- (9) L. GONZALEZ-MESTRES
Communication privée.
- (10) J. LUND et al.
in : Low temperature Detectors for Neutrinos and Dark Matter-II,
Ed. L.Gonzales-Mestres et D. Perret-Gallix, Frontières (1988).
- (11) Rapport de la Jeune Equipe "Neutrino-Indium" du CNRS (GPS de l'ENS,
LPC Collège de France, Ecole Polytechnique, DPhPE Salay, IP Strasbourg,
LAPP Annecy), January 1987.
- (12) N. BOOTH
in : Superconducting and Low Temperature Particle Detectors, Ed. G. Chardin et
G. Waysand, Nuclear Physics Proceedings (1988).
- (13) L. GONZALEZ-MESTRES
in : Low Temperature Detectors for Neutrinos and Dark Matter - IV,
Ed. N. Booth, Frontières (1991).
- (14) L. GONZALEZ-MESTRES et D. PERRET-GALLIX
Nucl. Inst. Meth., A279, 382 (1989).

CHAPITRE II

**CROISSANCE CRISTALLINE ET ETUDE DE LA
LUMINESCENCE D'OXYDES FORTEMENT
CONCENTRES EN INDIUM**

II.1. INTRODUCTION

Une étude bibliographique a été réalisée sur les composés oxygénés de l'indium avec pour but, dans un premier temps de recenser ceux contenant une forte concentration en indium. Une dizaine de phases ont ainsi été sélectionnées, elles figurent au tableau I. Leur préparation sous forme d'échantillons pulvérulents a été effectuée et, pour certaines d'entre elles, sous forme de monocristaux. Le dopage par l'ion Ce^{3+} a été envisagé. En effet l'ion cérium III, qui comporte un seul électron $4f^1$, présente une durée de vie très courte (quelques dizaines de nanosecondes) résultant d'une transition optique permise (transition dipolaire électronique interconfiguration) et semble le plus adapté. Toutes les tentatives entreprises ont échoué ; en effet la stabilisation du Ce au degré III au sein des matrices oxydes nécessite des conditions requises de température et de pression partielle d'oxygène (T élevée et $pO_2 < 10^{-5}$ atm (1-3)). Au contraire, In_2O_3 présente :

- à $1400^\circ C$, même sous atmosphère d'oxygène, une légère perte d'oxygène et l'apparition d'une phase In_2O_{3-x} (avec $x \approx 0,01$ à $1400^\circ C$)

- dès $1200^\circ C$ pour une $pO_2 < 10^{-5}$ atm (4,5), une sublimation dissociative selon la réaction (4) :



- sous atmosphère réductrice, l'apparition d'indium métallique (In^0).

Un tel problème avait été signalé dans la littérature (6-9), les essais d'obtention de $InBO_3:Ce^{3+}$ par Hoshina et al. (10) et $In_2Si_2O_7:Ce^{3+}$ par Tsujimoto et al. (11) n'avaient pu aboutir.

En revanche, les composés isostructuraux du Sc, $ScBO_3$ et $Sc_2Si_2O_7$ par exemple ont pu être dopés au Ce^{3+} (10,12). Le rayon ionique de Sc^{3+} est inférieur à celui de In^{3+} ($r_{Sc^{3+}} = 0,745 \text{ \AA}$, $r_{In^{3+}} = 0,80 \text{ \AA}$ et $r_{Ce^{3+}} = 1,01 \text{ \AA}$ (13)) et donc l'effet observé n'est pas d'origine stérique. Ceci provient du fait que les oxydes de Sc sont difficilement réductibles et que des conditions de température élevée associées à une atmosphère inerte ou légèrement réductrice compatible avec la stabilisation de Ce^{3+} peuvent être utilisées.

Un test systématique de luminescence a alors été effectué à température ambiante et à température de l'azote liquide à l'aide d'un spectrofluorimètre.

En effet certains composés de l'indium possèdent une luminescence intrinsèque. Cette fluorescence peut être due à l'indium (cas de In_2O_3 , de LaInO_3 et de InMGaO_4 ($M=\text{Zn}, \text{Mg}$) (14-17)) ou à des groupements oxygénés (dans le cas de la solution solide $\text{InTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ (18) et de InVO_4 (19)). Un certain nombre de composés préparés présente une luminescence à la température de l'azote liquide: In_2TiO_5 , $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{In}_6\text{WO}_{12}$. Une étude optique systématique à caractère fondamental a alors été entreprise et sera développée dans ce chapitre : spectres d'émission et d'excitation, extinction thermique, durée de vie, etc... origine de la luminescence en relation avec les données structurales.

Enfin, il a été possible de mettre en évidence un domaine de composition où l'indium coexiste avec le dopant Ce^{3+} au sein de la solution solide $\text{In}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$.

Dans chaque cas présenté, nous nous sommes efforcé de préparer des échantillons monocristallins. Ces cristaux ont alors été également caractérisés du point de vue optique.

TABLEAU I

Composés oxygénés de l'indium étudiés

Composés	Pourcentage massique en In	Luminescence à $\lambda_{\text{exc.}} > 240 \text{ nm}$	
		à 300 K	à 77 K
CaIn_2O_4	68,8	-	-
InBO_3	66,1	-	-
$\text{SrCa}_2\text{In}_6\text{O}_{12}$	65,7	-	-
$\text{In}_6\text{WO}_{12}$	64,7	-	+
In_2TiO_5	64,2	-	+
$\text{BaCa}_2\text{In}_6\text{O}_{12}$	62,7	-	-
SrIn_2O_4	60,2	-	-
$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	57,7	-	+
$\text{BaSr}_2\text{In}_6\text{O}_{12}$	57,7	-	-
CdIn_2O_4	56,6	-	-
BaIn_2O_4	53,3	-	-
In_2TeO_6	50,7	-	-
CaInBO_4	50,0	-	-
$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	47,2	-	+

+ luminescence

- pas de luminescence

II.2. CROISSANCE CRISTALLINE, ETUDES STRUCTURALE ET OPTIQUE DE In_2TiO_5

II.2.1. Introduction

In_2TiO_5 est la seule phase connue à ce jour dans le diagramme binaire In_2O_3 - TiO_2 (20, 21). Une étude structurale réalisée en 1975 par Sénégas et al. (21) a montré que In_2VO_5 cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma. Cette même étude indique aussi que In_2TiO_5 est isotype de In_2VO_5 .

Il y a quelques années, In_2TiO_5 légèrement dopé au Sn, Sb, W, Zn, Cd, Na et K a fait l'objet d'un brevet (22). Kazuhiro et al. y étudient les propriétés de transmission optique dans le visible dans le but de trouver en In_2TiO_5 dopé un remplaçant à ITO.

Compte tenu de la forte teneur en indium de In_2TiO_5 , il était intéressant d'étudier ses éventuelles propriétés de luminescence sous excitation UV.

II.2.2. Techniques expérimentales

II.2.2.1. Préparation de la poudre

La synthèse de In_2TiO_5 sous forme de poudre s'effectue à partir d'un mélange stoechiométrique des oxydes In_2O_3 et TiO_2 de haute pureté (99,999%). Le mélange est chauffé à 1250°C à l'air pendant 2 jours en creuset de platine. La phase obtenue est contrôlée par diffraction des rayons X réalisée à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips.

II.2.2.2. Expériences de croissance cristalline de In_2TiO_5

Des essais de fusion à haute température ($T > 1600^\circ\text{C}$) ayant révélé la décomposition de In_2TiO_5 , la croissance cristalline par la méthode de flux a alors été envisagée. Le principe de cette méthode est décrit dans l'annexe I.

Un grand nombre de flux a été testé et les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau II. Le protocole expérimental choisi est le suivant :

TABLEAU II

Travaux en croissance cristalline sur la phase In_2TiO_5

N° exp.	Flux	Composition du mélange de départ (mole %)	Température de palier (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/h)	Cristaux obtenus	Dimensions (mm ³)
1	PbO+PbF ₂	In ₂ TiO ₅ : 14 PbO : 43 PbF ₂ : 43	1250	3	PbTiO ₃ et In ₂ O ₃	1 x 1 x 0,5 1 x 1 x 1
2	PbO	In ₂ TiO ₅ : 7 PbO : 93	1250	3	(1-x)PbO-xTiO ₂ (x = 0,095)	3 x 3 x 2
3	Na ₂ WO ₄	In ₂ TiO ₅ : 8 Na ₂ WO ₄ : 92	1250	3	NaInO ₂	1 x 0,5 x 0,1
4	PbO+V ₂ O ₅	In ₂ TiO ₅ : 6 PbO : 63 V ₂ O ₅ : 31	1250	3	In ₂ TiO ₅ (colorés)	0,4 x 0,3 x 0,3
8	KF+NaF +Na ₂ B ₄ O ₇	In ₂ TiO ₅ : 10 KF : 39 NaF : 28 Na ₂ B ₄ O ₇ : 23	1000	3	In ₂ O ₃	0,2x 0,2 x 0,2
14	Li ₂ Mo ₂ O ₇	In ₂ TiO ₅ : 9 Li ₂ Mo ₂ O ₇ : 91	1250	3	In ₂ TiO ₅ (colorés)	2 x 1,5 x 1
19	Li ₂ Mo ₂ O ₇	In ₂ O ₃ : 8 TiO ₂ : 8 Li ₂ Mo ₂ O ₇ : 84	1250	3	In ₂ TiO ₅ (colorés)	1,5 x 1 x 1
18	PbO + PbF ₂ + MoO ₃	In ₂ O ₃ : 3 TiO ₂ : 6 MoO ₃ : 25 PbO : 30 PbF ₂ : 36	1270	3	PbTiO ₃	1 x 0,5 x 0,5

Le produit synthétisé (In_2TiO_5) ou les constituants de départ (In_2O_3 - TiO_2) et le flux choisi ($\approx 30\text{g}$ au total) sont intimement mélangés dans un mortier d'agate (les proportions flux-soluté sont précisées au tableau II). Le mélange est placé dans un creuset de platine recouvert par un chapeau de platine pour limiter l'évaporation du flux. Ensuite, ce creuset est introduit dans un four tubulaire vertical. Le traitement thermique est le suivant :

- montée en température à une vitesse de $100^\circ\text{C}/\text{h}$,
- palier de température d'environ 10 h durant lequel le bain s'homogénéise,
- refroidissement lent ($\approx 3^\circ\text{C}/\text{h}$) jusqu'à la température de solidification du flux,
- refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante.

Seuls les solvants $\text{PbO}/\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ parmi les nombreux essais effectués ont permis l'obtention de cristaux de type In_2TiO_5 . D'autres cristaux ont été préparés mais ils proviennent d'une réaction des constituants de départ avec un des composants du flux (PbTiO_3 , NaInO_2 ,...).

Les cristaux obtenus dans le flux $\text{PbO}/\text{V}_2\text{O}_5$ (exp. 4) sont séparés du solvant par dissolution de celui-ci dans l'acide nitrique dilué. Ils se présentent sous forme de blocs de couleur noire de faibles dimensions ($0,4 \times 0,3 \times 0,3 \text{ mm}^3$) (Fig. 1). Les paramètres cristallins déterminés sur des cristaux broyés à l'aide d'une chambre de Guinier-Hägg sont les suivants:

$$\begin{aligned} a &= 7,243(5) \text{ \AA} \\ b &= 3,512(3) \text{ \AA} \\ c &= 14,911(7) \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'analyse par microsonde électronique a montré la présence d'environ 90 et 3400 ppm des éléments Pb et V constitutifs du flux. Les cristaux peuvent être considérés comme une composition particulière de la solution solide $\text{In}_2\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_5$ et ceci explique la couleur noire (présence de V^{4+}). Ils contiennent des ions Pb comme impuretés. La luminescence a été étudiée à basse température et aucune émission n'a été observée. Ceci indique que le V et/ou le Pb jouent le rôle de pièges luminescents nonradiatifs.

Dans le cas du solvant $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, les cristaux sont isolés par dissolution du solvant dans l'eau chaude. Ils se présentent sous forme de blocs irréguliers, transparents de couleur orange foncé et de dimensions $2 \times 1,5 \times 1 \text{ mm}^3$ (Fig. 2). Le spectre de diffraction X obtenu à l'aide d'une chambre de Guinier-Hägg à partir de cristaux broyés conduit aux paramètres suivants :

$$a = 7,240(5) \text{ \AA}$$

$$b = 3,508(2) \text{ \AA}$$

$$c = 14,88(1) \text{ \AA}$$

en bon accord avec ceux obtenus sur la poudre. L'analyse par microsonde électronique révèle la présence de l'élément Mo, réparti de façon homogène dans les cristaux et de concentration d'environ 300 ppm.

La luminescence a alors été étudiée à basse température et sous excitation UV. Aucune émission n'a été observée, alors que dans les mêmes conditions, la poudre émet dans le rouge. Ceci peut s'expliquer par la présence des impuretés Mo qui réabsorbent vraisemblablement le rayonnement émis par le groupement indate $(\text{In}_2\text{O}_4)_n^{2n-}$. Un tel phénomène a déjà été constaté par Blasse (23, 24) pour des cristaux de $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, dopés aux éléments terres rares, obtenus en flux de $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{MoO}_3$.

De par les problèmes rencontrés lors de l'obtention de monocristaux, l'étude optique a été effectuée sur poudre. La connaissance précise de l'origine de la luminescence mise en évidence pour In_2TiO_5 nécessite l'étude structurale complète de ce matériau ; aussi une détermination structurale sur poudre par la méthode Rietveld a été effectuée. Ces deux aspects seront développés dans le paragraphe suivant.

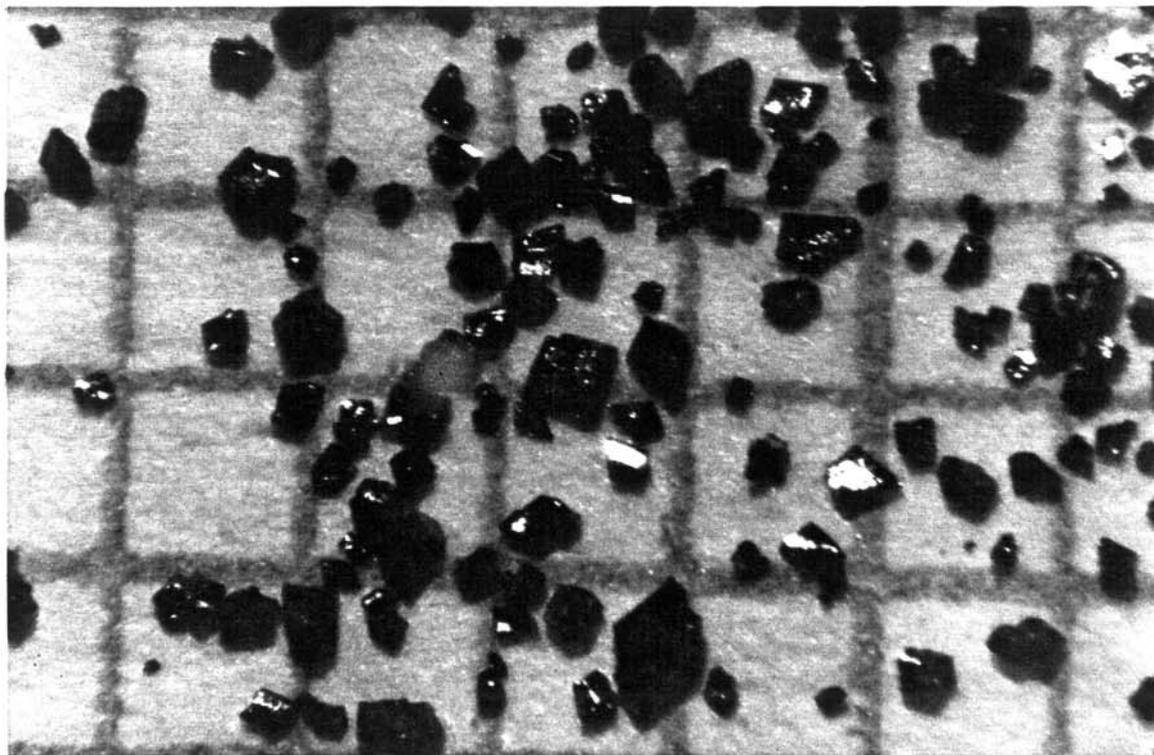


Figure 1 - Cristaux bruts de croissance, expérience 4 (1 carreau = 1 mm).

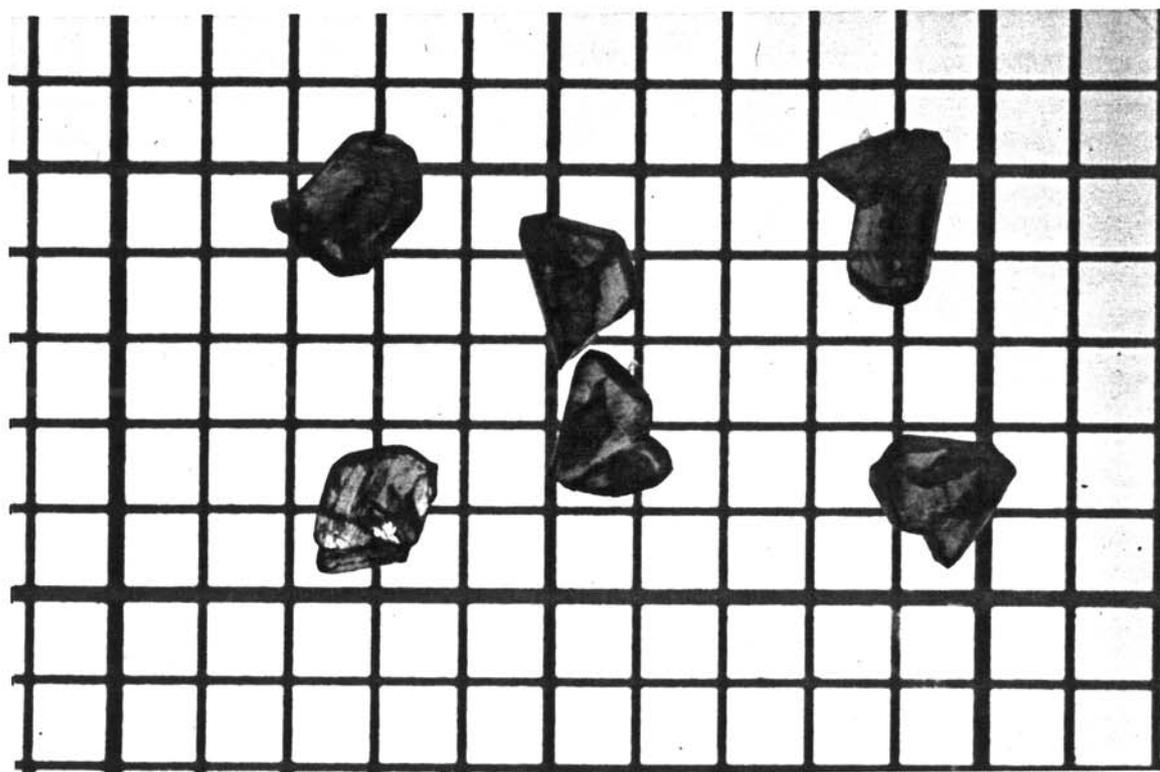


Figure 2 - Cristaux bruts de croissance, expérience 14 (1 carreau = 1 mm).

II.2.3. Etudes structurale et de la luminescence de In_2TiO_5

CRYSTAL STRUCTURE AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF In_2TiO_5

T. GAEWDANG*, J.P. CHAMINADE, P. GRAVEREAU, A. GARCIA,
C. FOUASSIER and P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS,
351, cours de la Libération 33405 TALENCE Cedex, France

R. MAHIOU

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents,
43 Bld du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE Cedex, France

* Permanent address : Department of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand

(Mat. Res. Bull., vol. 28, 1051 (1993))

ABSTRACT

The crystal structure of indium titanate (In_2TiO_5) has been refined from X-ray powder diffraction data by Rietveld refinement. In_2TiO_5 is isostructural with In_2VO_5 . It crystallizes in the orthorhombic space group Pnma with $a = 7.2418(7)$ Å, $b = 3.5018(3)$ Å, $c = 14.890(2)$ Å, $V = 377.6(4)$ Å³ and $Z = 4$. The final reliability factors were $R_p = 8.5\%$, $R_{wp} = 11.1\%$ and $R_I = 5.6\%$. In_2TiO_5 shows luminescence properties below 220 K. The luminescence is discussed in terms of crystal structure and compared to that of some other luminescent titanates and indates.

MATERIALS INDEX : titanate, indium, luminescence properties.

INTRODUCTION

A few years ago Gonzalez-Mestres et al. proposed to use single crystal scintillators made of indium compounds to detect solar neutrinos according to Raghavan's nuclear reaction (1,2). Indium orthoborate (InBO_3) was the first compound investigated. Good quality and large dimensions of the transparent crystals doped with Tb^{3+} gave a high luminescent output (3), but with a long fluorescence decay unsuitable for such detection applications.

It seemed worthwhile to consider another indium rich compound, e.g. In_2TiO_5 . The present work is devoted to the crystal structure and the luminescence properties of that oxide.

EXPERIMENTAL

Powder samples were prepared by an usual solid state reaction technique according to the previous work of Senegas et al. (4), using 99.999% In_2O_3 from Cerac and 99.999% TiO_2 from Aldrich. Stoichiometric proportions of the starting compounds were intimately ground and then heated in air for 2 days in a platinum crucible at 1250°C . Formation of the compound was checked by X-ray powder diffraction using $\text{CuK}\alpha$ radiation.

In order to determine the crystal structure the powder X-ray diffraction data were collected at room temperature by step scanning over an angular range $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ with increment of 0.02° (2θ) using a powder Philips PW 1050 diffractometer. Details of the data collection and of Rietveld refinements are given in Table I.

TABLE I
Details of the data collection and of the Rietveld refinement of In_2TiO_5

Diffractometer	Philips PW 1050
Wavelength	$\lambda\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($I_{\text{K}\alpha 2}/I_{\text{K}\alpha 1} = 0.50$)
2θ range ; step ($^\circ$)	10 - 120 , 0.02
Computer program	DBW3.2S (Wiles and Young, 1981)(5)
Space group	Pnma
Z	4
a (\AA)	7.2418(7)
b (\AA)	3.5018(3)
c (\AA)	14.890(2)
V (\AA^3)	377.6(4)
N $^\circ$ of reflections	326
N $^\circ$ of refined parameters	37
Scattering factors	In^{3+} , Ti^{4+} , and O^{2-} corrected for anomalous dispersion (6)
Profile function	Pseudo - Voigt (PV) ($\text{PV} = \eta\text{L} + (1-\eta)\text{G}$) $\eta = 0.573(20)$
Background correction	Polynomial function (degree 5 in (2θ))
Full Width at Half Maximun function (H)	$\text{H}^2 = \text{U} \text{tg}^2\theta + \text{V} \text{tg}\theta + \text{W}$ (7)
$R_p = \Sigma y_i - y_{ci} /\Sigma y_i$	0.085
$R_{wp} = \Sigma(y_i - y_{ci})^2 / \Sigma w_i y_i^2 ^{1/2}$	0.111
$R_I = \Sigma I_o - I_c /\Sigma I_o$	0.056
$R_F = \Sigma F_o - F_c /\Sigma F_o$	0.044

The diffuse reflectance spectrum was recorded at room temperature using a Cary 2415 spectrophotometer. The luminescence measurements were performed from the liquid helium temperature up to room temperature. We used a Jobin-Yvon spectrofluorimeter equipped with a SMC air liquide liquid helium flow cryostat.

RESULTS

1 - Structural description

Under the above experimental conditions In_2TiO_5 could be obtained as a white color pure phase. It was found to be isostructural with In_2VO_5 (4) and as a consequence its X-ray diffraction pattern could be indexed in the orthorhombic space group Pnma with the following parameters : $a = 7.2418(7)$ Å, $b = 3.5018(3)$ Å and $c = 14.890(2)$ Å.

The structure was then studied with all atoms in a 4(c) site ($x, 1/4, z$) with the starting coordinates of In_2VO_5 , titanium replacing vanadium. Successive refinements led to good R-factor values but with some anomalous isotropic thermal parameter value (i.e. slightly negative) for In and two O atoms. This discrepancy can be attributed to loss of information and the difficulty to determine the background level when 2θ exceeds 70° due to some reflection overlapping. The final refinement was carried out with some reasonably fixed thermal parameters for all oxygen atoms, which induced very slight x, y, z deviations, less than one esd from the previous values. Final R-values obtained were $R_p=8.5\%$, $R_{wp}=11.1\%$ and $R_I=5.6\%$. Experimental, calculated and difference X-ray diffraction powder patterns are plotted in Fig. 1. Final atomic parameters are given in Table II.

TABLE II
Positional and isotropic thermal parameters for In_2TiO_5 .
Standard deviations are given in parentheses.

Atom	Position	x	y	z	B_{iso} (Å ²)
In(1)	4c	0.0978(2)	0.2500	0.0842(1)	0.13(3)
In(2)	4c	0.3279(2)	0.7500	0.2393(1)	0.17(3)
Ti	4c	0.1086(6)	0.2500	0.4222(2)	0.18(7)
O(1)	4c	0.2323(14)	0.2500	0.3203(7)	0.50
O(2)	4c	0.3470(14)	0.2500	0.4982(8)	0.50
O(3)	4c	0.3635(14)	0.2500	0.1410(7)	0.50
O(4)	4c	0.0610(15)	0.7500	0.1725(7)	0.50
O(5)	4c	0.0688(15)	0.7500	0.4531(6)	0.50

The structure of In_2TiO_5 projected along the b-axis is shown in Fig. 2. It belongs without ambiguity to the In_2VO_5 -type. The two independent indium ions are octahedrally coordinated with six oxygen atoms at a distance between 2.102 Å and 2.206 Å for In(1), and 2.139-2.297 Å for In(2) (Table III). These values agree with the distances found in In_2O_3 (8). The mean In-O distances around In(1) (2.186 Å) and In(2) ions (2.219 Å) are approximately equal to the sum of ionic radii 2.20 Å ($r_{\text{In}^{3+}}=0.80$ Å, $r_{\text{O}^{2-}}=1.40$ Å (9)).

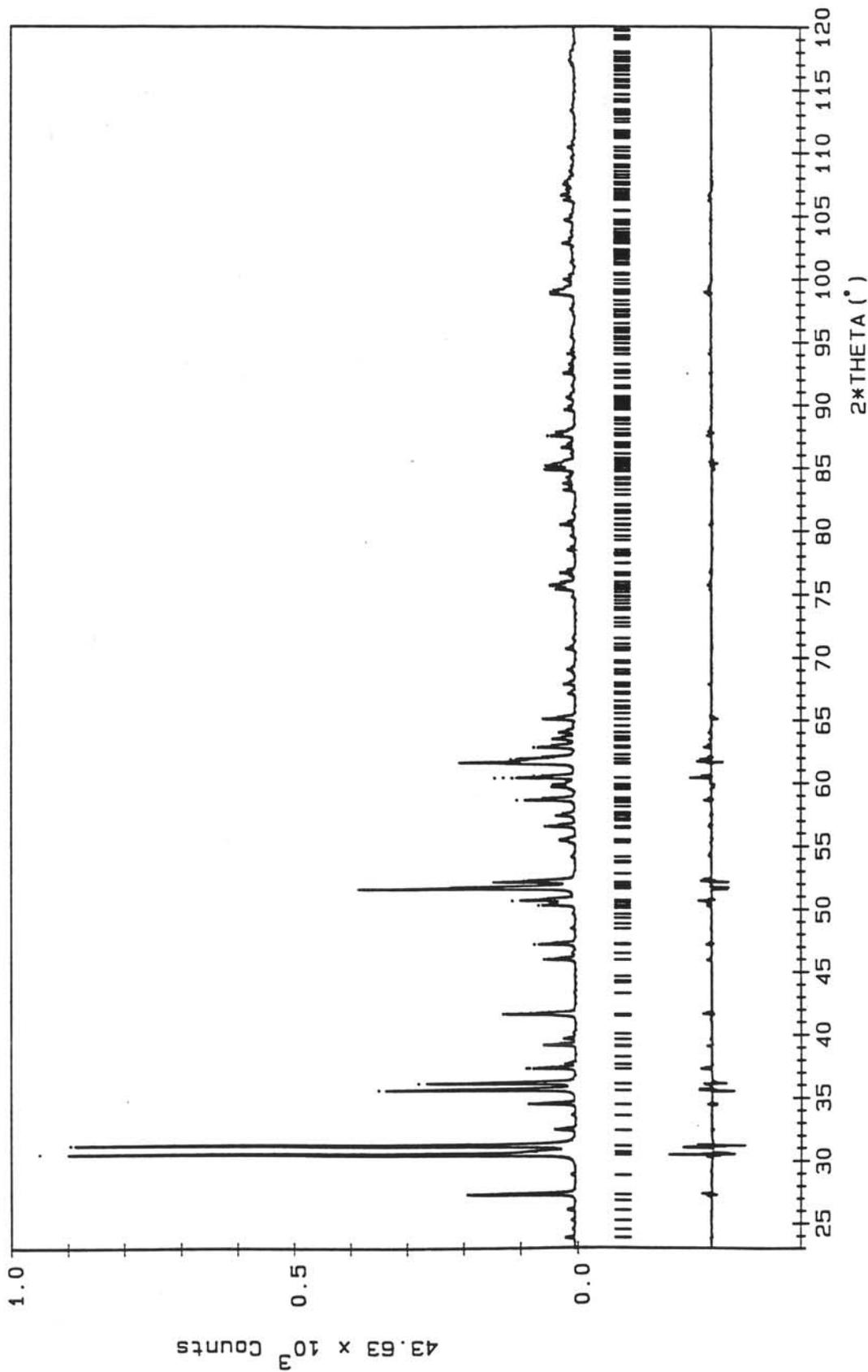


Fig. 1 -Final Rietveld difference plot of In_2TiO_5 . In the upper part, the observed data are shown by dots and calculated pattern by solid line.

TABLE III
Bond distances (Å) and angles (°) for the InO₆ octahedra in In₂TiO₅

In(1)	O(2) ^a	O(2) ^b	O(2) ^c	O(3)	O(4)	O(4) ^d
O(2) ^a	2.206(8)	3.50(1)	2.83(1)	3.15(1)	4.41(1)	2.68(1)
O(2) ^b	105.1(3)	2.206(8)	2.83(1)	3.15(1)	2.68(1)	4.41(1)
O(2) ^c	79.9(3)	79.9(3)	2.192(8)	4.28(1)	3.45(1)	3.45(1)
O(3)	93.9(3)	93.9(3)	169.7(3)	2.102(8)	2.84(1)	2.84(1)
O(4)	176.4(3)	74.8(3)	103.5(3)	82.6(3)	2.206(8)	3.50(1)
O(4) ^d	74.8(3)	176.4(3)	103.5(3)	82.6(3)	105.1(3)	2.206(8)

In(2)	O(1)	O(1) ^e	O(3)	O(3) ^e	O(4)	O(4) ^f
O(1)	2.236(8)	3.50(1)	2.83(1)	4.51(1)	3.07(1)	2.96(1)
O(1) ^e	103.1(3)	2.236(8)	4.51(1)	2.83(1)	3.07(1)	2.96(1)
O(3)	77.4(3)	167.3(3)	2.297(8)	3.50(1)	2.84(1)	3.58(1)
O(3) ^e	167.3(3)	77.4(2)	99.4(3)	2.297(8)	2.84(1)	3.58(1)
O(4)	88.4(3)	88.4(3)	78.9(3)	78.9(3)	2.174(8)	4.29(1)
O(4) ^f	85.0(3)	85.0(3)	107.6(3)	107.6(3)	169.3(3)	2.139(8)

TABLE IV
Bond distances (Å) and angles (°) for the TiO₅ square pyramid in In₂TiO₅

Ti	O(1)	O(2)	O(3) ^c	O(5)	O(5) ^d
O(1)	1.762(9)	2.78(1)	2.73(1)	2.89(1)	2.89(1)
O(2)	92.7(3)	2.064(9)	4.07(1)	2.75(1)	2.75(1)
O(3) ^c	92.6(3)	174.7(3)	2.009(9)	2.69(1)	2.69(1)
O(5)	107.2(3)	89.7(3)	88.8(3)	1.833(9)	3.50(1)
O(5) ^d	107.2(3)	89.7(3)	88.8(3)	145.5(3)	1.833(9)

shortest distance between Ti-Ti in the titanate : 3.5018(3) Å ; Ti-O-Ti along b-axis : 145.5(3)°

symmetry code : (a) 1/2-x, -y, z-1/2 ; (b) 1/2-x, 1/2+y, z-1/2 ; (c) x-1/2, y, 1/2-z ; (d) x, 1/2-y, z ; (e) x, 1+y, z ; (f) 1/2+x, y, 1/2-z

These octahedra merge by edge-sharing into groups of four, forming infinite ribbons along the b-axis. They are roughly within crystallographic (304) and ($\bar{3}04$) planes. Each ribbon is connected to four other parallel ribbons by corner-sharing (Fig. 3a). Three corner-connected (In₂O₄)_n²ⁿ⁻ infinite ribbons running along the b-axis are shown in Fig. 3b. These ribbons form tunnels where O-Ti-O-Ti-O chains running along the b-axis are inserted. The Ti cation is 5-coordinated with three oxygen atoms at the same level belonging to three different ribbons and two extra oxygen atoms along the b-axis (Table IV). Senegas et al. described this polyhedron as a trigonal bipyramid with a triangular basal plane formed by one O(1) and two O(5), O(2) and O(3) being at the top of pyramid. Our description is obviously more accurate with a distorted square based pyramid : O(2), O(3) and two O(5) form the basal plane, the fifth oxygen atom, O(1), corresponding to the shortest Ti-O distance (1.762 Å), is the top of the square pyramid. In each tunnel formed by four ribbons one finds two chains of TiO₅ distorted square pyramids oppositely oriented. The TiO₅ polyhedra are connected by corner-sharing O(5) atoms along the b-axis resulting in an O-Ti-O-Ti-O chain with a Ti-O-Ti angle close to 145.5° (Fig. 3c).

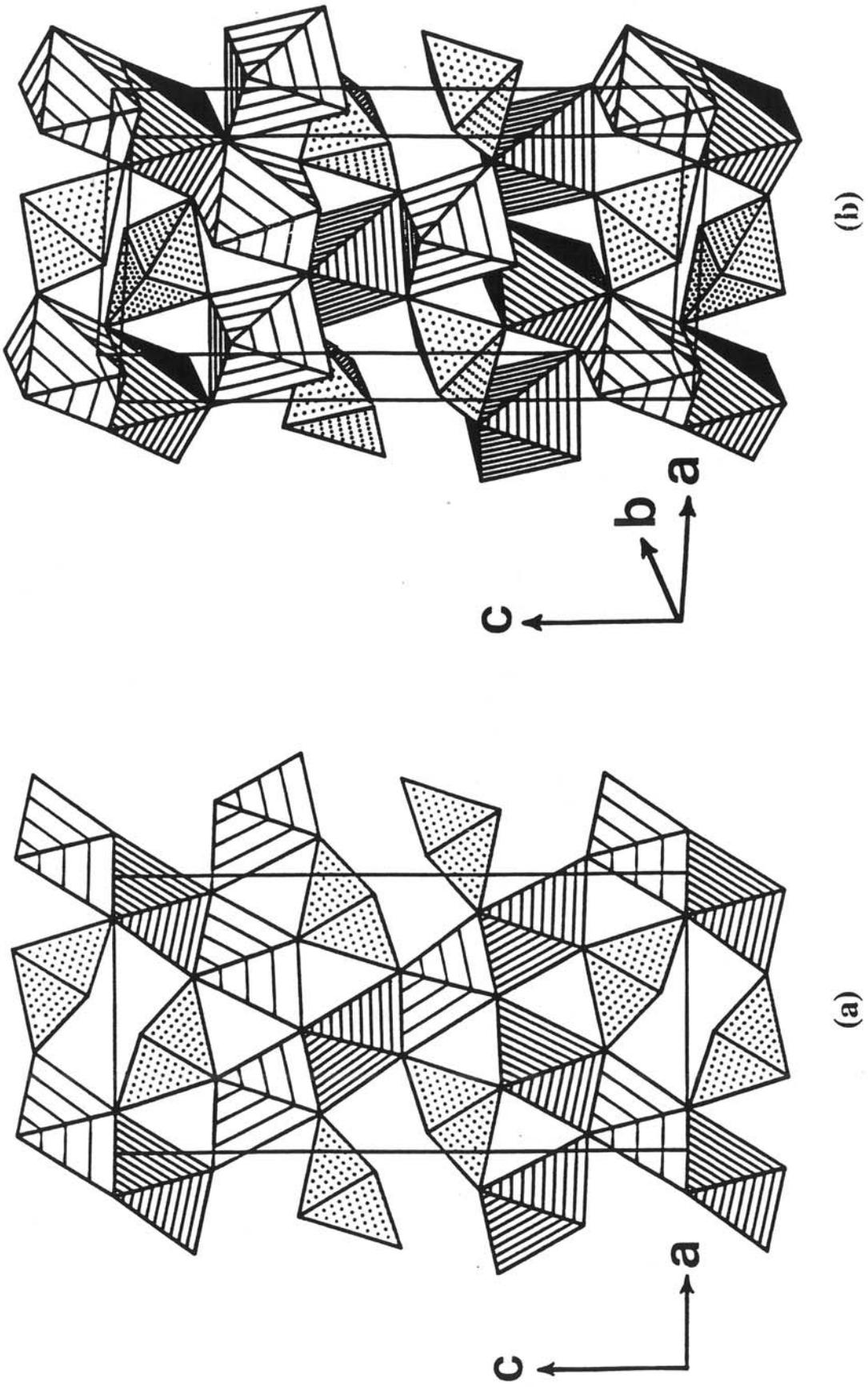


Fig. 2 (a) - Projection of In_2TiO_5 along $[010]$. InO_6 octahedra located at $y = 1/4$ and $y = 3/4$ are shown by lightly and heavily striped octahedra respectively, TiO_5 groups by distorted square pyramids shaded by dots.
(b) - Three-dimensional arrangement of In_2TiO_5 structure

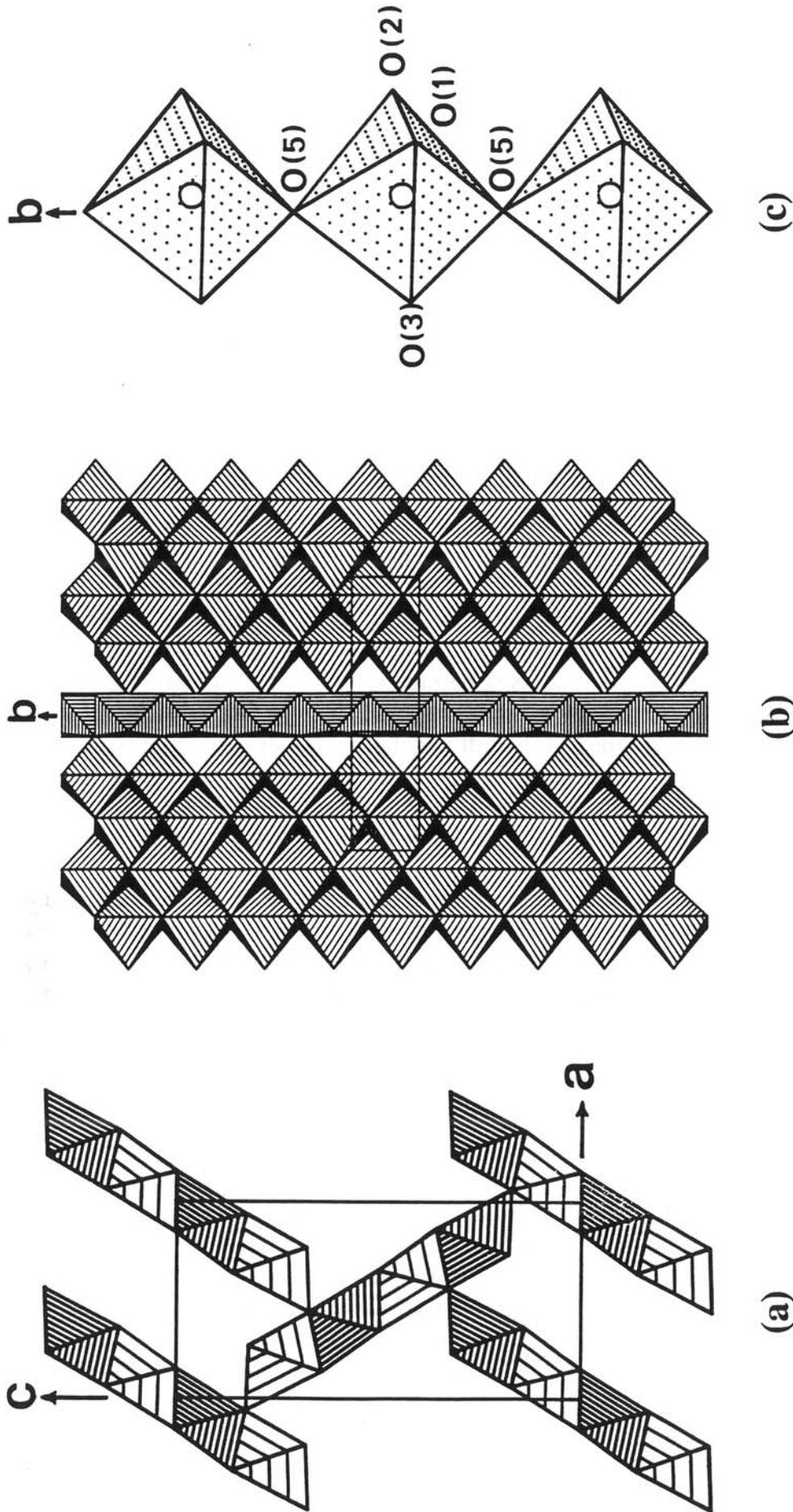


Fig. 3 (a) -View along [010] showing a ribbon of octahedra corner-shared with four other ribbons. The distorted square pyramids have not been drawn.
(b) -Projection along $[304]$, showing the links resulting from corner-sharing of three infinite ribbons of octahedra.
(c) -Representation of TiO_5 distorted square pyramids sharing corners in chains parallel to the b -axis. The Ti atoms are given by empty circles. The Ti-O-Ti angle along b -axis = $145.5(3)^\circ$

The In_2VO_5 (or In_2TiO_5) structure appears to be an original one. Nevertheless, some similarities can be found with Y_2BeO_4 and the warwickite-type structure (10). These structures are characterized by a bidimensional lattice formed by $(\text{M}_2\text{O}_4)_n^{2n-}$ ribbons of four octahedra linked to each other by corner-sharing. However, the connection among ribbons differs between the two types of structure, delimiting different tunnels. In Y_2BeO_4 and $(\text{Fe,Mg})_3\text{Ti}(\text{BO}_4)_2$, the Be or B atoms are surrounded by three oxygens in a triangular environment, whereas in In_2TiO_5 , O-Ti-O-Ti-O chains are inserted, leading to 5-coordinated titanium (Fig. 2a,b).

In order to check further the In_2TiO_5 structure a study of the bond length/bond valence ratio was carried out. The bond valence (S) is calculated from the bond length (R) using Brown's method (11). In the titanate groups especially the calculated value of the sum of the bond valences is close to the oxidation state of Ti^{4+} by taking a five oxygen environment ($\sum S=4.17$). So it is quite clear that the titanate groups form five coordinated polyhedra instead of octahedra.

2 - Luminescence properties

Fig. 4 shows the diffuse reflectance spectrum of In_2TiO_5 at room temperature as well as the emission and excitation spectra of its luminescence at liquid helium temperature. From this diffuse reflectance spectrum we can roughly estimate the band gap by extrapolating the steep slope of the curve on the long wavelength side (12). It is situated at about 3.2 eV. The emission band peaks at 650 nm at 4.2 K, the excitation band at 340 nm. This result agrees with the reflectance spectrum, especially if one considers that at 4.2 K, the reflectance spectrum is expected to shift slightly to shorter wavelengths. Even at 4.2 K the emission intensity is weak. Its intensity is constant up to about 50 K. From that temperature, thermal quenching appears. At 110 K the total intensity has dropped to about 50% of the liquid helium value. Above 220 K the luminescence has disappeared (Fig. 5).

The fluorescence decay has been recorded at various temperatures. A log plot of the fluorescence intensity indicates a nonexponential behavior with a fast initial component and a longer tail characterized respectively by decay times of 0.5 and 2.5 μs . The decay profile does not vary until the fluorescence intensity drops down. Then the decay becomes much faster. The nonexponentiality of the decay profile is indicative of a complex trapping process which is still effective well above 4.2 K.

DISCUSSION

Both titanium and indium atoms can give rise to luminescence in oxides. In order to determine the origin of the luminescence of In_2TiO_5 its characteristics have been compared to that of titanates and indates showing some structural similarities. Several luminescent materials containing titanate complex groups, viz. tetrahedral, octahedral and square pyramidal, are well known (13). The optical transitions in these titanate groups responsible for the luminescence are of charge transfer-type. In each case the absorption can be assigned to an $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ charge transfer transition. Recently Alarcon and Blasse reported the luminescence of La_2TiO_5 at low temperature (14) (see Table V).

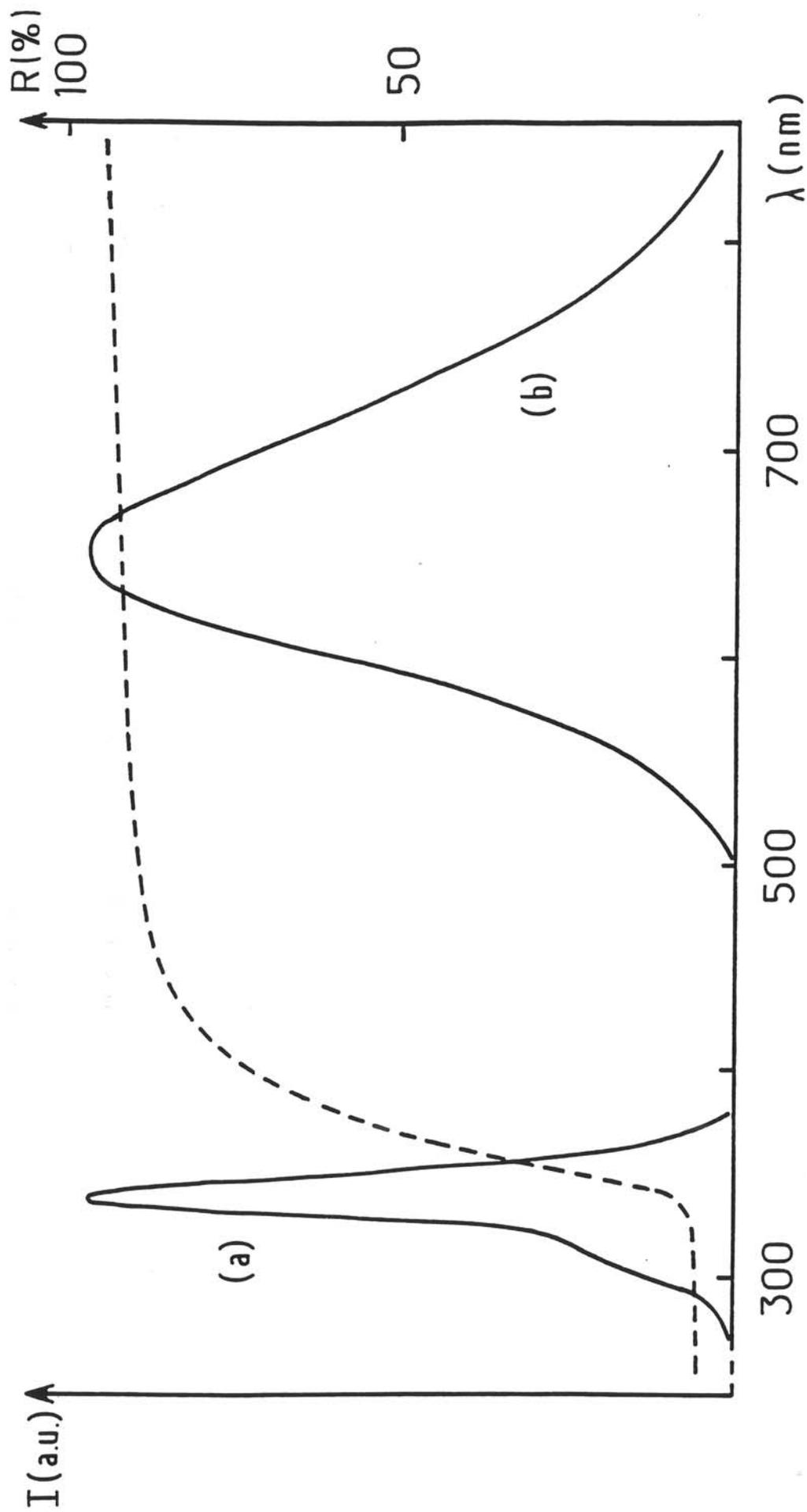


Fig.4 - The excitation (a) ($\lambda_{em} = 650$ nm) and emission (b) ($\lambda_{exc} = 340$ nm) spectra of the In_2TiO_5 luminescence at 4.2 K. The broken line represents the diffuse reflectance spectrum at room temperature.

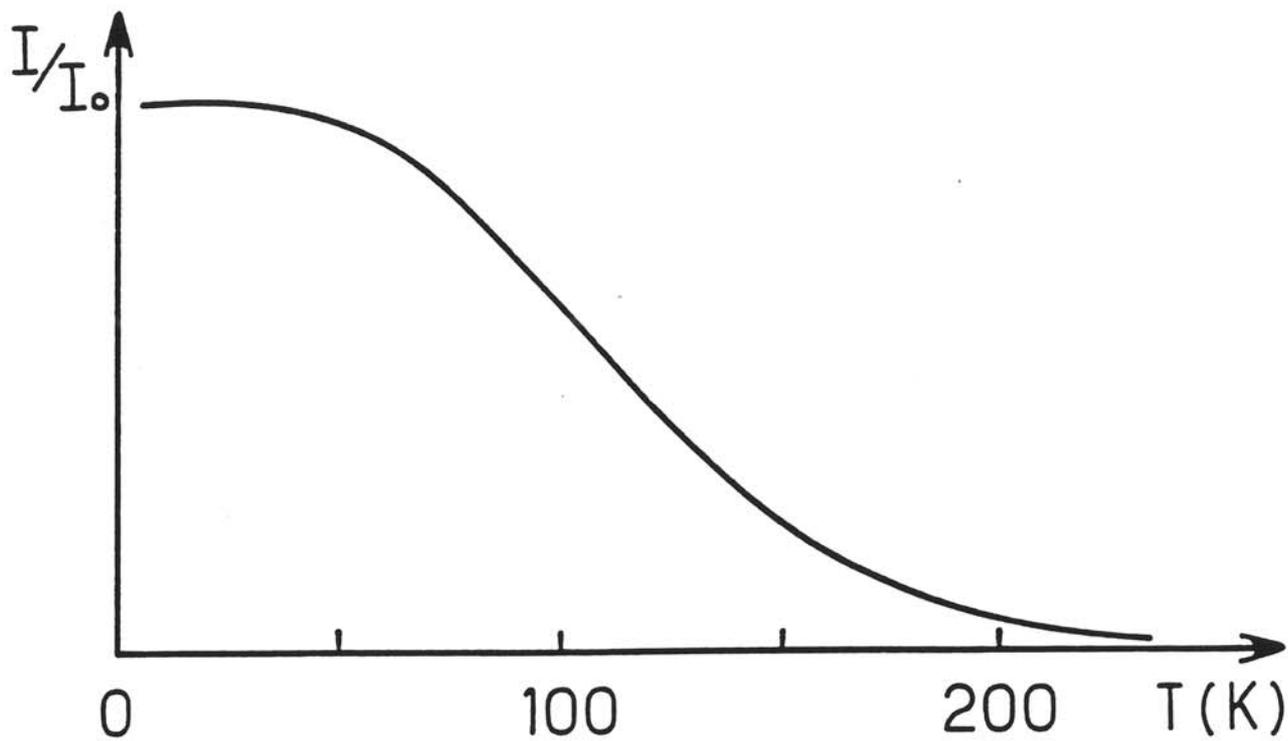


Fig. 5 - Temperature dependence of the emission intensity of In_2TiO_5 , excitation wavelength: 340 nm.

From the structural point of view La_2TiO_5 presents some common features with In_2TiO_5 : in particular the lattice is built up with ribbons of four La edge-sharing polyhedra and Ti is five coordinated in trigonal bipyramids (15). The excitation band of In_2TiO_5 lies at a lower energy than that of La_2TiO_5 (Table V). The emission for excitation below 340 nm was carefully checked. We did not observe any emission similar to that of La_2TiO_5 .

Blasse et al. (16) have reported the luminescence properties of two indium compounds InZnGaO_4 and InMgGaO_4 crystallizing with the YbFe_2O_4 -type structure. The lattice is formed by alternating layers of compositions InO_2 (CdI_2 -type) and either ZnGaO_4 (double delafossite-type) (in InZnGaO_4) or MgGaO_4 (in InMgGaO_4). These authors proposed that the luminescence occurs in the InO_2 layer : as shown in Table V the luminescence characteristics of In_2TiO_5 are closer to that of those compounds than that of La_2TiO_5 , so probably the emission arises from the $(\text{In}_2\text{O}_4)_n^{2n-}$ ribbons.

TABLE V
Some data on the luminescence of indium compounds at 4.2 K

Compound	Optical absorption edge (nm) (at 300 K)	Excitation band wavelength (nm)	Emission band wavelength (nm)	Stokes shift value (cm^{-1})	T_q^* (K)	Ref.
In_2O_3	405	370	640	11400	250	this work
In_2TiO_5	335	340	650	14000	220	this work
La_2TiO_5	-	280	475	14700	150	14
InZnGaO_4	-	330	600	13600	250	16
InMgGaO_4	-	310	550	14100	250	16

T_q^* : Thermal quenching temperature of the luminescence.

In order to confirm this hypothesis the luminescence of In_2O_3 with C-type lanthanide oxide structure has been recorded. Basically the optical transition in In_2O_3 concerns the charge transfer from O^{2-} to In^{3+} (17). The luminescent measurements were performed at 4.2 K on powder samples. The emission band peaks around 640 nm with corresponding broad excitation band around 370 nm. This emission is similar to that reported in cathodoluminescence condition (17).

A comparison of the excitation maxima for In_2O_3 , In_2TiO_5 and InZnGaO_4 (or InMgGaO_4) shows slight differences in the positions of the optical absorption edge : one observes for the phase with a higher amount of indium a shift to lower energy. A tentative explanation can be proposed in considering the number of In^{3+} neighbors of each In^{3+} ion. This number amounts to 12 in In_2O_3 (18) and is equal to 8 and 6 in In_2TiO_5 and InZnGaO_4 (or InMgGaO_4) respectively. Increasing number of nearest neighbors might lower the optical absorption edge. In other words higher interactions between them may lead to larger bonding energy resulting in smaller band gap, so that the absorption edge shifts to lower energy. This result has already been observed by Blasse in various families of closed-shell transition-element complexes (19).

CONCLUSION

We may conclude that the luminescence of In_2TiO_5 arises from the $(\text{In}_2\text{O}_4)_n^{2n-}$ ribbons running along the b-axis and we apply a semiconductor model description to these ribbons. They are expected to have the optical absorption edge at lower energies than the TiO_5 chains, as a consequence quenching of the emission starts at low temperature. The luminescence efficiency appears too low for neutrino detection application.

ACKNOWLEDGMENTS - The authors wish to thank Professor M. Pouchard, Dr. B. Jacquier, Dr. L. Gonzalez-Mestres and Dr.D. Perret-Gallix for valuable discussions.

REFERENCES

- 1 - L. Gonzalez-Mestres and D. Perret-Gallix, *Ann. Physique* **3**, 181, (1988).
- 2 - L. Gonzalez-Mestres and D. Perret-Gallix, in : *Neutrinos 88*, Boston, 1988 (World Scientific, Singapore, 1989).
- 3 - J.P. Chaminade, A. Garcia, M. Pouchard, C. Fouassier, B. Jacquier, D. Perret-Gallix and L. Gonzalez-Mestres, *J. Crystal Growth* **99**, 799 (1990).
- 4 - J. Sénégas, J.P. Manaud and J. Galy, *Acta Cryst.* **B31**, 1614 (1975).
- 5 - D.B. Wiles and R.A. Young, *J. Appl. Cryst.* **14**, 149 (1981).
- 6 - *International Tables for X ray Crystallography*. Vol. IV Kynoch Press. Birmingham (1974).
- 7 - G. Caglioti, A. Paoletti and F.P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods* **3**, 223 (1958).
- 8 - M. Marezio, *Acta Cryst.* **20**, 723 (1966).
- 9 - R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- 10 - J.J. Capponi, Thesis, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, (1973).
- 11 - I.D. Brown, *Acta Cryst.* **B41**, 244 (1985).
- 12 - L.G.J. de Hart, A.J. de Vries and G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **59**, 291 (1985).
- 13 - G. Blasse, *Structure and Bonding* (Berlin) **42**, 1 (1980).
- 14 - J. Alarcon and G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 677 (1992).
- 15 - M. Guillen and E.F. Bertaut, *C.R. Ac. Sci. Paris* **B262**, 962 (1966).

- 16 - G. Blasse, G.J. Dirksen, N. Kimizuka and T. Mohri, *Mat. Res. Bull.* **21**, 1057 (1986).
- 17 - H. Yamamoto and K. Urabe, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 2069 (1982).
- 18 - G.J. Dirksen, A.N.J.M. Hoffman, T.P. van de Bout, M.P.G. Laudy and G. Blasse, *J. Mat. Chem.* **1**, 1001 (1991).
- 19 - G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **72**, 72 (1988).

II.3. CROISSANCE CRISTALLINE, ETUDES STRUCTURALES ET OPTIQUES DE $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

II.3.1 Introduction

L'élaboration de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ sous forme pulvérulente à pression atmosphérique a été décrite pour la première fois par Sarkisov et al. (25) qui toutefois n'en précisent pas la structure. Par la suite, Odent et al. (26) ont montré que $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ était la seule phase de la droite de composition $\text{In}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ à pression ordinaire. Un an plus tard, Shannon et Prewitt (27) ont préparé un grand nombre de pyrogermanates et pyrosilicates de terres rares $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ainsi que les composés correspondants de l'indium, $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Ils ont proposé pour ces deux derniers une maille monoclinique du groupe d'espace $C2/m$ de type structural dérivant du minéral thortveitite ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), appelé "type C".

Les pyrosilicates de terres rares ont été largement étudiés et peuvent être classés en sept types structuraux. La figure 3 représente le polymorphisme de ces phases en fonction de la taille du cation terre rare et de la température de préparation d'après Felsche (28). Les pyrosilicates des trois derniers éléments de la série Tm^{3+} , Yb^{3+} et Lu^{3+} présentent un seul type structural (type C) à la pression atmosphérique et quelque soit le domaine de température envisagé. La taille des ions Sc^{3+} et In^{3+} est légèrement inférieure à celle du Lu^{3+} et les pyrosilicates de Sc et d'In se rattachent à ce groupe.

Dans le cas de $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, il se produit une première transformation au-dessus de 4 GPa à 1000°C vers la phase D (29) puis vers 12 GPa à 1000°C, apparaît une phase de structure pyrochlore de symétrie cubique et de groupe d'espace $\text{Fd}3m$ (30).

Des expériences effectuées sur $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ à 6,5 GPa et 1100°C ont aussi permis l'obtention d'une forme de type pyrochlore (31).

Nous nous sommes attaché dans ce mémoire à l'étude des formes stables à pression atmosphérique de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ du point de vue croissance cristalline, cristalochimie et optique.

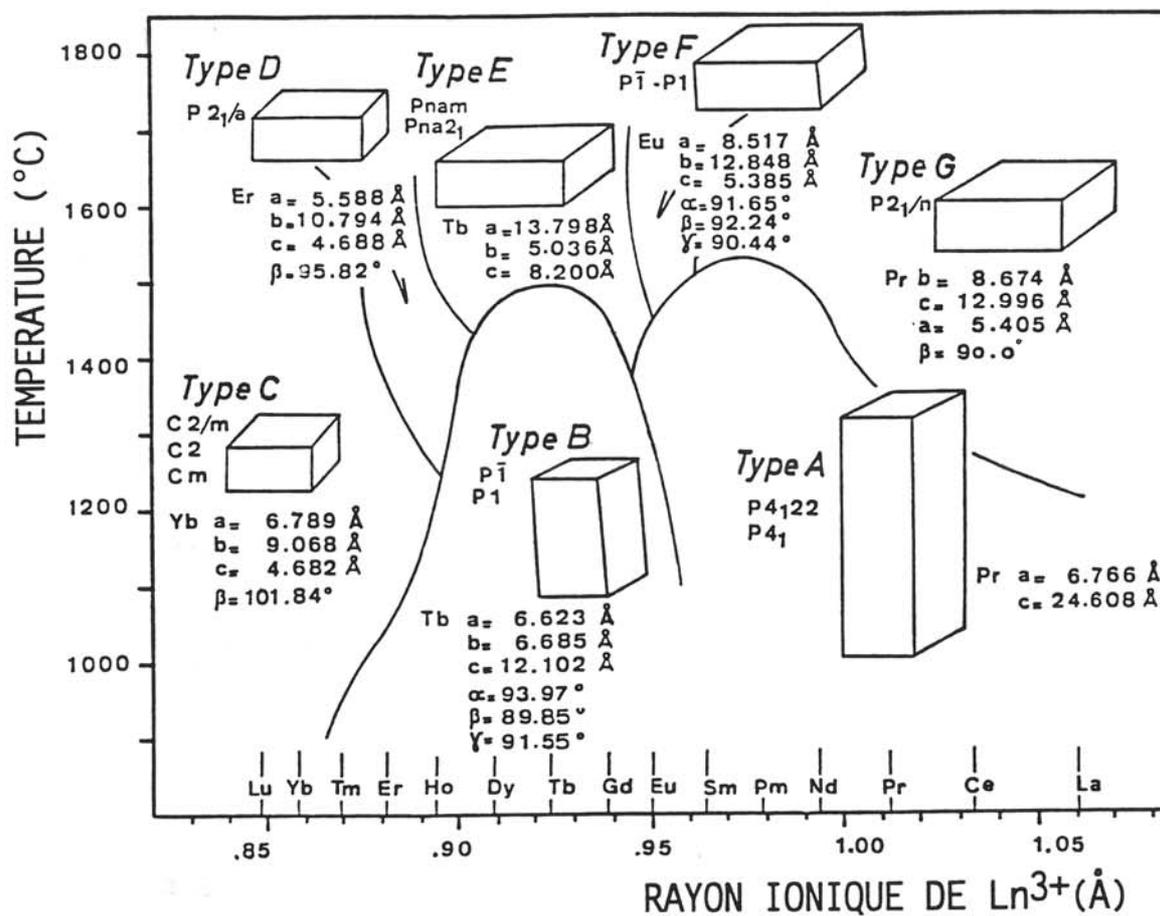


Figure 3 - Données cristallographiques des différentes structures type A,B,...G de Ln₂Si₂O₇ (d'après réf. 28).

II.3.2. Techniques expérimentales

II.3.2.1. Préparation des poudres

$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ a été préparé à partir d'une variante de la méthode décrite par Odent et al. (26); les poudres de In_2O_3 et de GeO_2 de haute pureté (99,999%) sont finement broyées et mélangées puis pastillées sous une pression de 100 MPa.

La pastille est alors placée au sein d'un mélange de même composition mais contenant 5% molaire de GeO_2 en excès au centre d'un premier creuset en alumine. Un deuxième creuset, ouverture vers le bas emprisonne cette charge, le volume libre compris entre les deux creusets est alors rempli de poudre d'alumine. Ce dispositif permet de constituer une atmosphère riche en GeO_2 au voisinage de la pastille pour compenser les pertes résultant de la volatilisation de cet oxyde lors du traitement thermique (15h à 1300°C).

Après refroidissement lent jusqu'à la température ambiante, la surface de la pastille est nettoyée afin de supprimer toute contamination. Un contrôle par rayons X permet alors de s'assurer de la présence d'une phase pure (absence de raies parasites).

Dans le cas de $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, le mélange stoechiométrique des oxydes In_2O_3 et SiO_2 de haute pureté (99,999%) a été mis sous forme de pastille dans les mêmes conditions que celles décrites pour $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Celle-ci est portée à 1400°C pendant 24 heures. Après broyage dans un mortier d'agate, la pastille est reformée et traitée dans les mêmes conditions de température et de temps. Le spectre de diffraction X obtenu à partir de la pastille broyée confirme que la phase est pure.

II.3.2.2. Expériences de croissance cristalline de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Des essais de fusion à haute température ($T > 1600^\circ\text{C}$) ont révélé la décomposition du germanate d'indium comme celle du silicate d'indium. La croissance cristalline par la méthode de flux a alors été envisagée. Des travaux antérieurs concernant la croissance cristalline des phases homologues comme les pyrogermanates et les pyrosilicates de terres rares (32-35) nous ont guidé dans le choix des différents flux.

Les principaux résultats sont rassemblés aux tableaux III et IV pour $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ respectivement. Le protocole expérimental choisi dans les deux cas est similaire à celui décrit pour la croissance en flux de In_2TiO_5 (cf. II.2.2.2.). Dans le cas du

digermanate d'indium, seuls les solvants PbF_2/PbO et $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ont permis l'obtention de cristaux de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ de type thortveitite. Pour le premier flux considéré, la croissance a lieu à température constante par évaporation de celui-ci. La température de palier apparaît comme un paramètre déterminant ; l'abaissement de celle-ci de 70°C entraîne l'apparition de cristaux de In_2O_3 au détriment des cristaux de la phase recherchée. La plupart des cristaux de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ croissent en surface et sont en conséquence aisément extraits du flux. Une attaque du solvant à l'aide d'acide nitrique dilué à chaud permet de séparer les cristaux restants emprisonnés par le flux. Ils se présentent sous forme de blocs de couleur jaune pâle de dimensions maximum $1,5 \times 1 \times 0,5 \text{ mm}^3$ (Fig. 4). Les paramètres cristallins déterminés sur des cristaux broyés à l'aide d'une chambre de Guinier-Hägg sont les suivants:

$$a = 6,668(2) \text{ \AA}$$

$$b = 8,787(5) \text{ \AA}$$

$$c = 4,929(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 102,4(3)^\circ$$

Une analyse par microsonde électronique révèle la présence d'environ 80 ppm de Pb élément constitutif du flux.

Dans le cas des préparations avec flux de $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, les cristaux de germanate obtenus sont séparés par dissolution du flux dans l'eau chaude ; ils se présentent sous forme soit de plaquettes, soit d'aiguilles transparentes de couleur claire de dimensions $3 \times 2 \times 0,5$ et $3 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ respectivement (Fig. 5).

Une étude sur film (clichés de Weissenberg et de précession) a révélé que les cristaux obtenus présentent une mâcle systématique qui les rend difficilement exploitables et ne sont pas compatibles avec une détermination structurale.

Seul le solvant $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ parmi les flux utilisés a permis l'obtention de cristaux de $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Tableau IV). Comme pour le pyrogermanate d'indium, les cristaux transparents de couleur claire se présentent à la fois sous forme de plaquettes ou d'aiguilles de dimensions respectives $4 \times 3 \times 0,5$ et $5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$. La figure 6 représente deux plaquettes de $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dont la face principale correspond au plan (010).

Une étude cristallographique sur film à l'aide des chambres de Weissenberg et de précession a été entreprise. Une analyse fine a permis de mettre en évidence un petit nombre de taches faibles qui d'une part met en défaut le mode de réseau C (h, k, l: $h+k=2n$) et entraîne d'autre part un doublement du paramètre c. $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ cristalliserait

donc dans un mode primitif P avec les paramètres suivants:

$$a = 5,620(1) \text{ \AA}$$

$$b = 8,607(3) \text{ \AA}$$

$$c = 9,450(5) \text{ \AA}$$

$$\beta = 102,9(1)^\circ$$

TABLEAU III

Croissance cristalline par la méthode de flux de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

N° exp.	Flux	Composition du mélange de départ (mole %)	Température de palier (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/h)	Cristaux obtenus	Dimensions (mm ³)
1	PbO+GeO ₂	In ₂ O ₃ :5 GeO ₂ :36 PbO:50 PbO ₂ :9	1240	3	In ₂ O ₃ (couleur noire)	3x3x2
3	PbF ₂ +PbO ₂	In ₂ O ₃ :4 GeO ₂ :7 PbF ₂ :87 PbO ₂ :2	1240	évaporation	In ₂ Ge ₂ O ₇ (couleur jaune) + In ₂ O ₃ (couleur noire)	1.5x1x0,5 0,5x0,5x0,5
4	PbF ₂ +PbO ₂	In ₂ O ₃ :4 GeO ₂ :7 PbF ₂ :87 PbO ₂ :2	1170	évaporation	In ₂ O ₃ (couleur noire)	2x2x1
5	Li ₂ Mo ₂ O ₇	In ₂ O ₃ :5 GeO ₂ :12 Li ₂ Mo ₂ O ₇ :83	1250	3	In ₂ Ge ₂ O ₇ (plaquettes et aiguilles)	3x2x0,5 5x0,5x0,5

TABLEAU IV

Croissance cristalline par la méthode de flux de $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

N° exp	Flux	Composition du mélange de départ (mole %)	Température de palier (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/h)	Cristaux obtenus	Dimensions (mm ³)
1	$\text{PbF}_2 + \text{PbO}_2$	$\text{In}_2\text{O}_3:3$ $\text{SiO}_2:7$ $\text{PbF}_2:88$ $\text{PbO}_2:2$	1150	évaporation	In_2O_3 (couleur foncée)	0,3x0,3x0,3
2	$\text{PbO} + \text{PbF}_2$ + MoO_3	$\text{In}_2\text{O}_3:6$ $\text{SiO}_2:18$ $\text{PbO}:30$ $\text{PbF}_2:20$ $\text{MoO}_3:26$	1270	3	In_2O_3 (couleur foncée)	0,3x0,3x0,3
5	$\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{In}_2\text{O}_3:6$ $\text{SiO}_2:13$ $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7:81$	1250	3	$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (plaquettes et aiguilles)	4x3x0,5 5x0,5x0,5

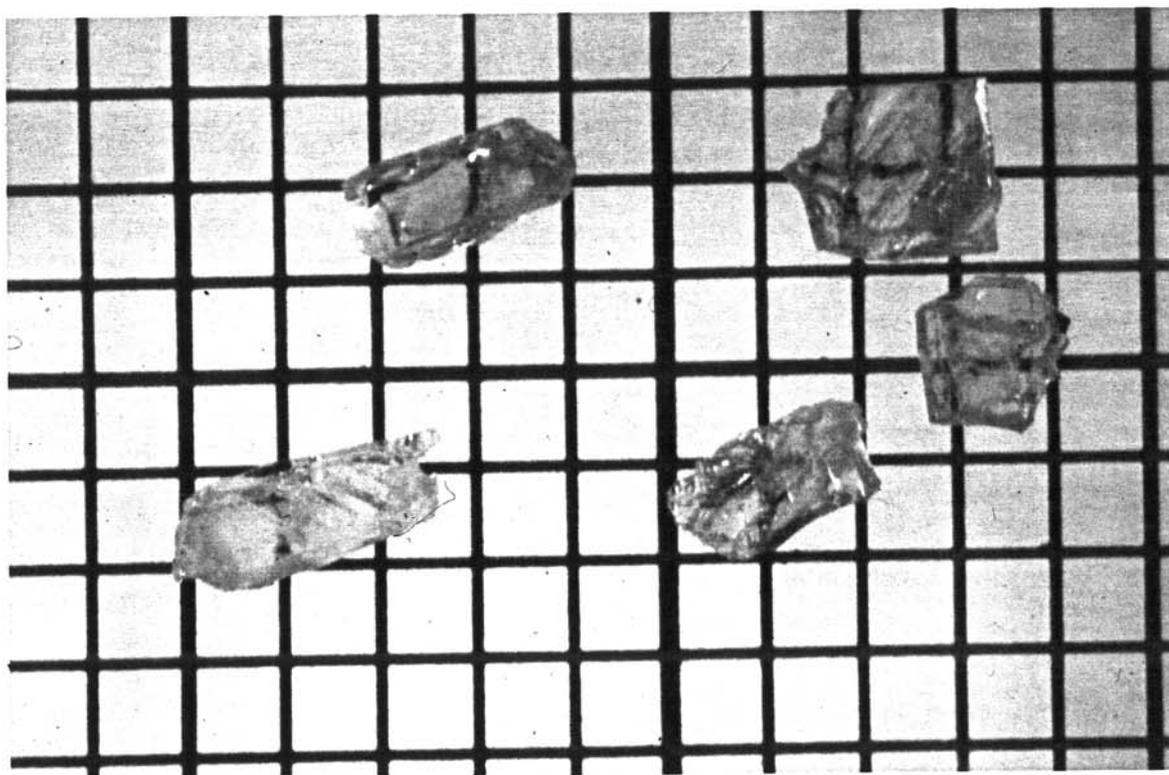


Figure 4 - Blocs de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, expérience 3 (1 carreau = 1mm)

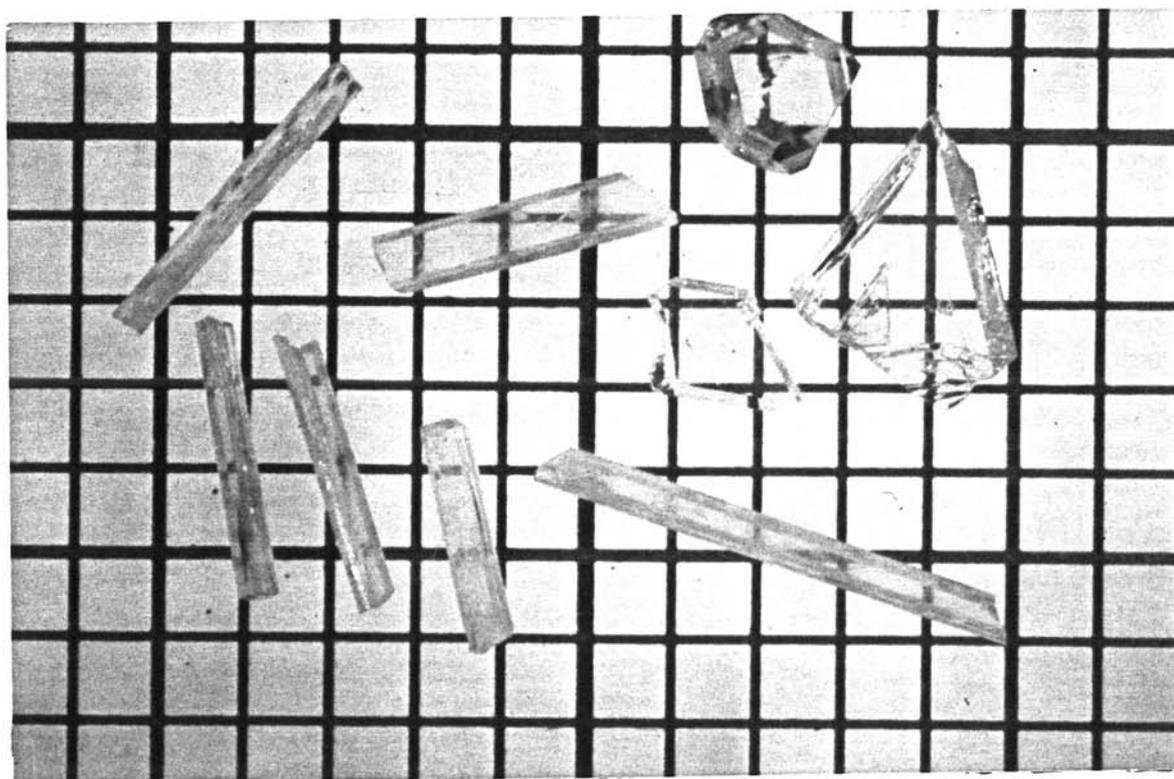


Figure 5 - Plaquettes et aiguilles de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, expérience 5 (1 carreau = 1mm)

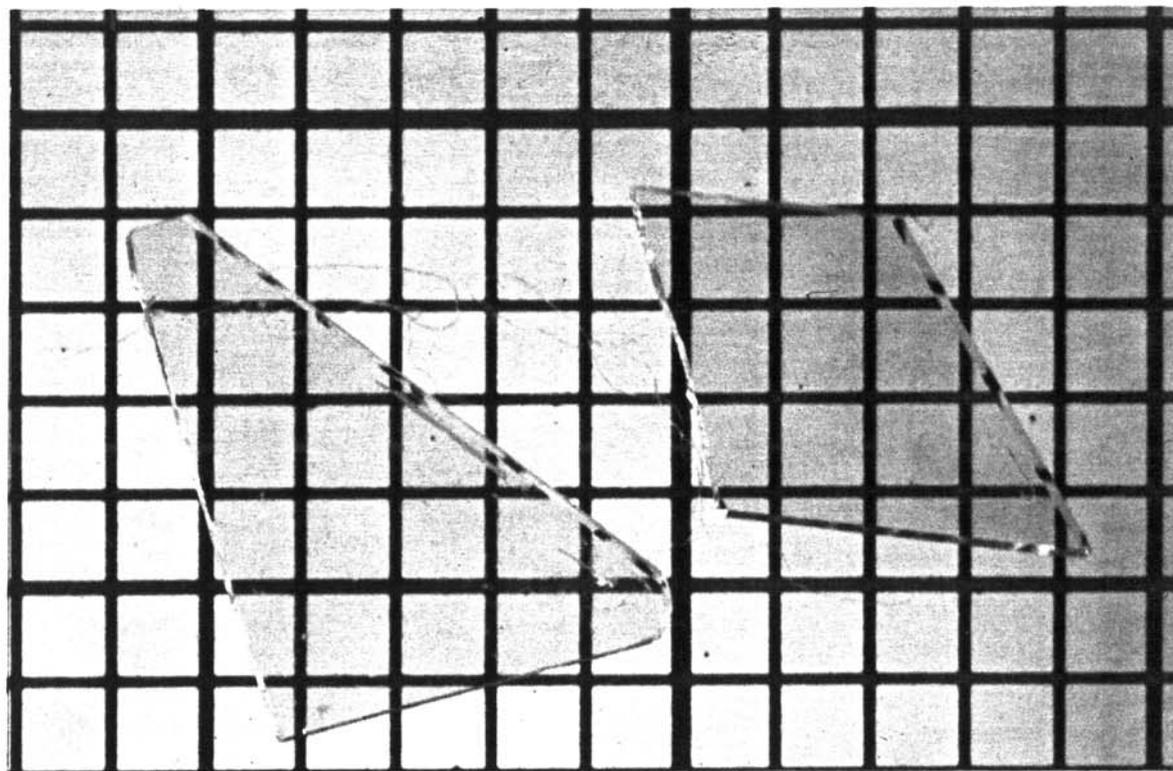


Figure 6 - Plaquettes de $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ obtenues en flux de $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, expérience 5
(1 carreau = 1mm)

Une collecte des intensités diffractées a alors été effectuée au diffractomètre CAD4-ENRAF NONIUS avec cette dernière maille. L'absence de règle d'existence sur les réflexions mesurées nous a amené à effectuer nos premières recherches dans le groupe d'espace $P2/m$. Une première tentative d'affinement sur la base d'un arrangement atomique proche de celui de la thortveitite n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Diverses hypothèses peuvent être émises pour expliquer cet échec :

- nous n'avons pu encore trouver le bon groupe d'espace (voire la bonne symétrie), un abaissement de symétrie par rapport à la thortveitite pouvant être induit par exemple par la non linéarité du "pont" Si-O-Si dans le groupement Si_2O_7 ,

- présence d'une macle mais différente de celle observée pour les cristaux de $In_2Ge_2O_7$, (les réflexions faibles supplémentaires ne se voient pas sur le diffractogramme de poudre),

- présence d'un cristal accolé (autre phase) mais présentant une orientation particulière avec le premier,

- présence d'une impureté au sein du cristal qui stabiliserait une forme proche mais différente de la thortveitite.

Une ATD a été effectuée à partir de poudre de $In_2Si_2O_7$ dans la gamme de température 25-1200°C et n'a pas permis de déceler une éventuelle transition de phase entre une forme de type thortveitite et une forme plus distordue. L'étude cristallographique se poursuit au-delà de ce mémoire.

En relation avec les problèmes rencontrés, à ce stade de notre travail, avec les monocristaux, les propriétés optiques ont été déterminées sur poudre. Une résolution structurale sur poudre, par la méthode Rietveld, de la structure moyenne approchée de thortveitite a été effectuée sur le pyrogermanate et le pyrosilicate d'indium. Ces deux aspects sont développés au paragraphe suivant.

II.3.3. Etudes structurales et de la luminescence de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Luminescence of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ with thortveitite- type structure

T. Gaewdang*, J.P. Chaminade, P. Gravereau, A. Garcia, C. Fouassier,
M. Pouchard and P. Hagemuller

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351, cours de la Libération, 33405 Talence
Cedex, (France)*

B. Jacquier

*Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, 43, bld du 11 Novembre 1918,
69622 Villeurbanne Cedex, France.*

(à paraître dans *Z. anorg. allg. Chem.*)

Abstract

The crystal structures of ordinary pressure indium digermanate $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and disilicate $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ have been determined from X-ray powder diffraction data by Rietveld refinement. They are closely related to that of the thortveitite which crystallizes in the monoclinic system with the space group $C2/m$ and $Z=2$. The final reliability factors were $R_p=10.3\%$, $R_{wp}=13.5\%$, $R_I=6.1\%$ for $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $R_p=9.8\%$, $R_{wp}=12.4\%$, $R_I=6.9\%$ for $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. They show luminescence properties below 160 K and 200 K respectively. The luminescence is discussed in terms of crystal structure and compared to that of some other luminescent indium oxides.

1. Introduction

It has been recently proposed to use single crystal scintillators containing a large amount of ^{115}In for the detection of low energy solar neutrinos according to Raghavan's nuclear reaction [1,2,3,4,]. An initial investigation was devoted to crystal growth of Tb^{3+} -doped InBO_3 [5]. Research of other indium-rich lattices led us to investigate the luminescence properties of In_2TiO_5 [6]. It was shown that the luminescence resulted from the presence of In^{3+} (with $4d^{10}$ electronic configuration). In order to investigate more

* *On leave from Department of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand.*

carefully such a luminescence some indium ternary oxides crystallizing with thortveitite-type structure, i.e. $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, have been considered. $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ present allotropic varieties : an ordinary pressure form of thortveitite-type [7] and two high pressure forms of $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [8] and pyrochlore-type [9] obtained at 1000°C under pressures of 4.5 and 7 GPa respectively for $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and only one high pressure form of pyrochlore-type [10] (1100°C , 6.5 GPa) for $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

Although $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ are expected to form the well known thortveitite-type structure under atmospheric pressure, no precise structural data were available. The present work is devoted to their crystal structures and luminescence properties.

2. Preparations

2.1. Indium digermanate

$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ was prepared using a reacting scheme derived from that proposed by Odent et al. [11]. Stoichiometric proportions of In_2O_3 (99.999% Cerac) and GeO_2 (Grade 1, Johnson Matthey) were ground in an agate mortar and then pressed using 100 MPa uniaxial pressure. The obtained pellet (10 mm in diameter and about 3 mm thickness) was put into a closed alumina crucible. In order to avoid losses by volatilization a 5% excess of GeO_2 was sprinkled at the bottom of the crucible to maintain a GeO_2 -rich atmosphere around the pellet. The crucible was introduced into a furnace, fired at 1300°C for 15h and then cooled to room temperature. The pellet was polished in order to eliminate possible surface contamination, ground and checked by X-ray powder diffraction. X-ray powder patterns showed only the characteristic peaks of the germanate.

2.2. Indium disilicate

$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ was also prepared by a conventional solid state reaction, using In_2O_3 mentioned above and SiO_2 (Grade 1, Johnson Matthey). The stoichiometric mixture was intimately ground and then pressed into a pellet at 100 MPa. This pellet was fired at 1400°C for 24h in air. The recovered sample was reground and fired again under the same experimental conditions. The presence of a single phase was controlled by X-ray powder diffraction.

3. Characterization

In order to refine the crystal structure the powder X-ray diffraction data were collected at room temperature by step scanning. Details of the data collection and of Rietveld refinements for $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ compounds are given in Table I.

The luminescent measurements were performed as described before [6].

TABLE I. Details of data collection and of Rietveld refinement of $\text{In}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M=Ge,Si)

Diffractometer	Philips PW 1050	
Wavelength	$\lambda_{\text{K}\alpha}\text{Cu}$ ($I_{\text{K}\alpha 2}/I_{\text{K}\alpha 1} = 0.50$)	
2θ range : step($^\circ$)	15-120 ; 0.02	
Computer program	DBW 3.2 S (Wiles and Young, 1981) [12]	
Scattering factors	In^{3+} , Ge^{2+} , Si^{4+} and O^{2-} corrected for anomalous dispersions [13]	
Background correction	Polynomial function (degree 5 in (2θ))	
Full Width at Half		
Maximum function (H)	$H^2 = V_{\text{tg}}2\theta + V_{\text{tg}}\theta + W$ [14]	
Profile function	Pseudo-Voigt (PV) ($pV = \eta L + (1-\eta) G$)	
Space group	C2/m	
Z	2	
	$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Pseudo-Voigt factor (η)	0.397(16)	0.637(17)
a (\AA)	6.6612(5)	6.6226(7)
b (\AA)	8.7877(7)	8.6008(8)
c (\AA)	4.9283(4)	4.7020(5)
β ($^\circ$)	102.487(6)	102.925(7)
V (\AA^3)	281.7(1)	261.0(1)
N $^\circ$ of reflections	484	419
N $^\circ$ of refined parameters	31	26
$R_p = \sum y_i - y_{ci} / \sum y_i$	0.103	0.098
$R_{\text{wp}} = \sum (y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2 ^{1/2}$	0.135	0.124
$R_I = \sum "I_o" - I_c / \sum "I_o"$	0.061	0.069
$R_F = \sum "F_o" - F_c / \sum "F_o"$	0.037	0.039

4. Results and discussion

4.1. Structural description

As shown in Table I the cell parameters and the cell volumes for $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ are slightly bigger than those of $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, which is consistent with the larger size of Ge compared to Si atoms.

The thortveitite structure was used as a starting model for the profile refinement [15]. Final refinement for the digermanate phase led to the conventional Rietveld profile reliability factors $R_p=10.3\%$, $R_w=13.5\%$ and $R_I=6.1\%$. The isotropic thermal parameter for the bridging oxygen O(1) of the Ge_2O_7 group was found to be large. However, this behavior was already observed in various thortveitite-type compounds, e.g. diphosphates, disilicates, diarsenates [16-19]. It may be due to the fact that the bridging oxygen has a very large thermal mobility [16,17].

For the disilicate the refinement was more difficult due to stronger lorentzian profiles and anomalously low and even slightly negative isotropic temperature factors. The final refinement was carried out with some reasonably fixed thermal parameters for all atoms, which induced very slight x, y, z deviations, less than one e.s.d. from the previous value. Final R-values obtained were $R_p=9.8\%$, $R_{wp}=12.4\%$ and $R_I=6.9\%$.

Experimental, calculated and difference X-ray diffraction powder patterns for the two compounds are plotted in Fig. 1. Final atomic parameters are given in Table II.

Some trials with space groups of lower symmetry $C2$ and Cm did not improve significantly the refinement. *

The structural refinement of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ confirmed that they were isostructural with thortveitite i.e. $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [20]. In fact, one observes a little shift in the atomic positions of $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in comparison with those of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ which may be due to size difference of Ge and Si atoms. The In atom is octahedrally coordinated by six oxygen atoms at distances of 2.129 to 2.229 Å for $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and 2.156 to 2.267 Å for $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. These values are close to the distances found in In_2O_3 [21] and in In_2TiO_5 [6]. The average In-O distance around In atom (2.177 Å for $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and 2.198 Å for $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) is approximately equal to the sum of ionic radii 2.20 Å ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.80$ Å, $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40$ Å [22]). InO_6 octahedra share edges in a nearly hexagonal arrangement in the ab-plane, as shown in Fig. 2, forming a distorted honeycomb arrangement of $(\text{In}_2\text{O}_6)^{6-}$ composition.

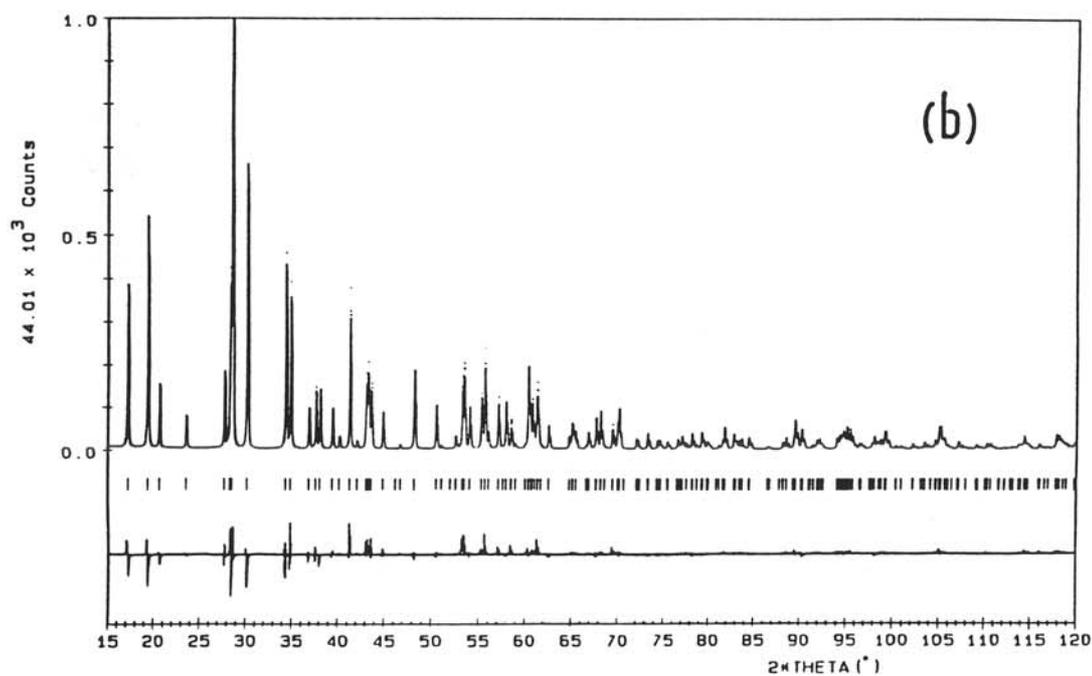
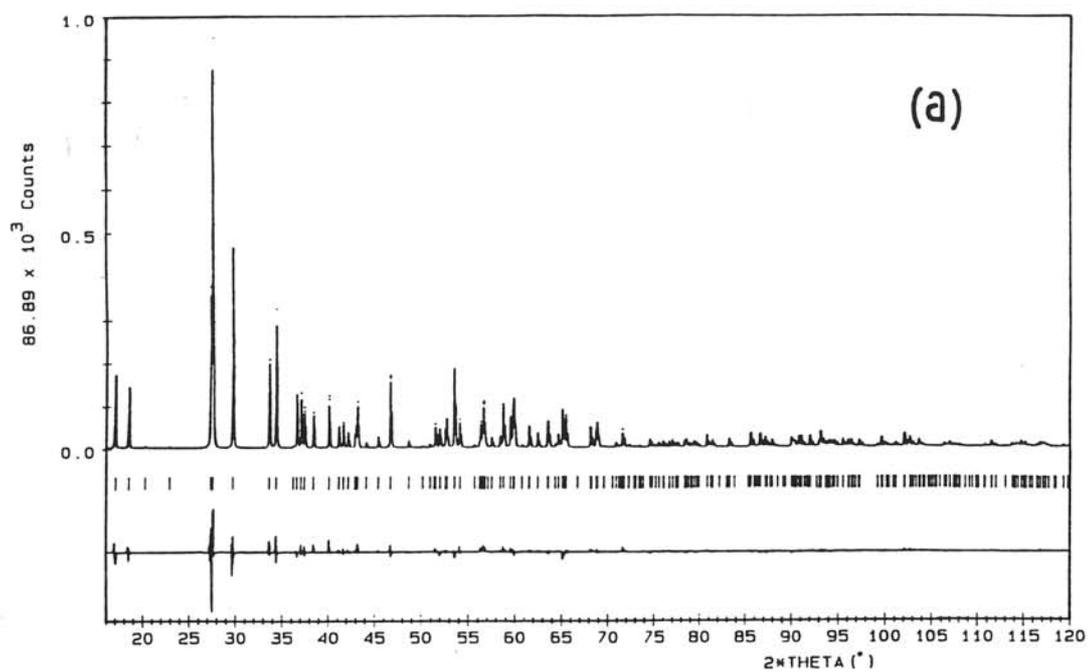


Fig.1 - Final Rietveld difference plot of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (b).
The observed data are shown by dots and calculated pattern by solid line.

TABLE II. Positional and isotropic thermal parameters for $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and for $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (in square brackets) in space group $C2/m$. Standard deviations are given in parentheses.

Atom	Position	X	Y	Z	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
In	4g	0	0.3066(1) [0.3078(1)]	0	0.22(2) [0.20]*
Ge	4i	0.2321(2) [0.2188(5)]	0	0.4078(3) [0.4106(7)]	0.33(4) [0.40]*
[Si]					3.6(4)
O(1)	2c	0	0	0.5000	[1.0]*
O(2)	4i	0.4068(12) [0.3848(10)]	0	0.7267(14) [0.7093(15)]	0.3(2) [1.0]*
O(3)	8j	0.2406(7) [0.2348(7)]	0.1637(6) [0.1491(5)]	[0.2150(10)] [0.2225(10)]	0.6(2) [1.0]*

* : fixed values

An isolated M_2O_7 group ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}$) consists of two MO_4 tetrahedra sharing one corner in a staggered configuration with a linear M-O-M bridge. The structural refinement results in Ge-O distances ranging from 1.703 to 1.732 Å (Table III) which are in agreement with the values found in other pyrogermanates [23-25].

In the disilicate all Si-O distances, ranging from 1.575 to 1.597 Å, are slightly shorter than usually observed for this type of anionic group [15,18,20].

TABLE III. Selected bond distances (Å) and angles (°) for InO₆ octahedron and for MO₄ tetrahedron in In₂M₂O₇, M=Ge and Si (in square brackets).

In-O(2)	2.174(5)(2x) [2.172(5)](2x)	O(2) ^a -In-O(2) ^b	77.2(2) [80.9(4)]
-O(3)	2.229(5)(2x) [2.267(5)](2x)	-O(3) ^c	76.2(2) [77.6(4)]
-O(3)	2.129(5)(2x) [2.156(5)](2x)	-O(3) ^d	93.2(2) [88.1(4)]
		-O(3) ^e	94.0(2) [93.6(3)]
average In-O	2.177 [2.198]	-O(3)	148.5(2) [154.3(2)]
		O(3) ^c -In-O(3) ^d	166.6(2) [161.2(15)]
		-O(3) ^e	114.2(2) [115.4(5)]
		-O(3)	74.2(2) [77.2(3)]
Ge-O(1) [Si]	1.703(1) [1.597(4)]	O(1)-Ge-O(2) [Si]	103.1(2) [105.0(6)]
-O(2)	1.742(5) [1.578(8)]	-O(3)	106.6(2) [109.1(4)]
-O(3)	1.732(5)(2x) [1.575(8)](2x)	O(2)-Ge-O(3)	113.6(2) [112.3(7)]
average Ge-O Si-O	1.727 1.581	O(3)-Ge-O(3) ^f	112.6(2) [109.1(5)]

M-M distances in M₂O₇ group : 3.406(1) and 3.193(2) for M=Ge and Si respectively

Symmetry code : (a) x-1/2, 1/2-y, z-1 ; (b) 1/2-x, 1/2-y, 1-z ; (c) 1/2-x, 1/2-y, -z ;

(d) x-1/2, 1/2-y, z ; (e) -x, y, -z ; (f) x, -y, z

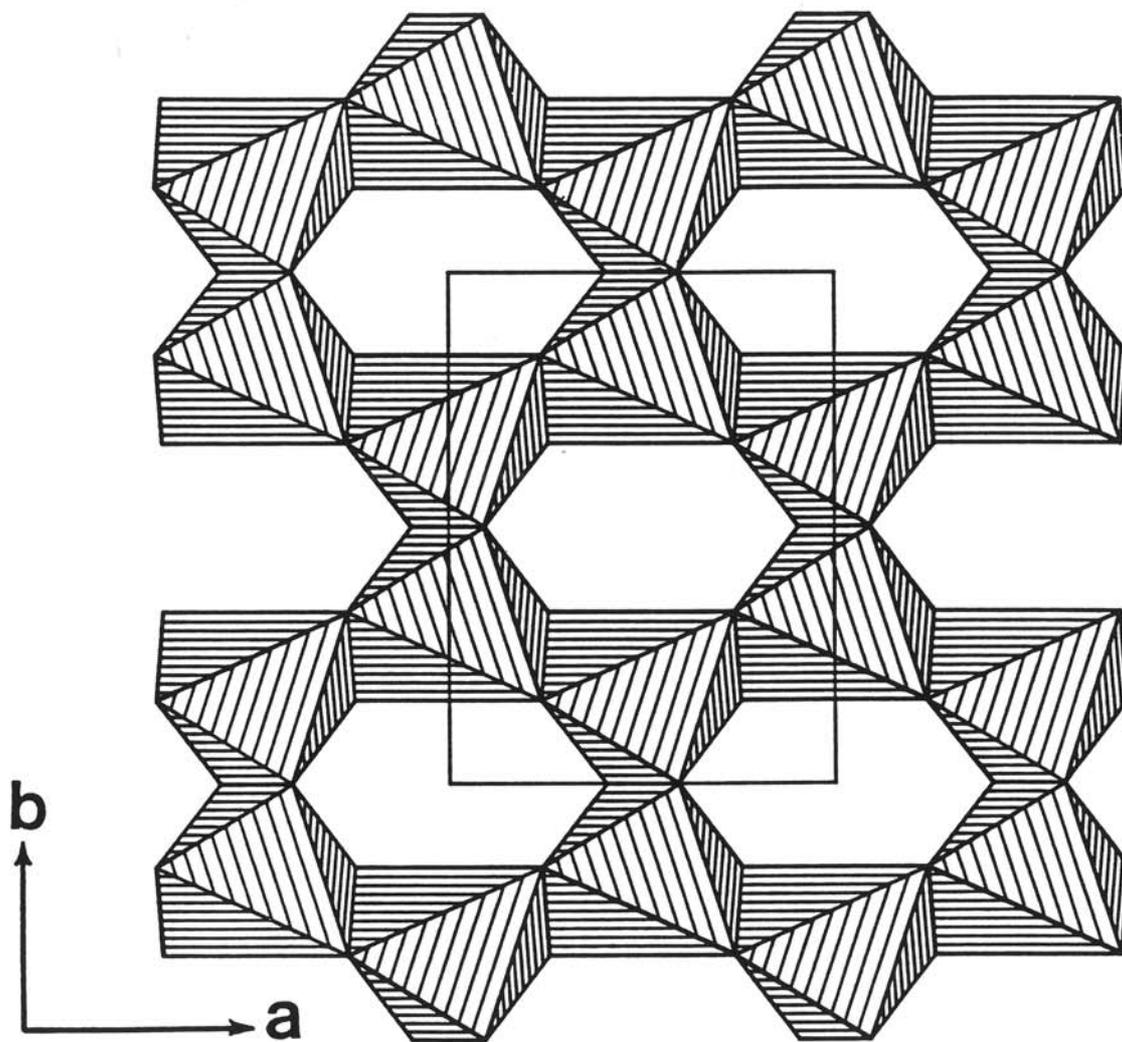


Fig.2 - Projection on the ab-plane of In₂M₂O₇ showing the hexagonal arrangement of InO₆ octahedra.

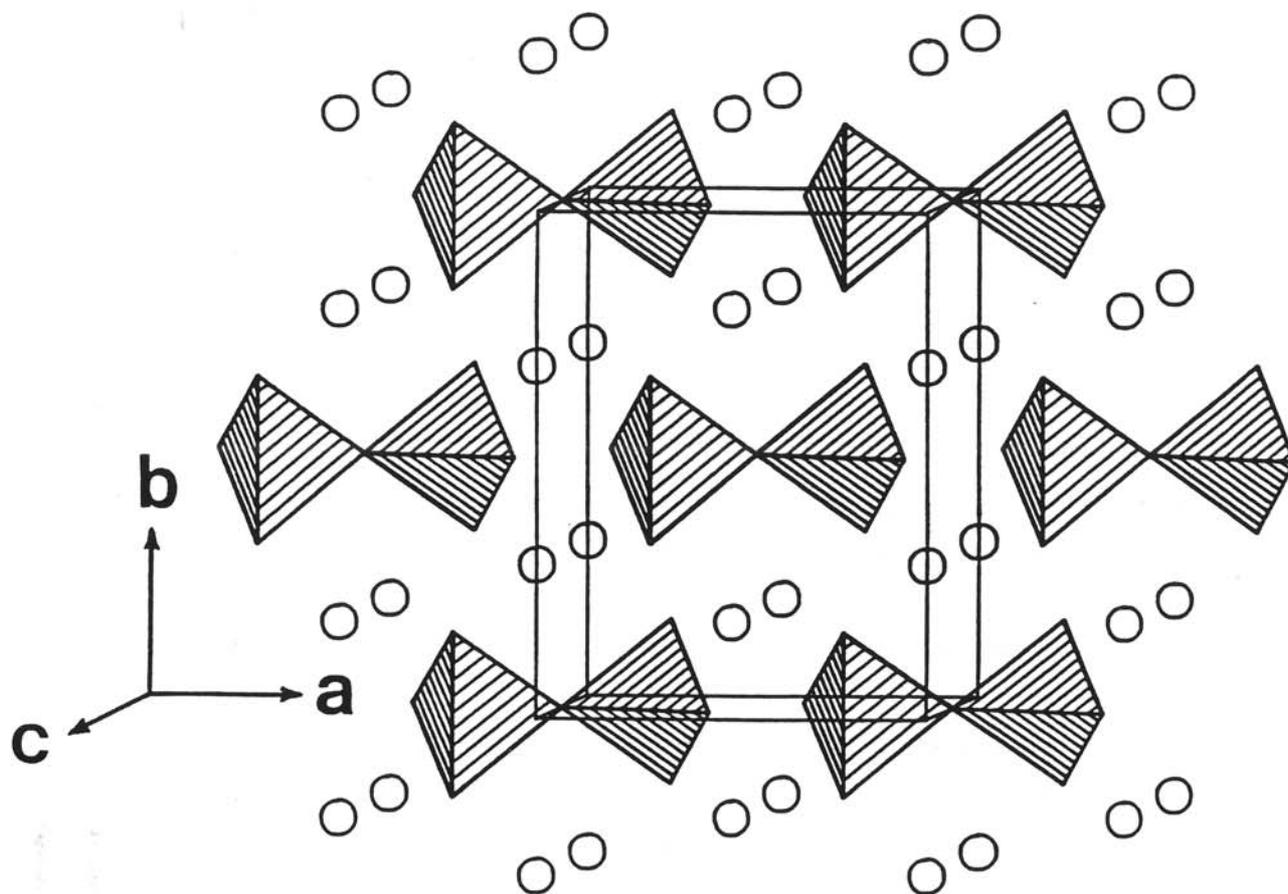


Fig.3 - Three-dimensional arrangement of $\text{In}_2\text{M}_2\text{O}_7$ showing a sheet of M_2O_7 double tetrahedra, In atoms represented by circles.

Within the $\text{Ge}_2\text{O}_7^{6-}$ group the Ge-O(1) bridging distance is smaller than the non-bridging ones. In contrast, the Si-O(1) bridging distance is larger than the non-bridging ones. The SiO_4 tetrahedron seems to be more regular than the GeO_4 one. The isolated M_2O_7 groups form a sheet parallel to the (001) plane.

The lattice can be described as a stacking of alternating parallel sheets of InO_6 octahedra and of isolated M_2O_7 groups (Fig. 3 and 4). The sheets of germanate or silicate groups are packed in such a way that a M atom on one side of the M_2O_7 group shares one oxygen atom from the InO_6 sheet above and two oxygens from that below in the c-direction (Fig. 5). The M atom from the opposite side is in a reverse situation.

4.2. Luminescence

The $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ powders are white. The optical absorption edge derived from the diffuse reflectance spectrum at 300 K lies at 280 nm and 240 nm respectively. For excitation at shorter wavelengths than the absorption edge, both compounds show a broad structureless emission band under UV excitation at 4.2 K.

As a representative example the emission and excitation spectra of the luminescence of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ at 4.2 K are shown in Fig. 6. The emission band maximum is at about 600 nm. The corresponding excitation maximum at that temperature is at 270 nm. The Stokes shift value is 20500 cm^{-1} . At 4.2 K the emission intensity is rather high. It is roughly constant up to about 80 K. From that temperature thermal quenching appears. At 110 K the total intensity has dropped to about 50% of the liquid helium value. At 160 K the luminescence has disappeared. The fluorescence decay curve obtained at 4.2 K consists of two exponential components with decay times of 1.3 and 60 μs respectively (Table IV). $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ shows an ultraviolet emission with a maximum around 348 nm at 4.2 K. The corresponding excitation band has its maximum at 225 nm. The Stokes shift amounts to 15700 cm^{-1} . The quenching temperature of this emission is at about 200 K (Table IV). Its emission intensity is higher than that one observed for $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. For excitation at longer wavelengths than the absorption edge, very weak emission bands due to defects are also observed in the blue.

A luminescence test was also performed for $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. This compound does not show any luminescence, even at 4.2 K. Its optical absorption edge is situated around 200 nm at 300 K. Due to similar structure [7] it is clear that the germanate group does not behave as a luminescent center in $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

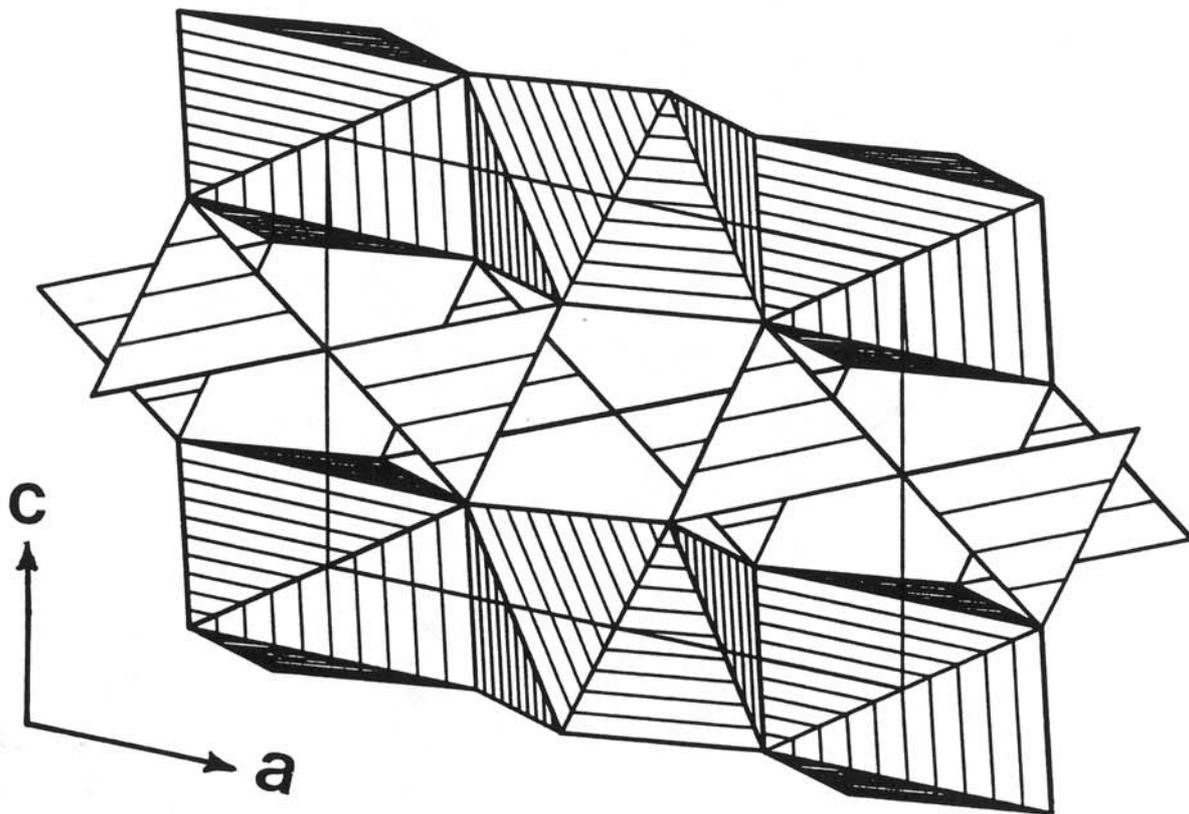


Fig.4 - Projection on the ac -plane of $\text{In}_2\text{M}_2\text{O}_7$ showing two sheets of InO_6 octahedra and one sheet of M_2O_7 double tetrahedra.

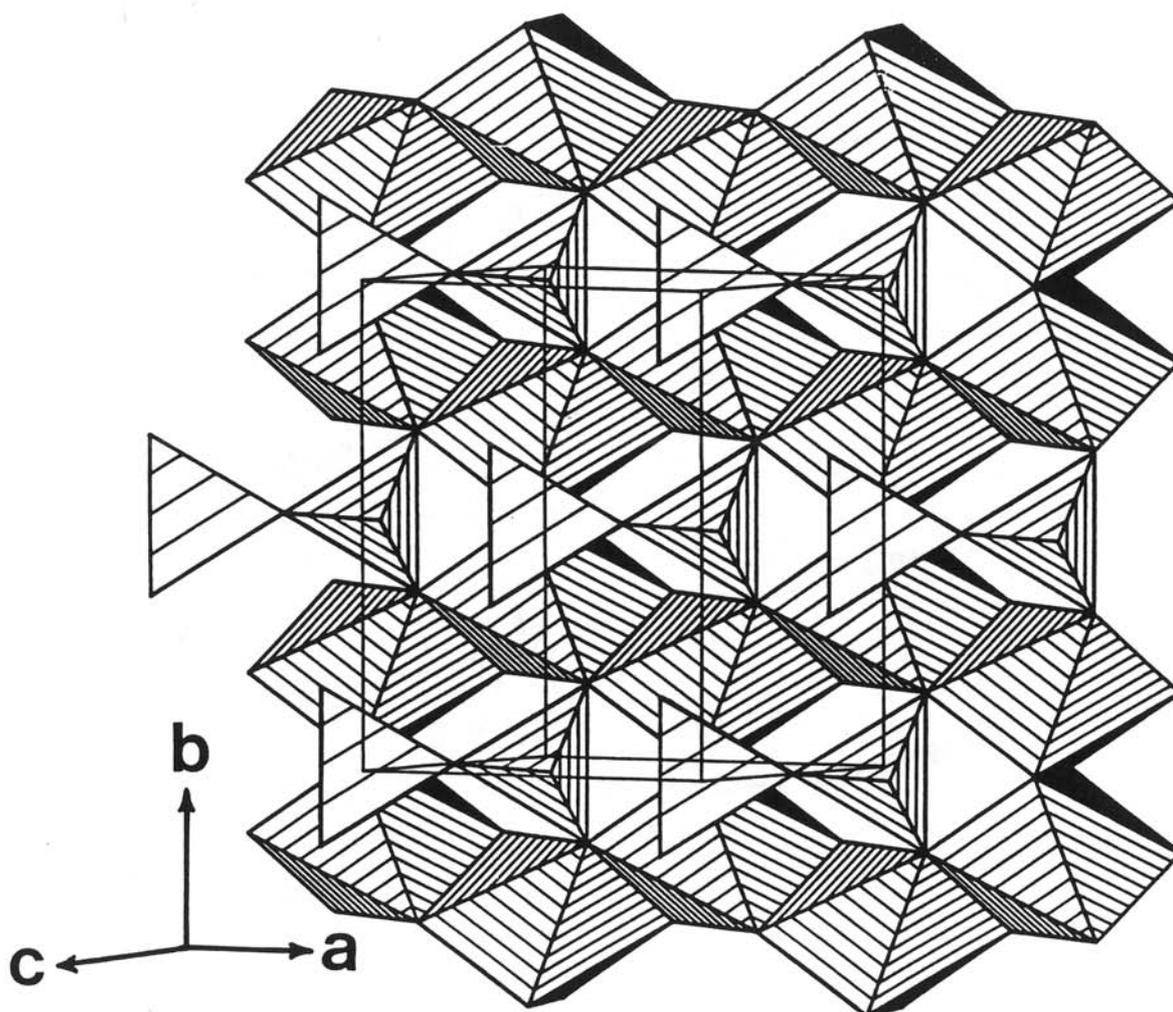


Fig.5 - Three-dimensional arrangement of $\text{In}_2\text{M}_2\text{O}_7$ showing one sheet of InO_6 octahedra and one sheet of M_2O_7 double tetrahedra.

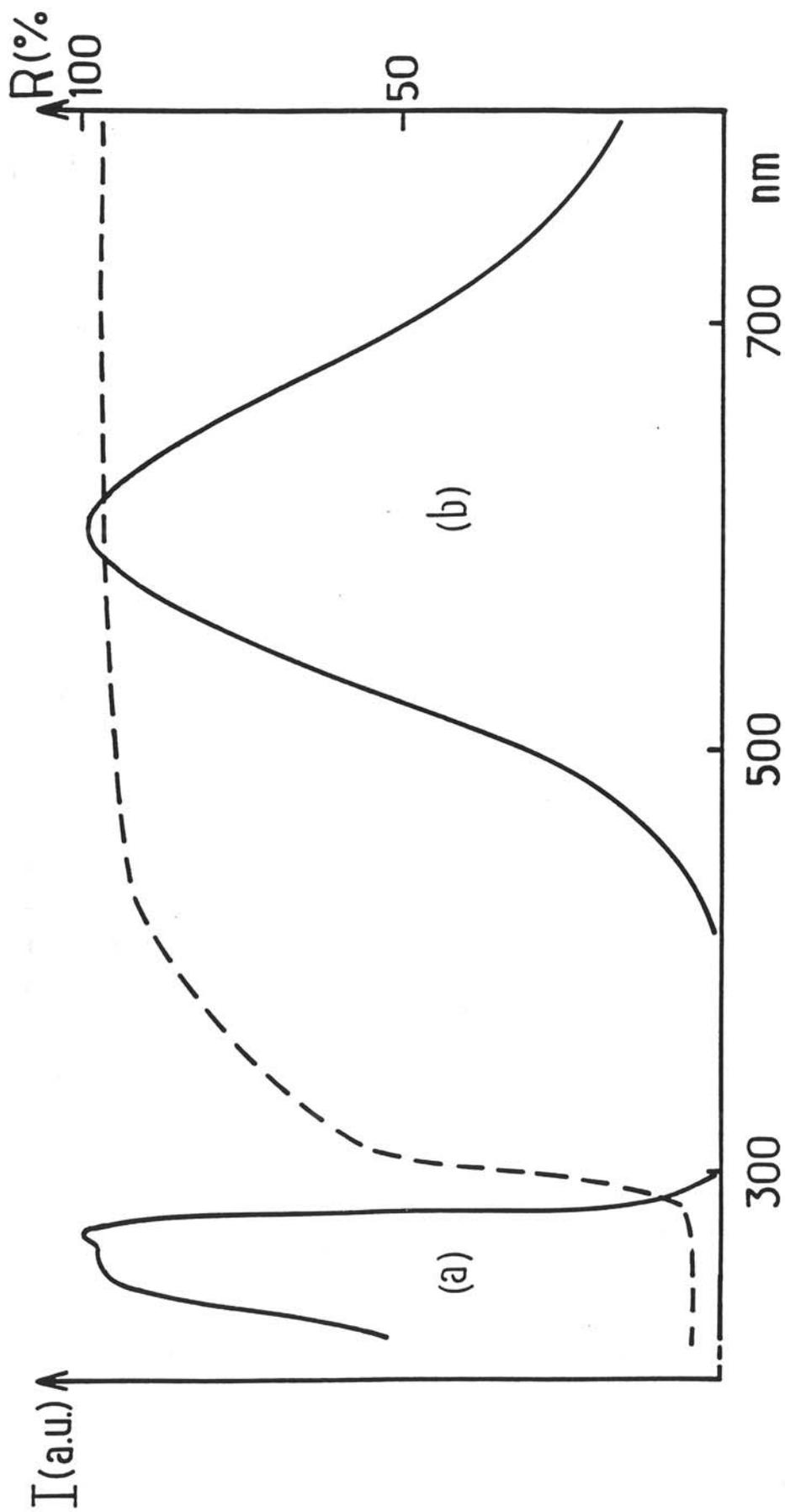


Fig.6 - The excitation (a) ($\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$) and emission (b) ($\lambda_{exc} = 270 \text{ nm}$) spectra of the $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ luminescence at 4.2 K. The broken line represents the diffuse reflectance spectrum at room temperature.

TABLE IV. Some data on the luminescence of two indium ternary oxides with thortveitite-type structure at 4.2 K.

	$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	$\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Optical absorption edge (nm) at 300 K	280	240
Excitation maximum (nm)	270	225
Emission maximum (nm)	600	348
Stokes shift value (cm^{-1})	20500	15700
Decay times (τ) for the fast and slow components of the decay (μs) ($\lambda_{\text{exc}} = 282.5 \text{ nm}$)	1.3, 60.00	-
T_q (K)	160	200

T_q : Thermal quenching temperature of the luminescence

Each InO_6 octahedron shares edges with three others with an average In-In distance of 3.45 Å. Such a structural feature led us to give the same interpretation for the luminescence of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as recently for In_2TiO_5 and for other indiate related indium oxides [6,26]. Optical transitions can be considered as charge transfer processes from O^{2-} to In^{3+} within the InO_6 octahedra. The energy of the absorption edges of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ are expected to exceed that of InMgGaO_4 as a consequence of lowering of the interactions between In atoms (due to decreasing number of In nearest neighbors). It was confirmed experimentally, the energy of the absorption edge (or of the excitation band maximum) of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ is found to be around 4700 cm^{-1} and 9400 cm^{-1} above that of InMgGaO_4 .

The very large Stokes shift observed (Table IV) suggests that the excited state exhibits a strong relaxation and that the excitation energy remains at a particular site, accompanied by a distortion of the surrounding lattice (self-trapped exciton [27]). The optical transitions in $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ are probably more localized than those found for In_2TiO_5 and other indium oxides reported in ref. 6.

The absorption edge of the silicate is shifted by about 6000 cm^{-1} to higher energies with respect to the germanate. The shift is probably the consequence of the strong covalency of the bonds formed by silicon with oxygen, which results in increased energy of the charge transfer oxygen-indium transitions.

5. Conclusion

The structures of ordinary pressure $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ have been found to be isostructural with thortveitite. The lattice is built up of alternating parallel sheets of InO_6 octahedra and of isolated M_2O_7 groups. InO_6 octahedra share edges in a nearly hexagonal arrangement in the ab-planes and isolated M_2O_7 groups consist in two corner sharing MO_4 tetrahedra with a linear M-O-M bridge.

The origin of the luminescence of groups of d^{10} ions is still not well elucidated. G. Blasse recently reported that the emission of zinc or gallium polyhedra has a doubtless charge-transfer character [28]. The luminescence of $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ appears also as characterizing charge transfer transitions in indium groups. The broadening of the absorption band observed from $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (or $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$) to In_2TiO_5 and In_2O_3 results from stronger interactions between In atoms (each indium having 3, 8 and 12 neighbors respectively). The emission of the former oxide can be considered as having its origin in a self-trapped state with strong relaxation after excitation, that of the latter one showing a semiconductor-type character.

♣ *Additional note*

Recently we have obtained $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ single crystals by a flux method using $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ as a solvent. A preliminary X-ray analysis (Weissenberg and precession films) reveal small spots which are not consistent with a lattice mode C ($h\ k\ l$, $h+k=2n$) and implies a $2c$ parameter. The real structure seems to be closely related to that of thortveitite but is of lower symmetry. It can explain the difficulties met during the Rietveld refinement. Nevertheless attempts of refinement of the structure using these crystals have been so far unsuccessful.

Acknowledgments - The authors are grateful to F. Guillen and J.M. Tallon for technical assistance.

References

- 1 *L. Gonzalez-Mestres, D. Perret-Gallix, Ann. Physique, 3 (1988) 181.*
- 2 *L. Gonzalez-Mestres, D. Perret-Gallix in : Neutrinos 88, Boston, 1988 (World Scientific Singapore, 1989).*
- 3 *L. Gonzalez-Mestres, Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.) A28 (1992) 478.*

- 4 *M. Avenier, G. Bagieu, R. Brissot, J.F. Cavaignac, J. Collot, D.H. Koang, D. Lebrun, F. Minot, A. Stutz*, Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.) A28 (1992) 496.
- 5 *J.P. Chaminade, A. Garcia, M. Pouchard, C. Fouassier, B. Jacquier, D. Perret-Gallix, L. Gonzalez-Mestres*, J. Crystal Growth, 99 (1990) 799.
- 6 *T. Gaewdang, J.P. Chaminade, P. Gravereau, A. Garcia, C. Fouassier, P. Hagenmuller, R. Mahiou*, Mat. Res. Bull., 28, (1993) 1051.
- 7 *R.D. Shannon, C.T. Prewitt*, J. Solid State Chem., 2 (1970) 199.
- 8 *C. Chateau, J. Lories*, C.R. Acad. Sc. Paris C, 288 (1979) 421.
- 9 *A.F. Reid, C. Li, A.E. Ringwood*, J. Solid State Chem., 20 (1977) 219.
- 10 *R.D. Shannon, A.W. Sleight*, Inorg. Chem., 7 (1968) 1649.
- 11 *G. Odent, F. Annabi, M. Georges*, C.R. Acad. Sc. Paris, 268 (1969) 2018.
- 12 *D.B. Wiles, R.A. Young*, J. Appl. Cryst., 14 (1981) 149.
- 13 International Tables for X Ray Crystallography Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- 14 *G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci*, Nucl. Instrum. Methods, 3 (1958) 223.
- 15 *Y.I. Smolin, Y.F. Shepelev*, Acta Cryst., B26 (1970) 484.
- 16 *B.E. Robertson, C. Calvo*, Acta Cryst., 22 (1967) 665.
- 17 *T. Stefanidis, A.G. Nord*, Acta Cryst., C40 (1984) 1995.
- 18 *J. Felsche*, Structure and Bonding, 13 (1973) 99.
- 19 *A.M. Buckley, S.T. Bramwell, P. Day*, J. Solid State Chem., 86 (1990) 1.
- 20 *D.W.J. Cruickshank, H. Lynton, G.A. Barclay*, Acta Cryst., 15 (1962) 491.
- 21 *M. Marezio*, Acta Cryst., 20 (1966) 723.
- 22 *R.D. Shannon*, Acta Cryst., A32 (1976) 751.
- 23 *U.W. Becker, J. Felsche*, J. Less-Common Metals, 128 (1987) 269.
- 24 *U.W. Becker, J. Felsche, G. Huttner, O. Scheidsteger*, Z. Naturforsch., B40 (1985) 755.
- 25 *G. Vettner, F. Queyroux, P. Labbe, M. Goreaud*, J. Solid State Chem., 45 (1982) 293.
- 26 *G. Blasse, G.J. Dirksen, N. Kimizuki, T. Mohri*, Mat. Res. Bull., 21 (1986) 1057.
- 27 *G. Blasse*, J. Solid State Chem., 72 (1988) 72 ; *G. Blasse*, Prog. Solid State Chem., 18 (1988) 79.
- 28 *G. Blasse*, Chem. Phys. Lett., 175 (1990) 237.

II.4. CROISSANCE CRISTALLINE ET ETUDE OPTIQUE DE $\text{In}_6\text{WO}_{12}$

II.4.1. Introduction

L'étude du système $\text{In}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ a été réalisée par Trunov et Kovba (36) qui signalait l'existence de deux tungstates d'indium, $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{In}_6\text{WO}_{12}$. Le diffractogramme de poudre de $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ a été indexé dans la symétrie orthorhombique avec les paramètres $a = 9,501 \text{ \AA}$, $b = 9,664 \text{ \AA}$ et $c = 13,36 \text{ \AA}$. Sur la base d'une formulation analogue et de la similitude des spectres de poudre avec celui de Pr_7O_{12} , ces auteurs ont indexé $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ dans le système rhomboédrique avec les paramètres $a_H = 9,494 \text{ \AA}$ et $c_H = 8,952 \text{ \AA}$.

Une étude sur monocristal effectuée par Michel et Kahn (37) a confirmé ces premiers travaux et a permis de préciser les données cristallographiques. La structure de $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ est de type Y_6UO_{12} (38) ; elle dérive d'une structure fluorine déficitaire en anions.

Au sein du diagramme ternaire In-W-O ont également été mises en évidence par Bouchard et Gillson (39) des phases de type bronze de tungstène de formulation In_xWO_3 ($x \leq 0,33$).

$\text{In}_6\text{WO}_{12}$ de par sa forte teneur en indium (Tableau I) apparaissait comme un candidat de choix pour l'application envisagée, une étude complète de ce matériau a ainsi été entreprise.

II.4.2. Techniques expérimentales

II.4.2.1. Préparation de la poudre

La préparation est effectuée par synthèse directe à partir d'un mélange de In_2O_3 et WO_3 de haute pureté, en proportions stoechiométriques, à 1050°C pendant 48 heures. Les échantillons ainsi obtenus subissent un recuit dans les mêmes conditions afin d'éliminer les traces d' $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$. Le caractère monophasique des produits synthétisés est contrôlé par diffraction des rayons X réalisée à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips.

II.4.2.2. Expérience de croissance cristalline de $\text{In}_6\text{WO}_{12}$

Michel et Kahn (37) ont obtenu des petits monocristaux (50 à 500 μm) pour leur étude cristallographique, par traitement dans un tube de platine scellé à 1550°C pendant 24 h suivi d'un refroidissement lent de 5°C/h jusqu'à la température ambiante.

Pour notre part, une première étude exploratrice a été menée à l'aide de la méthode de flux. Un grand nombre de solvants a été testé et les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau V.

Le protocole expérimental choisi est le même que celui décrit pour In_2TiO_5 . Aucun des flux envisagés n'a permis la croissance du composé $\text{In}_6\text{WO}_{12}$. Par contre des cristaux provenant d'une réaction entre les constituants de départ et ceux du flux ont été obtenus, citons NaInO_2 , PbWO_4 , LiInW_2O_8 , NaInW_2O_8 et InBO_3 .

Une deuxième étude a alors été conduite par la méthode de transport en phase vapeur.

L'obtention de cristaux de In_2O_3 par transport en phase gazeuse par l'intermédiaire de HCl (40, 41), et de NH_4Cl (42) a déjà été signalée. Des cristaux de WO_3 ont été préparés soit par sublimation, soit par réaction de transport en phase vapeur avec HCl , Cl_2 et CCl_4 comme agents de transport (43). Swanson et Anderson ont préparé des bronzes d'indium In_xWO_3 (44) par action directe en phase vapeur du métal sur WO_3 (44). Ces auteurs ont montré que l'indium est transporté sous forme de In_2O volatil dont la dismutation en oxyde In_2O_3 et In métallique entraîne la formation de cristaux de tungstate $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$ et de bronze In_xWO_3 . Bouchard et Gillson ont transporté les bronzes d'indium par le chlore (39). Des cristaux dont la longueur atteint 3 à 4 mm, sont déposés le long du gradient de température existant entre l'extrémité et le centre d'un four, maintenu à 1000°C.

NH_4Cl et TeCl_4 ont été envisagés comme agents de transport. Les réactions de transport sont effectuées en ampoule scellée de silice (150 mm de long et 15 mm de diamètre) d'une température T_2 à une température T_1 avec $T_2 > T_1$ (Annexe 1). NH_4Cl et TeCl_4 sont introduits en boîte à gants sèche en raison de leur caractère hygroscopique.

Avec NH_4Cl , nous notons la formation de cristaux de bronzes hexagonaux d'indium In_xWO_3 avec $0,20 < x < 0,30$.

Avec TeCl_4 comme agent de transport, des monocristaux de $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ ont été obtenus. Les paramètres expérimentaux de cette croissance ainsi que les propriétés de luminescence effectuées sur cristal seront décrits dans le paragraphe suivant (II.4.3.).

TABLEAU V

Croissance cristalline par la méthode de flux de $\text{In}_6\text{WO}_{12}$

N° exp.	Flux	Composition du mélange de départ (mole %)	Température de palier (°C)	Vitesse de refroidissement (°C/h)	Cristaux obtenus	Dimensions (mm ³)
1	Na_2WO_4	$\text{In}_6\text{WO}_{12}$:3 Na_2WO_4 :97	1150	3	NaInO_2	1x0,5x0,1
2	$\text{PbO} + \text{WO}_3$	$\text{In}_6\text{WO}_{12}$:2 PbO :55 WO_3 :37 PbO_2 :6	1260	3	PbWO_4	0,5x0,5x0,5
3	$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$	$\text{In}_6\text{WO}_{12}$:3 $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$:97	1200	3	LiInW_2O_8	2x1x0,2
4	$\text{NaF} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3$	In_2O_3 :9 NaF :30 Na_2CO_3 :15 WO_3 :46	900	4	NaInW_2O_8	15x1x1
16	$\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{B}_2\text{O}_3$	$\text{In}_6\text{WO}_{12}$:2 $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$:68 B_2O_3 :30	1250	3	InBO_3	2x1x1

II.4.3. Croissance cristalline et luminescence de $\text{In}_6\text{WO}_{12}$

CRYSTAL GROWTH AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF $\text{In}_6\text{WO}_{12}$

**T. Gaewdang, J.P. Chaminade, A. Garcia, C. Fouassier, M. Pouchard,
P. Hagenmuller and B. Jacquier ^a**

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351, cours de la Libération, 33405 TALENCE
Cedex, France

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, 43 bld du 11 novembre
1918, 69622 VILLEURBANNE Cedex, France

(à paraître dans Materials Letters)

Single crystals of indium tungstate $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ have been grown by chemical vapor deposition using TeCl_4 as a transport agent. Isometric as well as octahedral-shaped transparent crystals are obtained with a size attaining 2 mm. The luminescence of both single crystals and powder samples has been investigated. On the basis of a comparison with Y_6WO_{12} , the green emission is ascribed to charge transfer transitions within isolated octahedral tungstate groups.

1. Introduction

New attention has been recently paid to transparent crystals containing a large amount of the ^{115}In isotope of indium for detection of low energy solar neutrinos according to Raghavan's nuclear reaction [1,2,3,4]. A first investigation has been devoted to growth of InBO_3 crystals doped with trivalent terbium [5]. Good quality and large dimensions of transparent crystals led to high luminescent output, but with a long fluorescence decay unsuitable for such detection applications. Recently we have observed an intrinsic luminescence in a double oxide containing In^{3+} of formulation In_2TiO_5 [6].

In order to improve understanding of such a phenomenon other indium matrix oxides are to be considered. In this paper we report the crystal growth by chemical vapor transport and the luminescence properties of $\text{In}_6\text{WO}_{12}$.

2. Experimental procedure

2.1. Sample preparation

2.1.1. Powder formation

Powder samples were prepared by usual solid state reaction using 99.999% In_2O_3 from Cerac and analytical grade WO_3 from Prolabo. Stoichiometric proportions of the starting compounds were ground and fired in a platinum crucible for 2 days at 1050°C in air. After new grinding they were fired again in the same conditions in order to eliminate the last traces of $\text{In}_2(\text{WO}_4)_3$. The white powder obtained was checked by X-ray powder diffraction with a Philips diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation.

2.1.2 Crystal growth

Crystals were grown by chemical vapor transport in silica ampoules with an internal diameter of about 13 mm and a total length of 110 mm. Approximately 1 g of dried $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ was introduced into the ampoule together with a calculated amount of TeCl_4 (99.9% purity Aldrich) in a dry box. This quantity of TeCl_4 present ($5\text{mg}/\text{cm}^3$) corresponds to a total pressure in the ampoule during the transport process and before reaction of about 4 atm at 1000°C [7]. It was evacuated, sealed and then heated in a horizontal tubular furnace with two independent heating zones.

Before the beginning of the transport process the growth zone was cleaned "*in situ*" by back-transport for 24 hours. The temperature gradient was then reversed. Once the appropriate temperature established, transport of $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ began according to an endothermal reaction. The duration of the process for the transport of the whole charge was about 10 days (Table 1).

After slow cooling to room temperature the ampoule was opened. The crystals were removed from the ampoule walls and cleaned in diluted hydrochloric acid in order to dissolve any condensed chloride or TeO_2 , and finally rinsed with distilled water and pure ethanol.

Table 1
Experimental conditions for $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ growth

Run n°	Transport Temp. (°C)		Duration of growth (days)	Crystal dimension (in size)
	T ₁	T ₂		
2	950	700	10	0.5 mm
3	1000	835	11	2 mm

2.2. Luminescence studies

Optical measurements were performed as previously described [6]. The diffuse reflectance spectrum on powder was recorded at room temperature on a Cary 2415 spectrophotometer. The luminescence measurements were carried out from liquid helium temperature up to room temperature on both single crystals and powder samples. The device used consisted essentially in a Jobin-Yvon spectrofluorimeter equipped with a SMC Air Liquide liquid helium flow cryostat.

Decay measurements were performed using a frequency-doubled Quantel model 481 YAG:Nd³⁺ laser which is followed by a three-stage amplifier dye laser (pulse width 15 ns, line width 0.1 cm^{-1}) to provide a source in visible range (Rhodamine 640), then the second harmonic of the dye radiation was used to obtain a UV beam at a wavelength of 325 nm. The fluorescence signal was detected by a photocounting system with a multichannel analyzer (Standford SR 430).

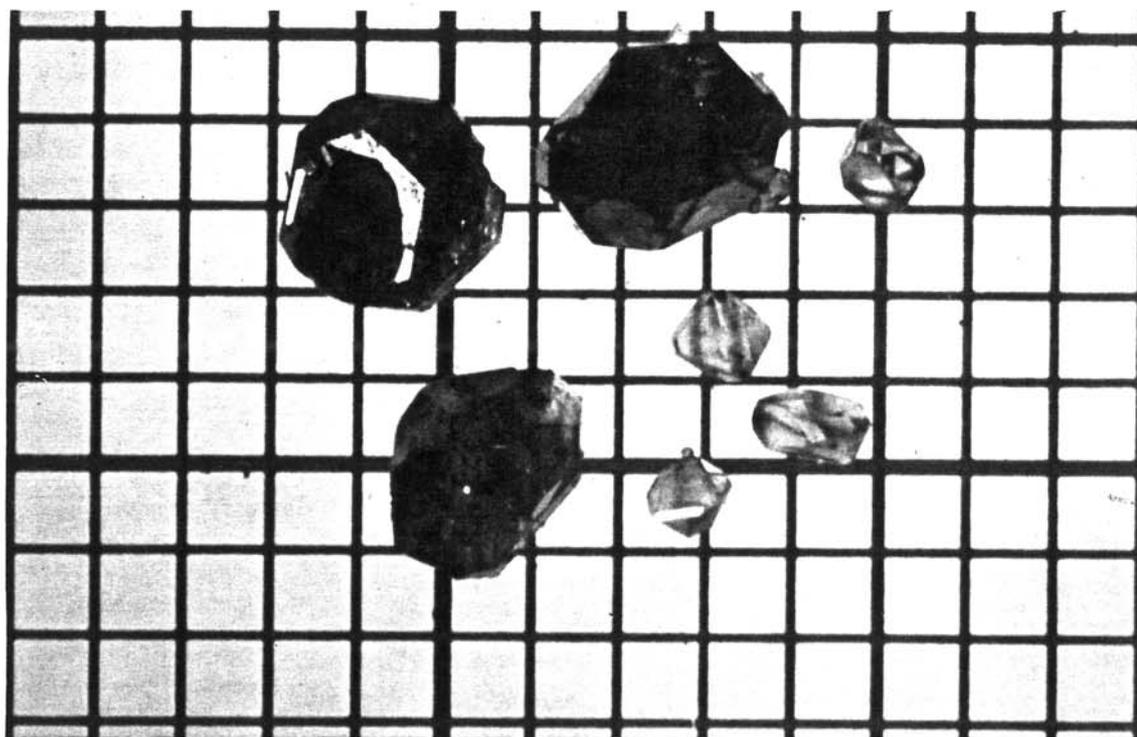


Fig. 1 - As-grown crystals of In₆WO₁₂ with octahedral (right hand side) and isometric shape (left hand side) (1 division = 1 mm).

3. Results and discussion

3.1. Crystal growth

Various growth conditions have been tested in this investigation and are briefly summarized in Table 1. Transport of $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ by TeCl_4 at lower temperature (Run n°2) favors many colorless transparent octahedral-shaped crystals, whereas at higher temperature (Run n°3) two types of crystals have been found : octahedral-shaped and large blue color isometric crystals up to 2 mm in size (fig. 1). This blue color could be attributed either to nonstoichiometry or to contamination by impurities. Annealing under oxygen at 1000°C for 24 hours leads to transparent crystals in agreement with the oxygen deficiency hypothesis.

The lattice parameters obtained on crushed crystals with internal standard agree very well with those reported by Michel and Kahn [8] : $a_{\text{H}} = 9.469(2)$, $c_{\text{H}} = 8.929(2)$ Å and $a_{\text{H}} = 9.472(2)$, $c_{\text{H}} = 8.939(2)$ Å respectively.

The crystal symmetry is rhombohedral, with space group $R\bar{3}$ (Y_6UO_{12} -type) and $Z=1$. The structure determined by previous authors appears as having an anion-deficient fluorite-type with a large supercell. The cationic sublattice (1 W and 6 In) is almost face-centered cubic, the oxygen atoms occupy 12 of the 14 formed tetrahedral sites, the two last ones being empty. The lattice contains actually two types of coordination polyhedra :

- the W atoms are six-coordinated (with all W-O distances equal to 1.93 Å [8]) and form isolated octahedra $(\text{WO}_6)^{6-}$,
- In is surrounded by seven O atoms, six of them being at a distance between 2.12 and 2.28 Å and the last one at 2.77 Å.

3.2. Luminescence

The diffuse reflectance spectrum of $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ powder exhibits at room temperature an optical absorption edge at about 330 nm (fig. 2). By excitation into this absorption band the compound shows a green emission below 150 K.

At 4.2 K a broad emission band shows a maximum around 500 nm. Because of the large width of this band the emission maximum is not easy to determine accurately. The corresponding excitation band shows a maximum at about 325 nm. This can be considered as being in good agreement with the results of the diffuse reflectance spectrum if the temperature dependence is considered. At 4.2 K the emission intensity is rather high. Its intensity is roughly constant up to about 20 K. From that temperature thermal quenching appears.

At 60 K the total intensity has dropped to about 50% of the liquid helium value. The decay time of this luminescence is rather short. At 4.2 K the decay curve consists of an overlapping of fast and slow components characterized by decay times of 10 and 20 μs respectively (fig. 3). At increasing temperature the fluorescence decay becomes single exponential and exhibits a lower lifetime (10 μs at 20 K for example).

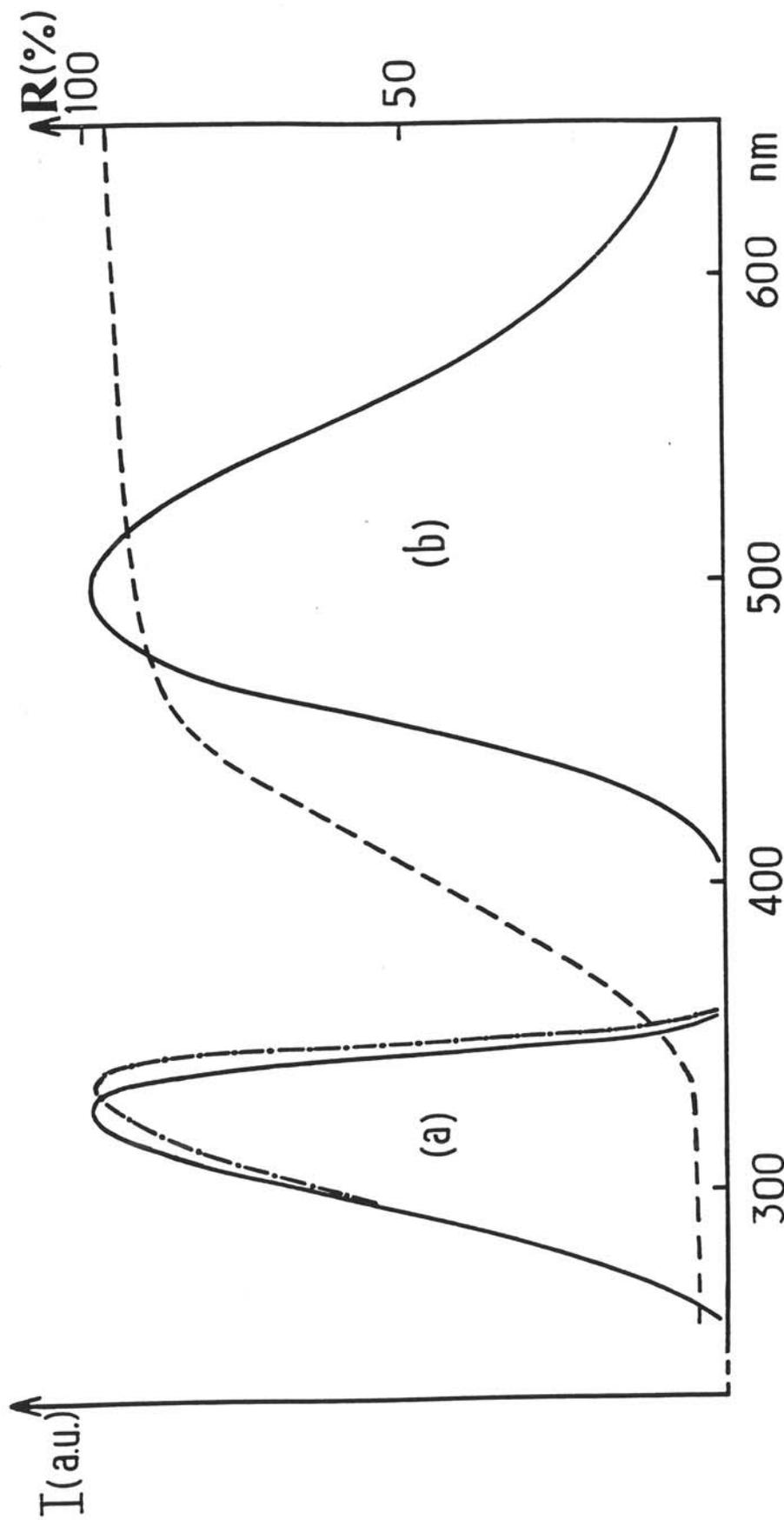


Fig. 2 -Diffuse reflectance spectrum (dashed line) at room temperature, excitation (a) and emission (b) spectra at 4.2 K of In_6WO_{12} . For (a) the solid line corresponds to a powder sample, the dot-dash line to single crystals. The emission spectra of single crystals and powder samples are similar.

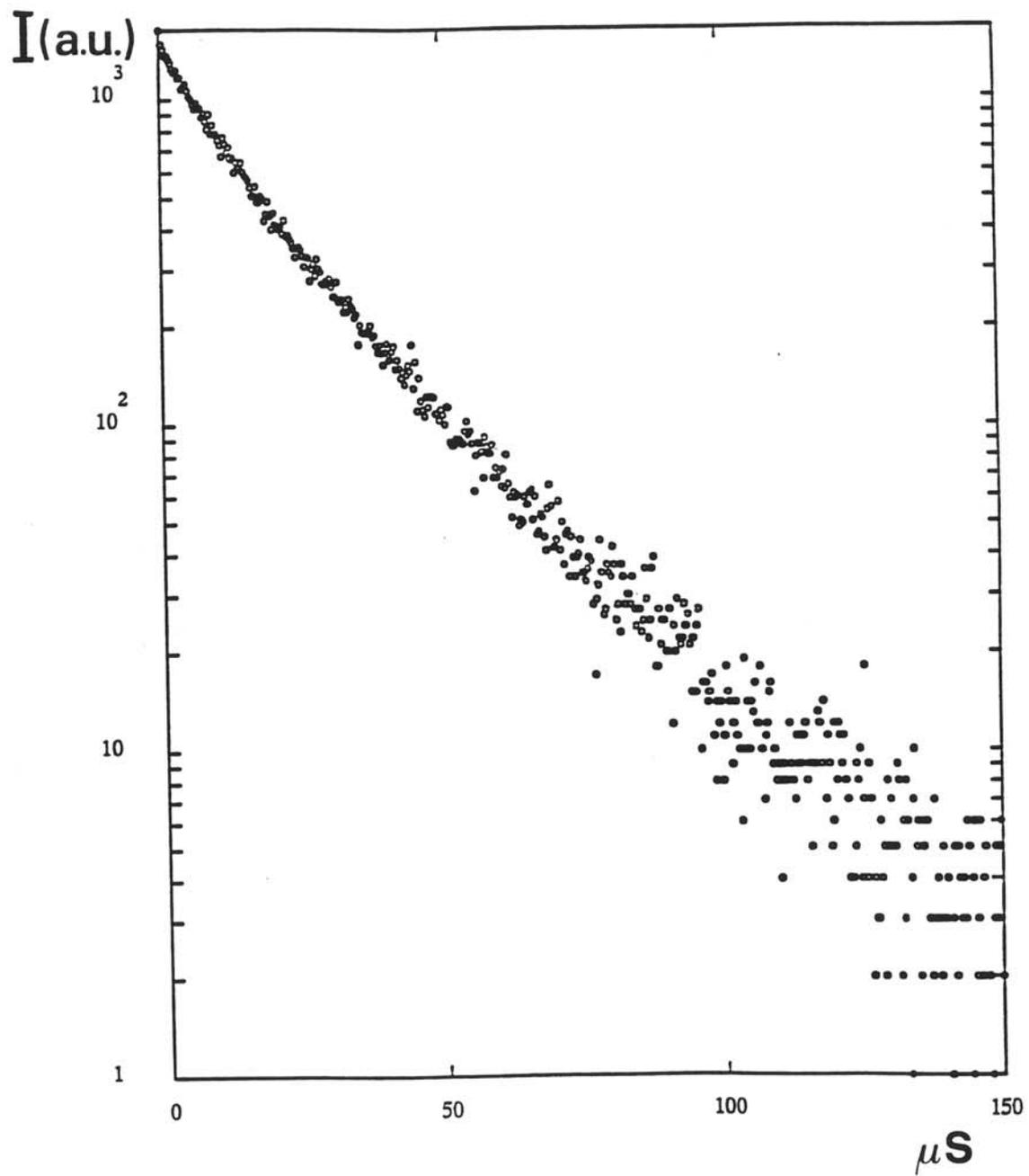


Fig. 3 - Luminescent decay of $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ at 500 nm, i.e. the emission maximum at 4.2 K.

The single crystal emission spectrum is similar to that of the powder, but the excitation maximum appears at 335 nm instead of 325 nm (fig. 2). The difference between the positions of the excitation maximum for powder and crystals results from a well-known saturation phenomenon : in strongly absorbing crystals excitation into the absorption maximum is not completely effective, as the excitation beam cannot enter fully the crystals. Radiationless losses occur at the crystal surface [9].

In our previous investigation of In_2TiO_5 , the comparison between titanate and indate compounds led us to propose an interpretation of the luminescence spectrum in terms of a charge transfer from O^{2-} to In^{3+} occurring in $(\text{In}_2\text{O}_4)_n^{2n-}$ ribbons of the lattice [6]. In $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ the obtained luminescent data differ from those of In_2TiO_5 and In_2O_3 [6, 10].

Blasse et al. have investigated the luminescence of various tungstate compounds and particularly of Y_6WO_{12} [11-14], but the exact excitation and emission maximum values for the later were not reported. It was worthwhile, therefore, to reinvestigate the luminescence properties of Y_6WO_{12} , which belongs to the same structural type [15], in order to compare them to those of $\text{In}_6\text{WO}_{12}$.

Table 2

Some data on the luminescence of tungstates with Y_6UO_{12} -type structure at 4.2 K

	$\text{In}_6\text{WO}_{12}^a$	$\text{In}_6\text{WO}_{12}^b$	$\text{Y}_6\text{WO}_{12}^b$
Optical absorption edge (nm) at 300 K	-	330	310
Excitation maximum (nm)	335	325	305
Emission maximum (nm)	500	500	490
Stokes shift value (cm^{-1})	9850	10770	12380
$E_{1/2}$	4000	4000	4500
Decay times, τ , for the fast and slow component of the decay (μs)			
- at 4.2 K	-	10, 20	29, 105
- at 20 K	-	10	34
$T_{1/2}$ (K) ^c		60	100

a : crystal

b : powder

$E_{1/2}$: emission band width at half height

c : temperature for which the 4.2 K emission intensity has dropped to 50%

The luminescence of Y_6WO_{12} is quite similar to that of $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ (i.e. band shape, spectral region of the excitation and emission spectra, luminescence decay curves). However, small differences can be observed (see Table 2) : higher energy of the first absorption band (or excitation maximum), higher thermal quenching temperature, higher intensity and bigger decay constants for Y_6WO_{12} compared to those of $\text{In}_6\text{WO}_{12}$. The luminescence of highly charged ions with d^0 configuration as W^{6+} is well-known and has been studied for many years [16,17]. The optical transitions involved can be attributed to ligand (O^{2-}) to metal (W^{6+}) charge transfers.

The influence of the energy value of the first absorption band on the efficiency of the luminescence is dramatic. A higher energy position of the first absorption band yields higher thermal quenching temperature of luminescence as already observed experimentally for various closed-shell transition metal ions [11,18-23]. It was argued that this relation can be qualitatively explained by considering a simple configuration coordinate diagram in which the shape of the curve for the equilibrium distance does not depend significantly on the crystal structure [11,12,21,24]. Our experimental data are well in line with those reported by previous authors [11,12]. The activation energy of the thermal luminescence quenching increases if the position of the emitting level shifts to higher energies [11]. This activation energy (ΔE) can be derived from the experimental temperature curve according to the relation :

$$I = I_0/[1 + A \exp (-\Delta E/kT)]$$

where I is the intensity at a temperature T and I_0 the intensity at a sufficiently low temperature (let us say 4.2 K), A is a constant. The activation energy for Y_6WO_{12} and In_6WO_{12} are respectively 60 meV (480 cm^{-1}) and 40 meV (320 cm^{-1}).

The Stokes shift of In_6WO_{12} is smaller than that of Y_6WO_{12} . In terms of single configurational coordinate diagram it should usually lead to higher quenching temperature, but it is not the case. The position of the lowest absorption band for In_6WO_{12} is situated at lower energies, however, when compared to that of Y_6WO_{12} . The benefit of a higher energy position for the first absorption then clearly outweighs that of a smaller Stokes shift of the emission.

The slow component of the decay at low temperature can be ascribed to the intrinsic luminescence [25]. For both tungstates the decay time shows a strong variation below 20K:

For Y_6WO_{12} the decay time drops from 105 μs at 4.2 K to 34 μs at 20 K but decreases slower after (fig. 4). This behavior clearly characterizes a thermal equilibrium between two close-energy levels with smaller radiative probability for the lowest one. It has already been observed for various closed-shell transition element complexes [17,25].

The temperature dependence was fitted with the parameters :

- energy separation of the excited states : $\varepsilon = 9 \text{ cm}^{-1}$
- radiative probabilities : $P_{21} = 5700 \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{21} = 175 \mu\text{s}$)
 $P_{31} = 8000 \text{ s}^{-1}$ ($\tau_{31} = 12 \mu\text{s}$)

The decay value (τ) for the level with the highest radiative probability is comparable to that observed for other undistorted tungstate groups [26].

The shorter luminescence decay of In_6WO_{12} may be due to nonradiative transitions, resulting from the low position of the emitting state. The proximity of the indium states, which are involved in the luminescence of In_2TiO_5 [6], with $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ charge transfer states may also affect both radiative and nonradiative properties of In_6WO_{12} .

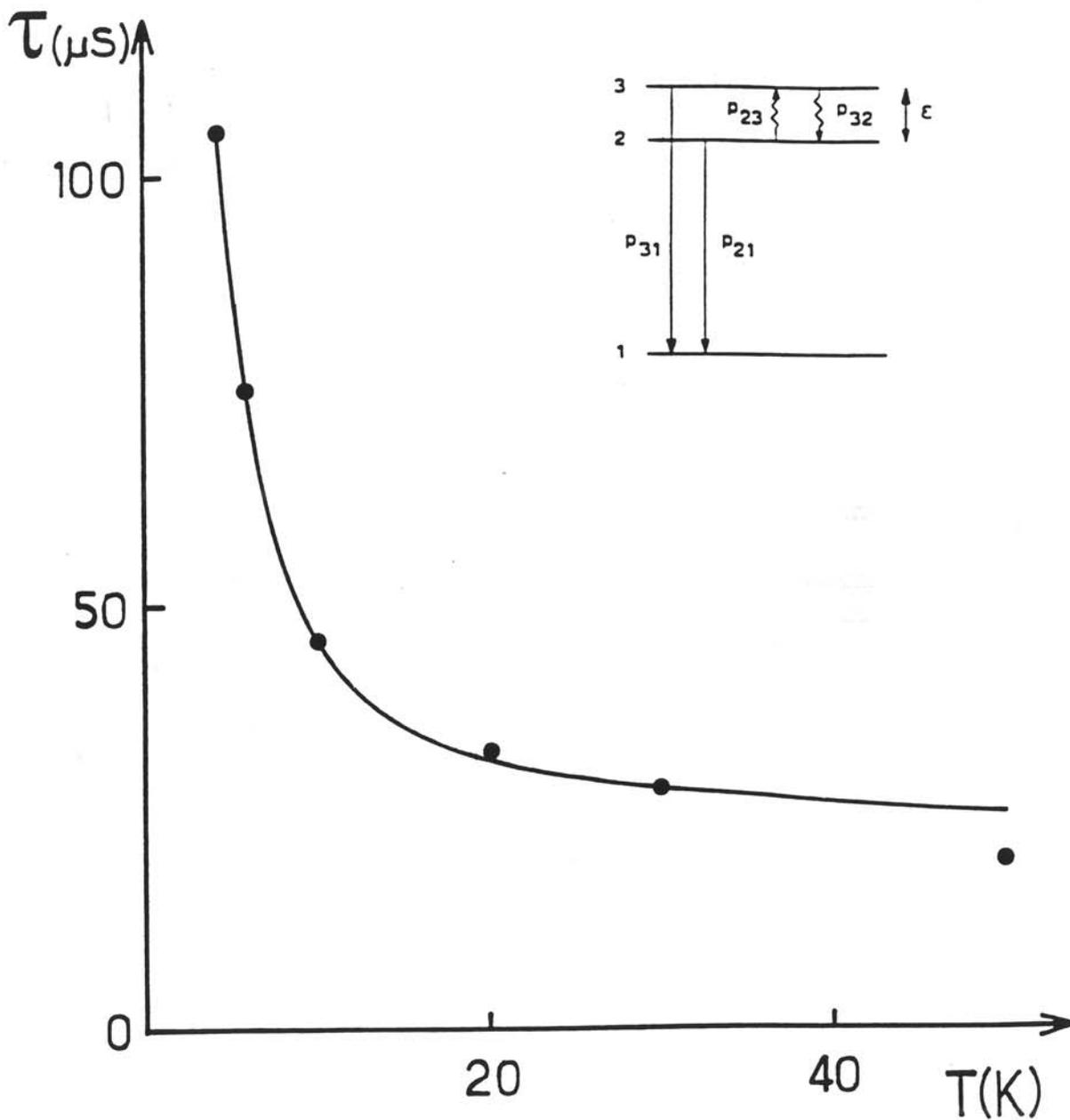


Fig.4 - Temperature dependence of the decay time of Y_6WO_{12} ($\lambda_{\text{emi}} = 450 \text{ nm}$).
The solid line presents a fit to a three-level scheme which is illustrated in the inset.

4. Conclusion

Single crystal growth of $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ by chemical vapor transport using TeCl_4 as a transport agent has been performed. Luminescence properties of these single crystals are in agreement with those of powder sample. Comparison of the luminescence of isostructural $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ and Y_6WO_{12} leads to the conclusion that the optical transitions responsible for the luminescence of the indium tungstate are of charge transfer type within isolated octahedral tungstate groups. As a consequence of the lower position of the first absorption band, thermal quenching is more pronounced for $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ than for Y_6WO_{12} .

A comparison of the luminescence lifetime, which decreases from $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ to Y_6WO_{12} , seems to show that indium orbitals affect the transition probabilities of the charge transfer process.

$\text{In}_6\text{WO}_{12}$ appears as a possible candidate for use as a scintillator for detection of neutrinos. As a consequence the growth procedure has to be improved to give rise to bigger crystals.

Acknowledgments

The authors thank Mr. O. Viraphong for his kind assistance during the crystal growth experiments.

References

- [1] L. Gonzalez-Mestres and D. Perret-Gallix, *Ann. Physique* 3 (1988) 181.
- [2] L. Gonzalez-Mestres and D. Perret-Gallix, in : *Neutrinos 88*, Boston, 1988 (World Scientific Singapore, 1989).
- [3] L. Gonzalez-Mestres, *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)* A28 (1992) 478.
- [4] M. Avenier, G. Bagieu, R. Brissot, J.F. Cavaignac, J. Collot, D.H. Koang, D. Lebrun, F. Minot and A. Stutz, *Nucl. Phys.. B (proc. suppl.)* A28 (1992) 496.
- [5] J.P. Chaminade, A. Garcia, M. Pouchard, C. Fouassier, B. Jacquier, D. Perret-Gallix and L. Gonzalez-Mestres, *J. Crystal Growth* 99 (1990) 799.
- [6] T. Gaewdang, J.P. Chaminade, P. Gravereau, A. Garcia, C. Fouassier, P. Hagemuller and R. Mahiou, *Mat. Res. Bull.*, in press.
- [7] W. Piekarczyk, P. Peshev, A. Toshev and A. Pajaczkowska, *Mat. Res. Bull.* 13 (1978) 587.
- [8] D. Michel and A. Kahn, *Acta Cryst.* B28 (1982) 1437.
- [9] Z.B. Mazuak, G. Blasse and J. Liebertz, *J. Solid State Chem.* 68 (1987) 181.
- [10] H. Yamamoto and K. Urabe, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 2069.
- [11] G. Blasse and A. Bril, *Z. Phys. Chem. N.F.* 57 (1968) 187.
- [12] G. Blasse and A. Bril, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 1067.
- [13] G. Blasse, *Chem. Phys. Lett.* 41 (1976) 210.
- [14] G. Blasse, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1280.
- [15] O. Beaury, M. Faucher and P. Caro, *Mat. Res. Bull.* 13 (1978) 175.
- [16] F.A. Kröger, *Some aspects of the luminescence of solids*, (Elsevier, Publ. Comp. Amsterdam, 1948)

- [17] G. Blasse, *Structure and Bonding*, Springer Verlag, Berlin, 42 (1980)1.
- [18] G. Blasse, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 3108.
- [19] G. Blasse, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 3529.
- [20] G. Blasse, G.J. Dirksen, M.F. Hazenkamp, A. Verbaere and S.Oyetola, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 26 (1989) 497.
- [21] M. Wiegel and G. Blasse, *J. Solid State Chem.* 99 (1992) 388.
- [22] A.M. Srivastava and J.F. Ackerman, *Chem. Mater.* 4 (1992) 1011.
- [23] A.M. Srivastava and J.F. Ackerman, *J. Solid State Chem.* 98 (1992) 144.
- [24] G. Blasse, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 79.
- [25] G. Blasse and G. Bokkers, *J. Solid State Chem.* 49 (1983) 126.
- [26] M.F. Hazenkamp, E.H. Voogt and G. Blasse, *J. Solid State Chem.* 101 (1992) 26.

II.5. DISCUSSION

Une luminescence intrinsèque a été mise en évidence au sein d'un certain nombre d'oxydes à base d'indium. Elle est caractéristique de transitions de transfert de charge au sein de groupements oxygénés comportant l'indium III (ion d^{10}) pour In_2TiO_5 , $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et comportant le tungstène VI (ion d^0) pour $\text{In}_6\text{WO}_{12}$.

La luminescence de groupements oxygénés contenant des ions d^0 comme Ti, Nb, Ta, Mo, W et d'ions d^{10} comme Zn, Cd, Ga, In avait été signalée dans la littérature (16,17,45-49). Récemment dans le groupe des matériaux optiques du laboratoire, Zhang et al. ont mis en évidence la luminescence d'oxyfluorures d'ions d^0 (Nb, Ta, Mo et W) (50-52).

La nature précise de la transition optique dans le cas des systèmes étudiés ici est complexe mais présente sans ambiguïté un caractère de transfert de charge. La luminescence est liée à un transfert électronique d'une orbitale à caractère anionique (2p de l'oxygène) sur une orbitale essentiellement cationique. Elle présente un certain nombre de caractéristiques communes :

- l'émission se présente sous forme d'une bande large décalée vers les grandes longueurs d'onde, le plus souvent dépourvue de structure vibrationnelle,
- le décalage de Stokes (écart d'énergie entre les maxima des bandes d'excitation et d'émission) est important : de 11000 à 20500 cm^{-1} ,
- il n'y a pas de recouvrement entre spectres d'émission et d'excitation et donc l'excitation thermique n'est pas due à des migrations d'énergie jusqu'à des défauts ou des impuretés.

Lorsque l'excitation reste localisée au sein d'un groupement oxygéné, l'interprétation simple peut être effectuée à partir du modèle des courbes de configuration. La figure 7 donne les courbes relatives à l'état fondamental et à un seul état excité. Les paraboles représentent la variation d'énergie potentielle en fonction des distances interatomiques ou coordonnée de configuration Δr . E_x , écart d'énergie entre le minimum de la courbe relative à l'état excité et l'intersection I avec la courbe de l'état fondamental représente l'énergie d'activation pour une désexcitation non radiative. E_x sera d'autant plus grand que le niveau émetteur est élevé et que Δr est faible. Le peuplement du niveau vibrationnel m_I ($E_x = m_I \hbar \omega_v$, $\hbar \omega_v$ énergie des phonons pour l'état excité) entraîne un processus non radiatif, l'ion luminescent revenant à l'état fondamental en cédant des phonons au réseau.

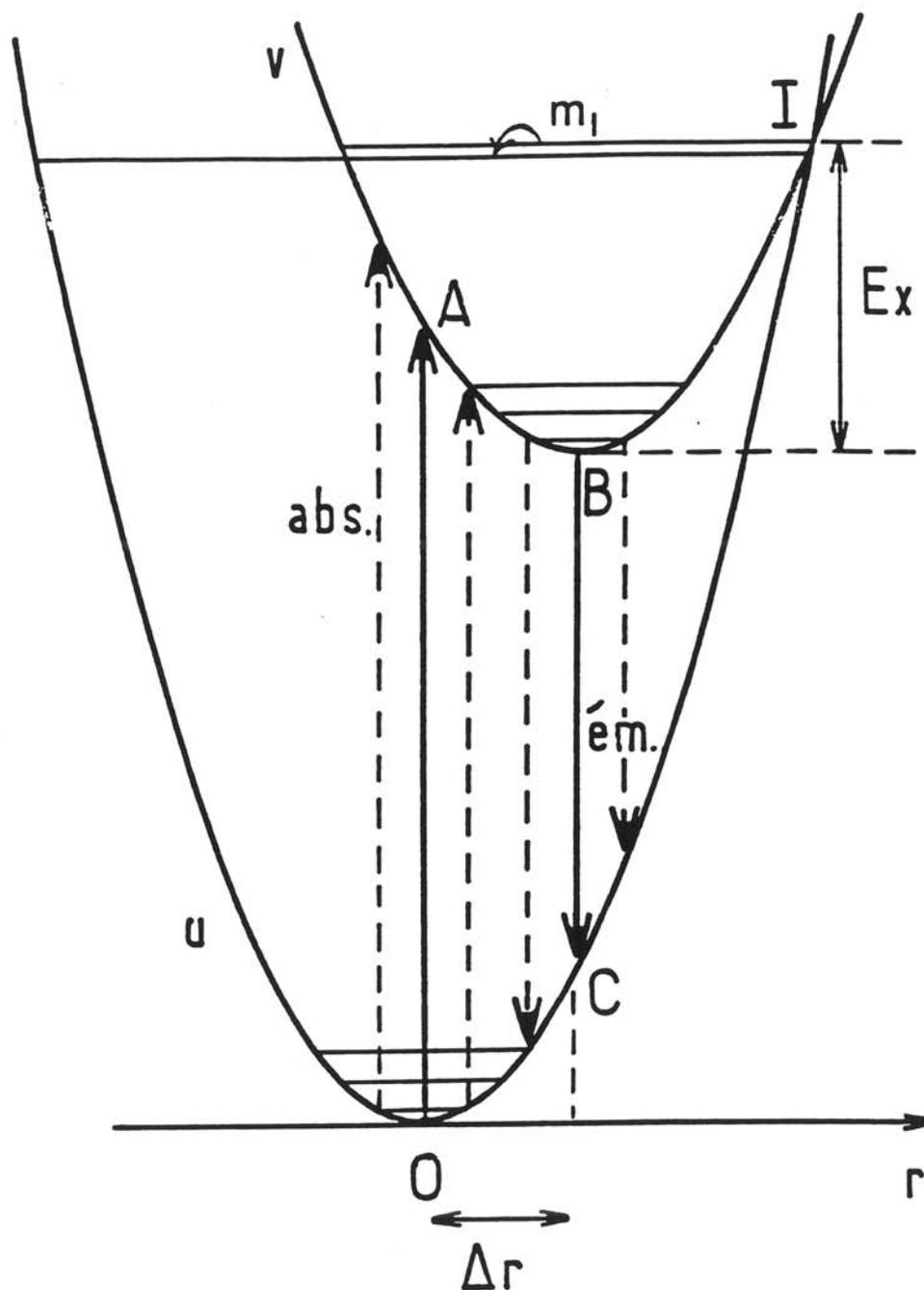


Figure 7 - Diagramme de configuration. Modèle de Mott (53) (dans le cas des transitions de transfert de charge des éléments de transition, l'émission n'est pas issue du niveau qui permet l'absorption ($S=0$) mais d'un niveau situé légèrement au-dessous ($S=1$)).

La position relative des deux courbes en énergie et en distance d'équilibre est à la base de la diversité des caractéristiques de luminescence observées. Ainsi si la différence des liaisons chimiques mises en jeu dans l'état émetteur et dans l'état fondamental est importante donc si Δr devient grand, la bande d'émission s'élargit, le décalage de Stokes s'accroît et l'extinction thermique devient plus importante. Il faut aussi tenir compte de l'énergie des phonons : la présence des vibrations de haute fréquence du réseau favorise un retour non radiatif à l'état fondamental (54). Si les polyèdres de coordinance sont liés par des sommets communs, il peut se produire une délocalisation de l'excitation au sein du réseau. La formation d'une bande d'énergie abaisse l'énergie du niveau émetteur. Comme dans les semi-conducteurs, l'émission est alors caractérisée par un faible décalage de Stokes.

Nous avons mis en évidence le rôle des voisins indium d'un atome d'indium que reflète le tableau VI. La coordinance de l'indium est octaédrique dans tous les composés étudiés.

Dans In_2O_3 , le nombre de voisins est élevé ($N=12$) ; l'excitation est délocalisée avec formation d'une bande d'énergie qui se traduit par un abaissement de l'énergie du niveau émetteur et un faible décalage de Stokes.

La diminution du nombre de proches voisins In a pour conséquence une localisation de l'excitation. Dans $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, le nombre de voisins indium n'est que de 3 ; la transition a une énergie élevée et la forte relaxation du réseau entraîne un grand décalage de Stokes.

On peut difficilement prédire l'influence du réseau sur la stabilité thermique puisque l'abaissement du niveau émetteur et la diminution du décalage de Stokes résultant de la délocalisation ont des effets contraires. Pour In_2O_3 , In_2TiO_5 , InZnGaO_4 et InMgGaO_4 , ces effets se compensent sensiblement (Tableau VI). Pour $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, malgré la position élevée du niveau émetteur, l'effet du très grand décalage de Stokes l'emporte : la stabilité thermique est plus faible que pour les autres composés étudiés.

Une étude récente portant sur la luminescence du Ga (d^{10}) au sein de GaBO_3 (structure de type calcite, coordinance 6) et de LiGaO_2 (structure de type wurtzite, coordinance 4) (47) a révélé la même tendance (Tableau VII) ; la première bande d'absorption se situe à plus grande énergie et le décalage de Stokes est plus grand pour LiGaO_2 où le nombre de voisins gallium est de 2, que pour GaBO_3 où il s'élève à 6 ; dans ce cas cependant, le changement de coordinance joue également un rôle.

Ces observations montrent que la stabilité thermique de l'émission des composés riches en indium favorables pour l'application comme détecteurs de neutrinos peut être supérieure à celle des composés à plus faible teneur en indium. Cependant conséquence de la délocalisation, leur rendement est certainement affecté par une probabilité accrue de transfert de l'excitation à des centres non luminescents.

TABLEAU VI

Nombre de proches voisins In (N), longueur d'onde au maximum de la bande d'excitation ($\lambda_{exc. (max)}$), décalage de Stokes (Δ Stokes) et température d'extinction thermique (T_q) pour quelques oxydes riches en indium

Composés	N	$\lambda_{exc. (max)}$ (nm)	Δ Stokes (cm^{-1})	T_q (K)	Réf.
In ₂ O ₃	12	370	11400	250	Ce travail
In ₂ TiO ₅	8	340	14000	220	Ce travail
InZnGaO ₄	6	330	13600	250	17
InMgGaO ₄	6	310	14100	250	17
In ₂ Ge ₂ O ₇	3	270	20500	160	Ce travail
In ₂ Si ₂ O ₇	3	225	15700	200	Ce travail

TABLEAU VII

Nombre de proches voisins Ga (N), longueur d'onde au maximum de la bande d'excitation ($\lambda_{exc. (max)}$) et décalage de Stokes (Δ Stokes) pour deux oxydes de gallium

	GaBO ₃	LiGaO ₂
N	6	2
$\lambda_{exc. (max)}$ (nm)	250	220
Δ Stokes (cm^{-1})	13500	18000
Coordinance	6	4

II.6. CROISSANCE CRISTALLINE ET LUMINESCENCE DE Ce^{3+} DANS LA SOLUTION SOLIDE $In_xSc_{1-x}BO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Nous nous sommes proposé l'obtention du borate d'indium et de scandium dopé au Ce^{3+} . Avant d'entreprendre cette étude, nous rappellerons les principales caractéristiques optiques de l'ion Ce^{3+} .

II.6.1. Caractéristiques principales de l'ion Ce^{3+}

Alors que les terres rares trivalentes donnent des spectres de raies bien localisées, résultant de transitions électroniques internes à la configuration $4f^n$, le cérium trivalent ($[Xe]4f^15d^0$) de nombre quantique $L=3$, $S=1/2$ qui ne possède qu'un électron 4f donne lieu à des transitions optiques entre les configurations $4f^1$ et $5d^1$.

Dans l'ion libre, ces deux configurations comportent chacune deux niveaux J résultant de l'interaction spin orbite $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ pour l'état fondamental, $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$ pour l'état excité $5d^1$.

Dans le solide, l'éclatement du niveau fondamental est faible (2000 cm^{-1}) car l'électron $4f^1$ est protégé des effets de champ cristallin par le nuage électronique des couches 5s et 5p. Au contraire l'électron $5d^1$ est en forte interaction avec le réseau. Les orbitales 5d sont très sensibles au champ cristallin. Ce dernier a pour effet de répartir le niveau 5d en un certain nombre de sous-niveaux dépendant de la symétrie ponctuelle du site du Ce^{3+} . L'éclatement total du niveau 5d peut varier de 5000 à 20000 cm^{-1} (55).

Le spectre de luminescence résulte de transitions radiatives entre la composante de plus basse énergie de la configuration $5d^1$ et le doublet $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ de l'état fondamental $4f^1$. Ce sont des transitions dipolaires permises donc de forte intensité. Le spectre d'excitation met en évidence l'effet du champ cristallin sur la configuration $5d^1$ et reflète l'éclatement du niveau 2D .

II.6.2. Luminescence de Ce^{3+} dans la solution solide $In_xSc_{1-x}BO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

LUMINESCENCE OF Ce^{3+} IN THE $In_xSc_{1-x}BO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) SOLID SOLUTION

T. GAEDDANG,[§] J.P. CHAMINADE,[†] A. GARCIA,[†] M. POUCHARD,[†] P. HAGENMULLER[†]
and B. JACQUIER[‡]

[†]Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351, cours de la libération 33405 TALENCE Cedex, France.

[‡]Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, 43 Bld du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE Cedex, France.

[§]Department of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand.

(à paraître dans J. Phys. Chem. Solids)

Abstract

The formation of a complete solid solution in the $In_xSc_{1-x}BO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) system with a linear variation in unit cell parameters is reported. Crystal growth of the $In_{0.359}Sc_{0.639}Ce_{0.002}BO_3$ composition is performed by slow cooling of a high temperature solution using $LiBO_2$ as a solvent in an Ar atmosphere. The luminescence of Ce^{3+} in the $In_xSc_{1-x}BO_3$ solid solutions and in the as-grown single crystals is investigated. The influence of In-content on luminescent intensity of Ce^{3+} is discussed in relation to heat treatment conditions.

Keywords : borate, indium, luminescence, scandium, cerium (III).

INTRODUCTION

New attention has been recently paid to transparent crystals containing a large amount of ^{115}In for detection of low energy solar neutrinos according to Raghavan's nuclear reaction [1,2,3,4]. A first investigation has been devoted to crystal growth of $InBO_3$ doped with trivalent terbium ([5]. Tb^{3+} fluorescent decay is slow ($\tau=9.4$ ms at room temperature) and consequently unsuitable for such a detection. Some attempts to make scintillating $InBO_3:Ce^{3+}$ powders were unsuccessful but conversely, $ScBO_3:Ce^{3+}$ shows a high luminescent intensity [6]. Both host lattices are isostructural with calcite-type structure (space group $R\bar{3}c$). Therefore, it appeared possible to obtain new compounds of as solid solutions of composition $In_xSc_{1-x}BO_3$ allowing Ce^{3+} doping.

Single crystals with $\text{In}_{0.359}\text{Sc}_{0.639}\text{Ce}_{0.002}\text{BO}_3$ composition were grown in the conditions previously reported by Chaminade et al. ([5]. The luminescence of Ce^{3+} in $\text{In}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) powder samples and in the as-grown single crystals was investigated. A drastic influence of In-content in the solid solution on luminescence intensity of Ce^{3+} was observed.

EXPERIMENTAL

1. Powder preparation

Various compositions of the solid solution $\text{In}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) were prepared via an usual solid state reaction by using high purity starting materials : In_2O_3 (99.999%, Cerac), Sc_2O_3 (99.9%, Rhône Poulenc), B_2O_3 (99.99%, Ventron). Stoichiometric proportions of the starting materials with 10 mole % excess of B_2O_3 were intimately milled together in an agate mortar and then heated in air progressively up to a temperature ranging from 1150° to 1300°C when x decreased from 1 to 0. The white powders formed were washed thoroughly with hot distilled water in order to eliminate any B_2O_3 residue, then filtered and finally dried for several hours in air at about 150°C .

For Ce^{3+} - activated compounds, $\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x\text{BO}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) and $(\text{In}_x\text{Sc}_{1-x})_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), similar experimental conditions were carried out using In_2O_3 , Sc_2O_3 , B_2O_3 mentioned above and CeO_2 (99.999%, Cerac). All samples were checked by X-ray powder diffraction using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The cell parameters (a, c) of the solid solutions were determined by a least square method from the corrected d -values using silicon as internal standard (at 25°C).

2. Crystal growth

An appropriate amount of presynthesized $(\text{In}_x\text{Sc}_{1-x})_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{BO}_3$ ($x = 0.3$) and LiBO_2 (99.99% Johnson Matthey) were mixed to give a total weight of about 30 g. The mixture was then ground to a fine powder and introduced into a 50 cm^3 volume platinum crucible with an attached platinum lid.

The crucible was loaded into a vertical tube furnace in a flow of 1 atm pure argon. Apparatus and procedure for a typical growth were described earlier [5]. Crystal growth conditions are summarized in Table I.

TABLE I

Growth conditions for $\text{In}_{0.359}\text{Sc}_{0.639}\text{Ce}_{0.002}\text{BO}_3$

Starting materials	wt %	Thermal cycle	Results
$\text{In}_{0.302}\text{Sc}_{0.688}\text{Ce}_{0.01}\text{BO}_3$ LiBO_2	25 75	Heating up to 1150°C/h , 10h, soaking then cooling down to 840°C at 3°C/h , final cooling to room temperature at 100°C/h	Colorless transparent hexagonal plates with (001) faces of formula $\text{In}_{0.359}\text{Sc}_{0.639}\text{Ce}_{0.002}\text{BO}_3$

The luminescence measurements were performed as described before [7].

RESULTS AND DISCUSSION

For the whole composition range $\text{In}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$ the XRD patterns show the formation of a solid solution with linear variation of the cell parameters at room temperature (Fig. 1). The In^{3+} cation being larger than Sc^{3+} ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.80 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.745 \text{ \AA}$ [8]), the a and c parameters increase with In content. The unit cell volume rises from $72.83(1) \text{ \AA}^3$ to $74.59(1) \text{ \AA}^3$. The linear composition dependence of these parameters shows that they follow a Vegard law .

Crystals grew as colorless, transparent hexagonal platelets with up to 4 mm side and 1 mm thickness at the bottom of the crucible due to their higher density compared to the LiBO_2 flux (Fig. 2). The crystallographic data of the crystals are listed in Table II. Crystal platelets were optically isotropic under polarizing microscope, indicating that the c-axis was perpendicular to the main plane of the platelets. Nevertheless, layer growth tends to occur with flux included between the layers, which leads to reduced crystal dimension and crystalline perfection.

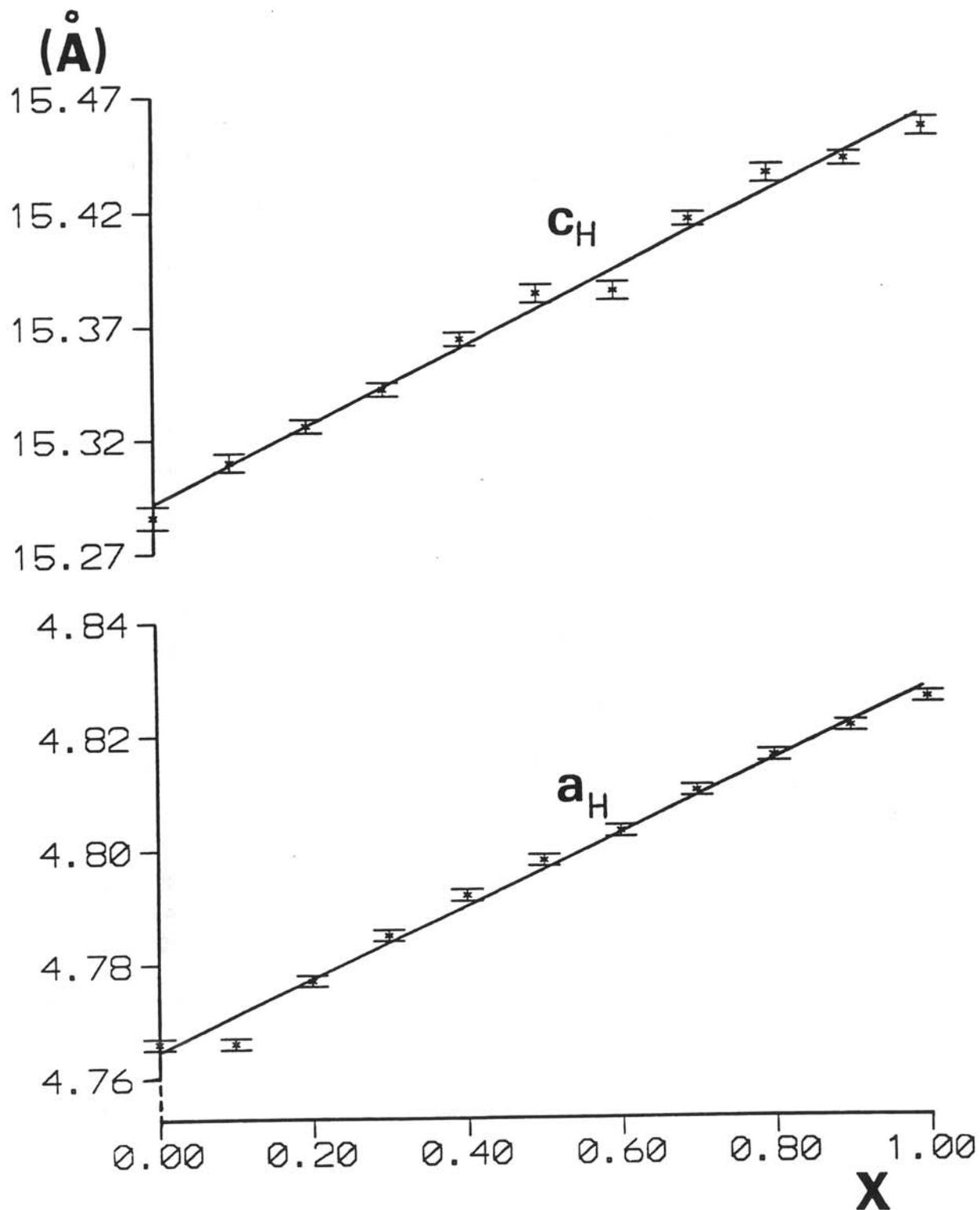


Fig. 1 - Evolution with x of the hexagonal lattice constants a_H and c_H of the $In_xSc_{1-x}BO_3$ solid solutions.

TABLE II

Crystallographic data of $\text{In}_{0.359}\text{Sc}_{0.639}\text{Ce}_{0.002}\text{BO}_3$

Symmetry	Trigonal
Unit cell parameters (Å) (hexagonal cell)	a = 4.790(3) c = 15.371(5)
Space group	$R\bar{3}c$
Density (g/cm^3) and unit cell content	$d_{\text{calc.}} = 4.211(2)$ $d_{\text{meas.}} = 4.20(3)$ Z=6

The chemical composition of the as-grown single crystals were determined by an electron microprobe analysis (EPMA). The cerium content was always lower in the as-grown single crystals than in the starting materials (see Table I). This probably results from of cerium enrichment of the liquid phase with respect to the crystals, in agreement with the phase diagram.

The luminescence of Ce^{3+} in ScBO_3 has been reported by several authors [6,9,10]. The room temperature emission spectrum consists of a broad band with two peaks at 390 nm and 425 nm. The corresponding excitation spectrum formed by two bands was observed: one with a maximum at 358 nm and a weaker one at about 315 nm (Fig. 3). The Stokes shift value attains to 2300 cm^{-1} . Ce^{3+} has a $4f^1$ configuration. The emission starts from the 5d lowest levels (a component of the doublet arising from the splitting of $^2T_{2g}$ (O_h) due to trigonal crystal field). It corresponds to an allowed electric dipole transition and therefore the luminescence decay time is very short (10^{-7} to 10^{-8} s)[11]. The emission band has a doublet structure which is due to the spin-orbit splitting of the ground state $4f^1$ into two components $^2F_{5/2}$ and $^2F_{7/2}$ with a separation of about 2000 cm^{-1} .

Ce^{3+} can partially substitute for Sc up to $x \approx 0.05$ in $\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x\text{BO}_3$ without structure change. Fig. 4 shows that a slight concentration quenching starts at $x \approx 0.01$. Consequently, this concentration was selected for studying the intensity dependence of the cerium luminescence on the indium concentration of the $\text{In}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) powders.

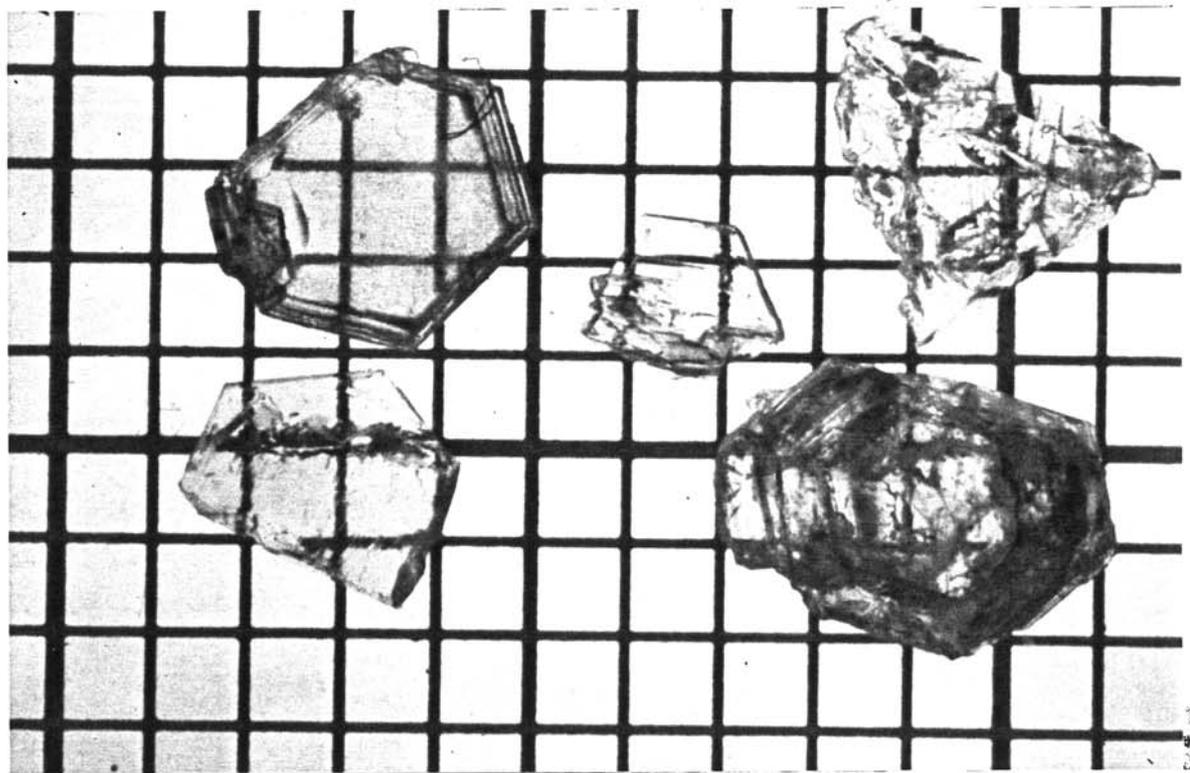


Fig. 2 - As-grown single crystals of $\text{In}_{0.359}\text{Sc}_{0.639}\text{Ce}_{0.002}\text{BO}_3$ composition showing cracks and flux on the surface (1 division = 1 mm).

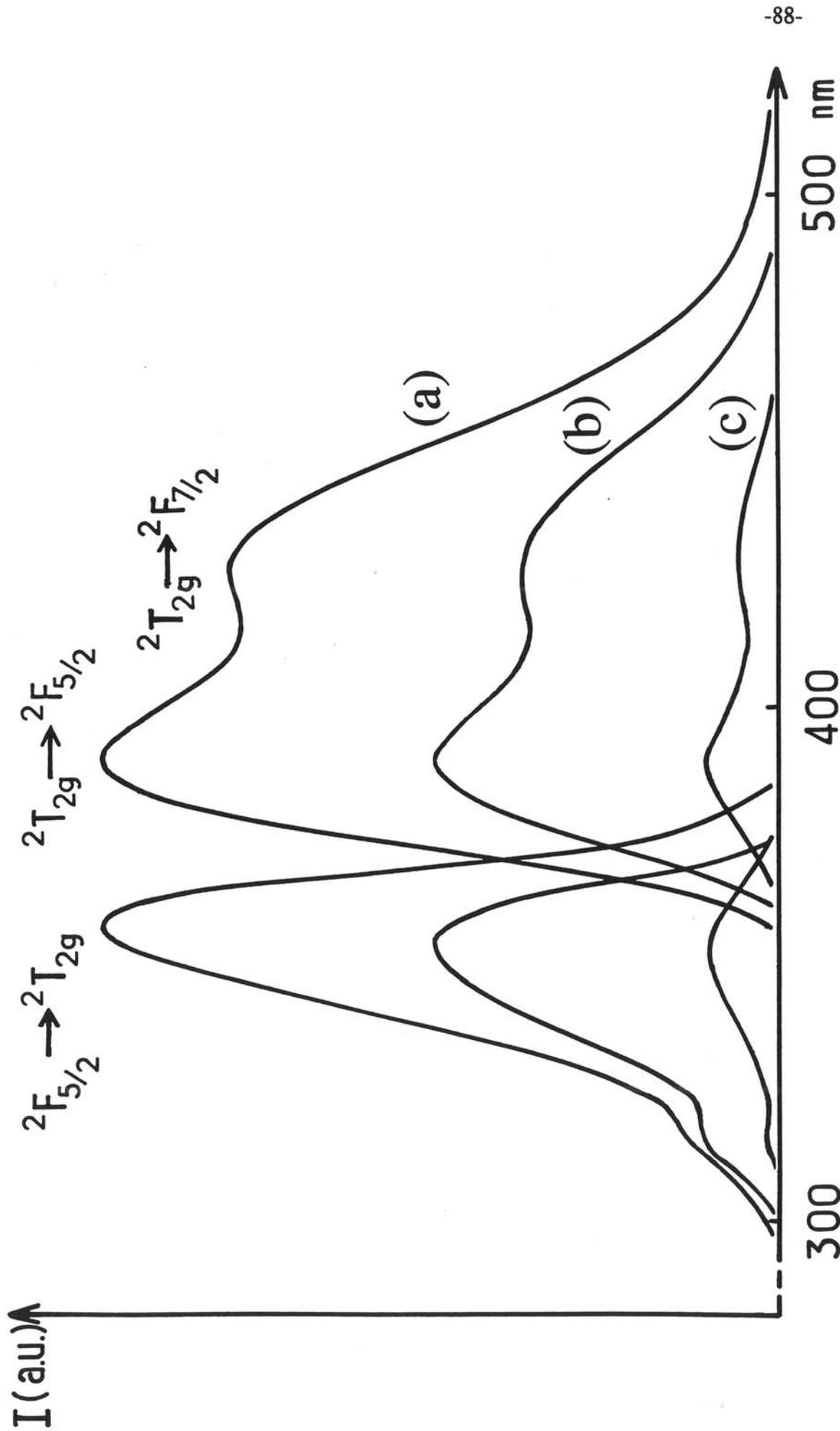


Fig. 3 - Some corrected emission (right) and excitation (left) spectra of $\text{Sc}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{BO}_3$ (a), $\text{In}_{0.1}\text{Sc}_{0.9}\text{Ce}_{0.01}\text{BO}_3$ (b) and $\text{In}_{0.359}\text{Sc}_{0.639}\text{Ce}_{0.002}\text{BO}_3$ single crystals (c), recorded at 300 K with a comparative intensity.

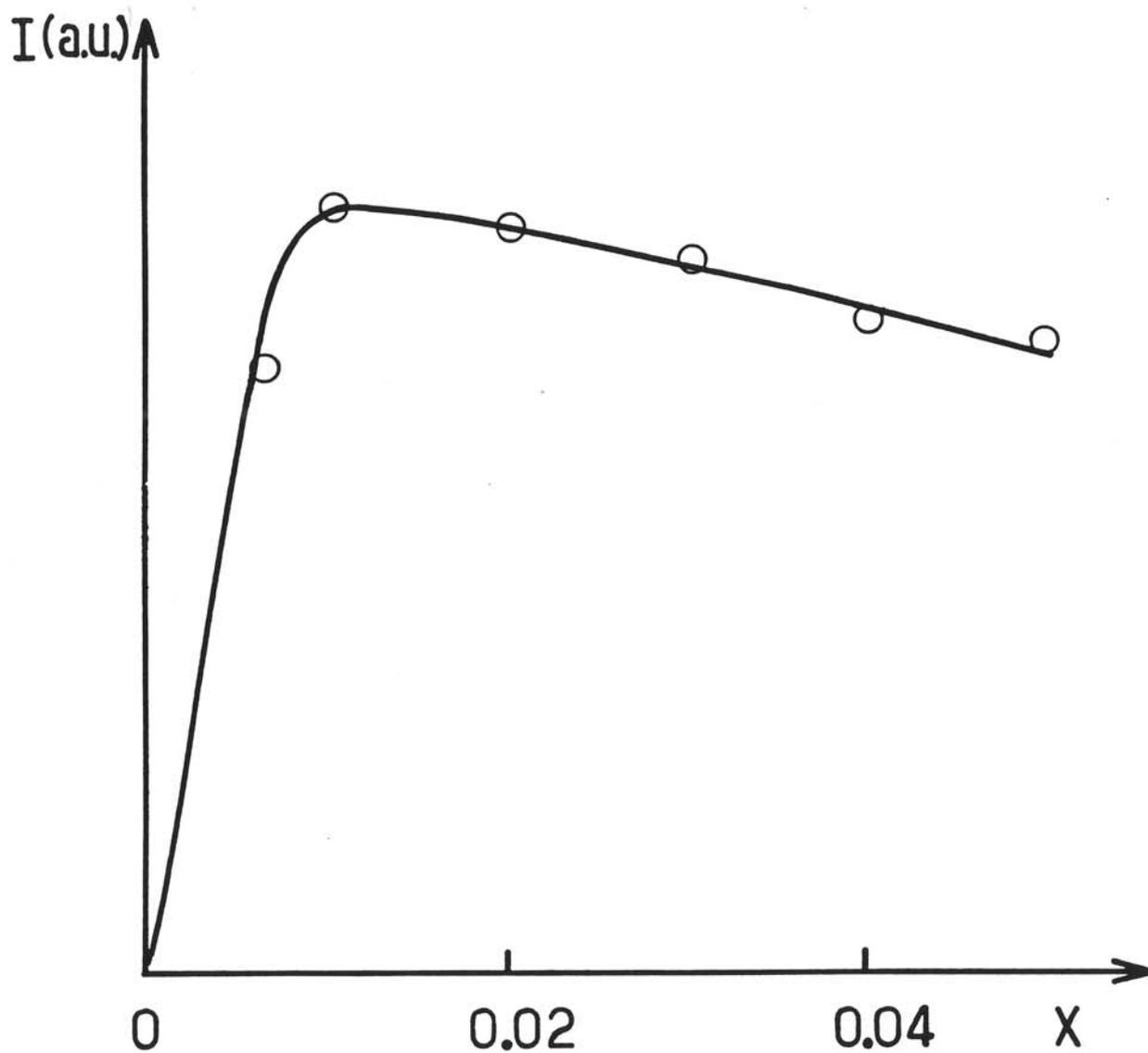


Fig. 4 - Concentration dependence of the integrated intensity of the Ce^{3+} emission in $\text{Sc}_{1-x}\text{Ce}_x\text{BO}_3$ at 300 K (small traces of unreacted CeO_2 appear in the X-ray diffraction patterns for $x \geq 0.05$).

The emission intensity of Ce^{3+} is drastically influenced by the In-content : it decreases rapidly with rising In-content and disappears even when $x > 0.4$ (Fig. 5). A cathode-ray excitation was also used. The evolution with x of the observed Ce^{3+} emission intensity is quite similar to that found with the UV excitation.

A first explanation of the detrimental effect of indium could be a stability decrease of the Ce^{3+} ions, resulting in formation of tetravalent Ce^{4+} . This cannot be a steric effect since the ionic radius of Ce^{3+} (1,01 Å [8]) is closer to the radius of In^{3+} than that of Sc^{3+} . Reflectance spectra of solid solutions show the presence of the lower-energy absorption bands of Ce^{3+} but the oxygen- Ce^{4+} charge transfer band is expected to lie in the same wavelength range as the first $4f \rightarrow 5d$ band of Ce^{3+} so that no conclusion can be drawn concerning presence of tetravalent ions at that stage.

The solid solution samples have, therefore, been annealed in argon atmosphere at 1200°C for 20 hours. As expected the Ce^{3+} emission intensity is slightly increased (Fig. 5). Luminescence can be detected up to $x = 0.5$.

In order to improve the reducing conditions, some of the samples have been again annealed either with an appropriate gas flow (5% H_2 + 95%Ar) or in a vitreous carbon crucible under argon atmosphere, at various temperatures and for short periods of time. Many small metallic indium drops often appeared.

The luminescence efficiency can, therefore, be affected by the presence of Ce^{4+} resulting from the difficulty of reducing this ion in presence of In^{3+} . The cause of the strong quenching observed in indium-rich samples, however, may be a photoionization of Ce^{3+} ions. It is well known that the luminescence of Ce^{3+} is quenched in compounds containing oxidizing groups (titanates, vanadates...) [11]. An efficient luminescence of Ce^{3+} in oxides is mostly observed when the absorption range of the host lies far in the ultraviolet (e.g. 160 nm for borates or phosphates) [12]. It is not the case for InBO_3 owing to the oxidizing character of In^{3+} : the absorption edge is only located at about 220 nm [13]. In such a lattice the excited 5d states may lie above the bottom of the conduction band.

The size of In^{3+} is larger than that of Sc^{3+} so that the crystal field around Ce^{3+} in $\text{In}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$ should be weaker than in ScBO_3 . However, no significant change in the position of the excitation and emission bands was detected at 300 K.

Luminescent measurements were also performed on single crystals. The position and relative intensities of the luminescence are in agreement with those obtained on powder samples ; the emission peaks are at 390 nm and 425 nm, the excitation peaks are 354 nm and 315 nm (see Fig. 3c). The luminescence decays exponentially at room temperature with a decay time τ of 20 ns.

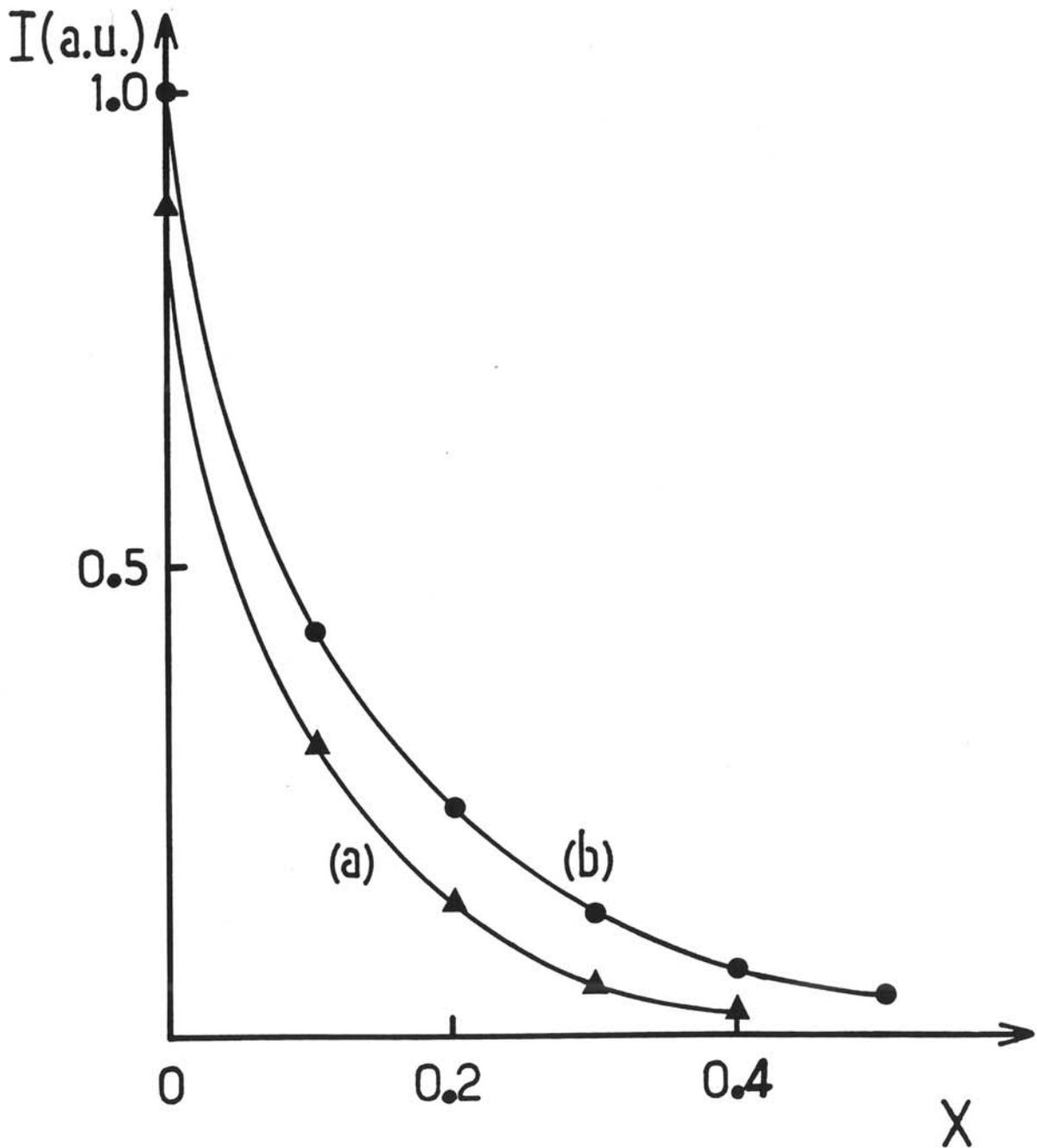


Fig. 5 - Evolution with x of the integrated emission intensity of $(\text{In}_x\text{Sc}_{1-x})_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{BO}_3$ solid solutions treated in air (a) or annealed under argon-flow (b).

CONCLUSION

$\text{In}_{0.359}\text{Sc}_{0.639}\text{Ce}_{0.002}\text{BO}_3$ single crystals have been grown using LiBO_2 as an appropriate flux. Luminescence of these single crystals is investigated, it is in agreement with that of powder samples. The influence of the In-content in the $\text{In}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3$ solid solutions on the luminescence intensity of Ce^{3+} is discussed in connection with heat treatment conditions. The present work constitutes an intermediate step towards development of faster scintillating crystals.

Acknowledgments - The authors thank Dr. C. Fouassier for fruitful discussions.

REFERENCES

1. Gonzalez-Mestres L. and Perret-Gallix D., *Ann. Physique* **3**, 181 (1988).
2. Gonzalez-Mestres L. and Perret-Gallix D., in : *Neutrinos 88, Boston, 1988* (World Scientific Singapore, 1989).
3. Gonzalez-Mestres L., *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)* **A28**, 478 (1992).
4. Avenier M., Bagieu G., Brissot R., Cavaignac J.F., Collot J., Koang D.H., Lebrun D., Minot F. and Stutz A., *Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.)* **A28**, 496 (1992).
5. Chaminade J.P., Garcia A., Pouchard M., Fouassier C., Jacquier B., Perret-Gallix D. and Gonzalez-Mestres L., *J. Crystal Growth* **99**, 799 (1990).
6. Blasse G. and Brill A., *J. Chem. Phys.* **47**, 5139 (1967).
7. Gaewdang T., Chaminade J.P., Gravereau P., Garcia A., Fouassier C., Hagemuller P. and Mahiou R., *Mat. Res. Bull.* **28**, 1051 (1993).
8. Shannon R.D., *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
9. Hoshina T. and Kuboniwa S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 771 (1972).
10. Blasse G. and Dirksen G.J., *Inorg. Chim. Acta.* **145**, 303 (1988).
11. Blasse G., *Prog. Solid State Chem.* **18**, 79 (1988).
12. Blasse G., Schipper W. and Hamelink J.J., *Inorg. Chim. Acta* **189**, 77 (1991).
13. Blasse G. and Brixner L.H., *Mat. Chem. Phys.* **28**, 275 (1991).

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE II

- (1) L. EYRING
Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 3, North-Holland,
Amsterdam, 1979, p. 337.
- (2) E.K. CHANG et R.N. BLUMENTHAL
J. Solid State Chem., 72, 330 (1988).
- (3) S.P. RAY, A.S. NOWICK et D.E. COX
J. Solid State Chem., 15, 344 (1975).
- (4) J.H.W. de WIT
J. Solid State Chem., 13, 192(1975).
- (5) J.H.W. de WIT
J. Solid State Chem., 20, 143(1977).
- (6) M.F. STUBBS, J.A. SCHUFLE et A.J. THOMPSON
J. Amer. Chem. Soc., 74, 6201 (1952).
- (7) C.D. WHISTON et A.J. SMITH
Acta Cryst. B33, 1454 (1978).
- (8) T. ARAI, K. MARUYA, K. DOMEN et T. ONISHI
Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 349 (1989).
- (9) K. OTSUKA, S. SHIBUYA et A. MORIKAWA
Chem. Lett., p. 987 (1982).
- (10) T. HOSHINA et S. KUBONIWA
J. Phys. Soc. Jpn., 32, 771 (1972).

- (11) Y. TSUJIMOTO, Y. FUKUDA, S. SUGAI et M. FUKAI
J. Luminescence, 9, 475 (1975).
- (12) G. BLASSE et A. BRIL
J. Chem. Phys., 47, 5139 (1967).
- (13) R.D. SHANNON
Acta Cryst., A32, 751 (1976).
- (14) A. BRIL, W.C. NIEUWPOORT, W.L. WANMAKER, G. BLASSE et
C.D.J.C. de LAAT
in : Proc. Int. Conf. Luminescence, Budapest, p. 1689 (1966).
- (15) H. YAMAMOTO et K. URABE
J. Electrochem. Soc., 129, 2069 (1982).
- (16) G. BLASSE et A. BRIL
Mat. Res. Bull., 5, 231 (1970).
- (17) G. BLASSE, G.J. DIRKSEN, N. KIMIZUKA et T. MOHRI
Mat. Res. Bull., 21, 1057 (1986).
- (18) L.H. BRIXNER et H.Y. CHEN
Mat. Res. Bull., 15, 607 (1980).
- (19) G. BLASSE et A. BRIL
J. Chem. Phys., 50, 2974 (1969).
- (20) I.A. ROZDIN, F.M. SPIRIDONOV, L.N. KOMISSAROVA et
V.E. PLYASHCHEV
Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater, 7(10), 1798 (1971).
- (21) J. SENEGAS, J.P. MANAUD et J. GALY
Acta Cryst., B31, 1614 (1975).
- (22) K. KAZUHIRO, S. MITSUSACHI et U. KATSUNORI
Jpn. Kokai Tokkyo, Koho JP. 01, 313, 585 (89, 313, 585).

- (23) G. BLASSE
Rev. Inorg. Chem., 5, 319 (1983).
- (24) G. BLASSE
Mat. Chem. Phys., 16, 201 (1987).
- (25) S. SARKISOV, Y.M. KHOZHANOV et R.A. LIDIN
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater., 4, 473 (1968).
- (26) G. ODENT, F. ANNABI et M. GEORGES
C.R. Acad. Sc. Paris, 268, 1018 (1969).
- (27) R.D. SHANNON et C.T. PREWITT
J. Solid State Chem., 2, 199 (1970).
- (28) J. FELSCHE
Structure and Bonding, 13, 99 (1973).
- (29) C. CHATEAU et J. LORIERIS
C.R. Acad. Sc., 288, 421 (1979).
- (30) A.F. REID, C. LI et A.E. RINGWOOD
J. Solid State Chem., 20, 219 (1977).
- (31) R.D. SHANNON et A.W. SLEIGHT
Inorg. Chem., 7, 1649 (1968).
- (32) B.M. WANKLYN
J. Mater. Sci., 8, 649 (1973).
- (33) B.M. WANKLYN
J. Crystal Growth, 43, 336 (1978).
- (34) B.M. WANKLYN, R.R. WONDRE, G.B. ANSELL et W. DAVIDSON
J. Mater. Sci., 9, 2007 (1974).
- (35) A. MAQSOOD, B.M. WANKLYN et G. GARTON
J. Crystal Growth, 46, 671 (1979).

- (36) V.K. TRUNOV et L.M. KOVBA
Vestn. Mosk. Univ. Ser.II, 22, 114 (1967).
- (37) D. MICHEL et A. KAHN
Acta Cryst., B38, 1437 (1982).
- (38) S.F. BARTRAM
Inorg. Chem., 5, 749 (1966).
- (39) R.J. BOUCHARD et J.L. GILLSON
Inorg. Chem., 7, 969 (1968).
- (40) J.H.W. de WIT
J. Crystal Growth, 12, 183 (1972).
- (41) M. JOZEFOWICZ et W. PIEKARCZYK
Mat. Res. Bull., 22, 775 (1987).
- (42) F. IZUMI, H. KODAMA et A. ONO,
J. Crystal Growth, 47, 139 (1979).
- (43) W. KLEBER, M. HAHNERT et R. MULLER,
Z. anorg. allg. Chem., 346, 913 (1966).
- (44) A.B. SWANSON et J.S. ANDERSON,
Mat. Res. Bull., 3, 149 (1968).
- (45) G. BLASSE
Chem. Phys. Lett., 175, 237 (1990).
- (46) G. BLASSE et L.H. BRIXNER
Mat. Chem. Phys., 28, 275 (1991).
- (47) G.J. DIRKSEN, A.N.J.M. HOFFMAN, T.P. van de BOUT, M.P.G. LAUDY et
G. BLASSE
J. Mat. Chem., 1, 1001 (1991).

- (48) G. BLASSE, G.A.M. DALHOEVEN, J. CHOISNET et F. STUDER
J. Solid State Chem., 39, 195 (1981).
- (49) M. HAMOUMI, M. WIEGEL et G. BLASSE
Mat. Res. Bull., 27, 699 (1992).
- (50) H.J. ZHANG, A. GARCIA, F. GUILLEN, J.P. CHAMINADE et C. FOUASSIER
Eur. J. Solid Inorg. Chem., 30, 773 (1993).
- (51) H.J. ZHANG, P. BOUTINAUD, A. GARCIA, J.P. CHAMINADE et
C. FOUASSIER
Solid State Comm., 85, 1031 (1993).
- (52) H.J. ZHANG
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1993).
- (53) N.F. MOTT
Proc. Roy. Soc. (London), A167, 384 (1938).
- (54) K.C. BLEIJENBERG et G. BLASSE
J. Solid State Chem., 28, 303 (1979).
- (55) G. BLASSE
Prog. Solid State Chem. 18, 79 (1988).

CHAPITRE III

**ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE
DE QUELQUES FLUOROINDATES
D'ELEMENTS ALCALINS**

III.1. INTRODUCTION

Les difficultés rencontrées lors de la substitution de l'indium (III) par le cérium (III) dans des réseaux-hôtes à base d'oxyde d'indium nous ont conduit à remplacer ces derniers par des matrices fluorées en vue d'un éventuel dopage par des ions Ce^{3+} . Ce choix a été guidé par l'existence d'une grande variété de types structuraux dans les fluorures. Ces derniers présentent par ailleurs en général des températures de fusion nettement inférieures à celles des oxydes, caractéristique favorable à l'élaboration de monocristaux.

La chimie des composés fluorés de l'indium a été développée au Laboratoire de Chimie du Solide de Bordeaux (1) et poursuivie au Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale de Limoges (2). En particulier les systèmes $AF-InF_3$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4$) ont été étudiés (3-5). Huit séries de composés de formulation respective A_3InF_6 , $AInF_4$, $A_5In_3F_{14}$, $A_4In_3F_{13}$, A_2InF_5 , $A_2In_3F_{11}$, AIn_2F_7 et AIn_3F_{10} ont ainsi été mises en évidence. Si certains appartenaient à des grandes familles structurales déjà connues, en revanche d'autres se sont avérés totalement inédits et ont donc fait l'objet d'une détermination structurale : citons par exemple KIn_2F_7 (6), $RbIn_3F_{10}$ (7) et $Rb_2In_3F_{11}$ (8).

Parmi ces nombreux fluorures, notre choix s'est porté, pour une première étude, sur les composés $AInF_4$ ($A = Li, Na, K$) et sur les composés $A_2A'InF_6$ ($A = K, Rb, A' = Na, K$).

Les composés de formule $A_2A'InF_6$ avec A et $A' = Na, K, Rb, Cs, Tl$ comportent un ensemble de phases dont la structure prototype $(NH_4)_3FeF_6$ est de symétrie cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) (9). Celle-ci dérive de la structure perovskite grâce à un ordre cationique en site octaédrique (Fig. 1). La plupart de ces composés présentent des transitions structurales dans une large gamme de températures. Divers types de distorsions sont observés pour les phases de basse température : ils dépendent du rapport des rayons ioniques des cations monovalents et trivalents. L'abaissement de symétrie peut être dû soit à la rotation des octaèdres soit à de légers déplacements de l'ion monovalent (10).

Les composés $AInF_4$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$) dérivent du type structural des fluoroaluminates de thallium $TlAlF_4$ (11-13). Cette structure se caractérise par un réseau d'octaèdres à sommets communs $(AlF_4)_n^{n-}$ constituant des couches séparées par des ions Tl^+ . Ils présentent toutefois des distorsions par rapport à cette structure type.

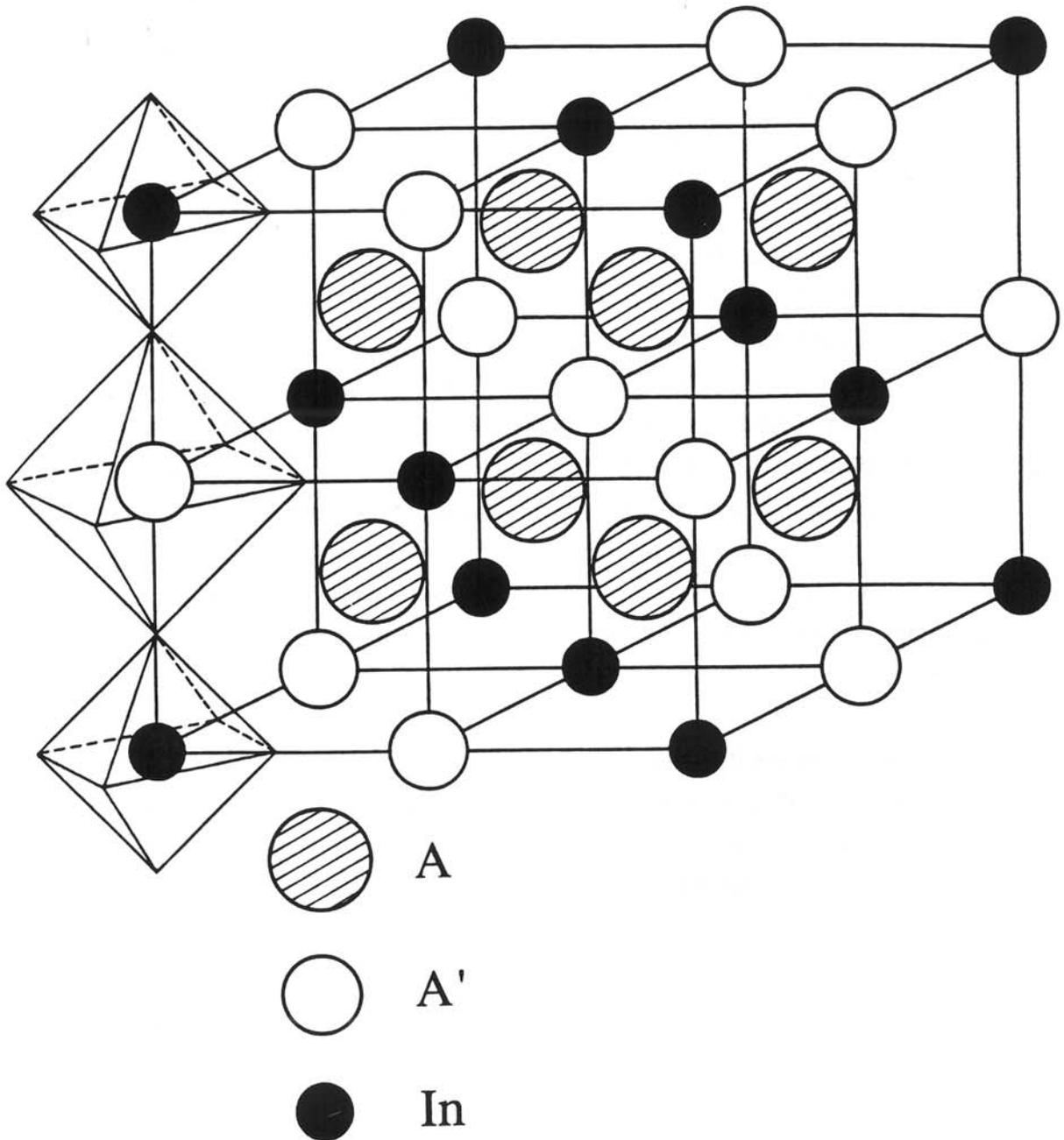


Figure 1 - Structure de type elpasolite $A_2A'InF_6$.

Ainsi une légère déformation des octaèdres fluorés entraîne pour CsInF_4 un doublement des paramètres a et b de la maille de base de type TlAlF_4 . Dans le cas des composés du K et du Rb , une légère rotation alternée des octaèdres $(\text{InF}_6)^{3-}$ successifs conduit à une maille orthorhombique de paramètres $2a$, $2b$, $2c$; la distorsion est plus accentuée dans $\text{TlInF}_4\alpha$, forme stable à température ambiante, qui comporte une symétrie monoclinique. Les fluorures NaInF_4 et NaScF_4 (3, 14) sont isotypes, leurs spectres X ont été indexés dans le système hexagonal, mais leur structure n'est pas connue. De même, le fluorindate de lithium, LiInF_4 signalé précédemment par Grannec et al. (3) n'avait fait l'objet d'aucune caractérisation structurale.

Nous nous sommes intéressé dans un premier temps à LiInF_4 où l'indium représente 58% en poids du matériau. Les tentatives de dopage par Ce^{3+} dans nos conditions de préparation se sont avérées négatives, de plus LiInF_4 ne possède pas de luminescence intrinsèque et donc ne présente pas d'intérêt potentiel pour l'application envisagée. Cependant l'obtention d'un monocristal par refroidissement lent d'un échantillon porté au voisinage du point de fusion péritectique nous a conduit à en effectuer une détermination structurale complète (15). Ce travail constitue le troisième paragraphe de ce chapitre.

Notre intérêt s'est ensuite porté sur les phases de type elpasolite. En effet ce type structural apparaît favorable à l'introduction d'ions dopants et en particulier des ions terres rares ainsi que le révèlent plusieurs articles de la littérature (16-18).

De plus depuis quelques années est menée au Laboratoire de Chimie du Solide par Tressaud, Grannec et collaborateurs une étude sur les transitions de phases de ce type de fluorure et en particulier sur les elpasolites de formulation $\text{Rb}_2\text{KM}^{\text{III}}\text{F}_6$ (19-23). Une étude systématique de l'effet de la taille de l'ion M^{3+} ($\text{M} = \text{Y}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) sur les transitions structurales a été entreprise et fera l'objet de la thèse de Guengard (24). A cet effet des monocristaux des phases Rb_2KMF_6 ($\text{M} = \text{Y}, \text{Fe}, \text{Yb}, \text{In}$) ont été préparés au laboratoire par Chaminade.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux composés de l'indium; les composés K_2NaInF_6 , K_3InF_6 , Rb_2KInF_6 ont été préparés, purs et dopés au Ce^{3+} . Des cristaux de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}$ ont été obtenus, l'étude des propriétés de luminescence a été effectuée. Tous ces aspects seront développés au paragraphe III.4 de ce chapitre.

III.2. METHODES DE PREPARATION

III.2.1. Fluorures de départ

Les fluorures alcalins, LiF, NaF, KF et RbF sont des produits commerciaux titrant 99,9%. Avant réaction, ils sont desséchés sous vide dynamique à 200°C pendant 10 heures et conservés en atmosphère rigoureusement sèche.

Les fluorures d'indium InF_3 et de cérium CeF_3 sont des produits commerciaux de pureté supérieure à 99,9% ; ils subissent un traitement sous courant de HF gazeux à 520°C et 700°C respectivement pour éviter la présence de traces d'oxyfluorures, ils sont ensuite stockés en boîte sèche.

III.2.2. Préparation des poudres

Les mélanges en proportions stoechiométriques des produits de départ sont homogénéisés par broyage prolongé en mortier d'agate, puis introduits dans un tube d'or ou de platine. Toutes ces opérations sont effectuées en boîte sèche en raison de l'hygroscopicité de la plupart des produits de départ.

Le tube de platine est ensuite dégazé sous vide primaire à 200°C pendant 10 heures. Une fois l'ensemble revenu à température ambiante, l'argon est introduit après passage à travers deux colonnes comportant respectivement de l'anhydride phosphorique et une zéolite (tamis moléculaire). Le tube est ensuite scellé au moyen d'un chalumeau propane-oxygène. Il est pesé avant et après traitement thermique pour détecter une fuite éventuelle.

III.2.3. Croissance cristalline

La méthode appropriée pour la croissance est celle de Bridgman. Environ 20g du mélange en quantités calculées des produits de départ sont introduits dans le creuset de platine rhodié à 10% (Fig. 2, annexe I). La première étape du processus opératoire est la même que celle décrite pour les poudres. Dans une deuxième étape le creuset est introduit dans le four de croissance cristalline et la température est augmentée jusqu'à la fusion du composé. Celui-ci est alors refroidi très progressivement par déplacement, à l'aide d'un système de translation, dans un gradient de température jusqu'à solidification totale.

III.3. DETERMINATION STRUCTURALE DU TETRAFLUOROINDATE DE LITHIUM LiInF_4

STRUCTURE OF LITHIUM TETRAFLUOROINDATE LiInF_4

by P. GRAVEREAU, J.P. CHAMINADE, T. GAUSDANG, J. GRANNEC,
M. POUCHARD and P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS,
Université de BORDEAUX I, 351, cours de la Libération, 33405 TALENCE Cedex,
France.

(Acta Cryst., C48, 769 (1992))

ABSTRACT

Lithium tetrafluoroindate, LiInF_4 , $M_r = 197.75$, orthorhombic, $Pbcn$, $a = 4.752(1)$, $b = 11.721(4)$, $c = 4.971(1)$ Å, $V = 276.9(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_m = 4.67$, $D_x = 4.74$ Mg.m⁻³, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 83.5$ cm⁻¹, $F(000) = 352$, $T = 298$ K, $R = 0.0144$ for 568 independent reflections with $I > 3\sigma(I)$. The three - dimensional network consists of $(\text{InF}_4)_n^{n-}$ layers formed by InF_6 corner - sharing octahedra perpendicular to the b-axis and connected by Li^+ ions forming $(\text{LiF}_4)_n^{3n-}$ chains running along the c-direction. They are built up by LiF_6 octahedra sharing common edges. This structure appears to be a new one within the AMF_4 compounds.

INTRODUCTION

Attention has recently been paid to transparent crystals containing a large amount of ¹¹⁵In for detection of low-energy solar neutrinos according to Raghavan's reaction (Raghavan, 1976 ; Gonzalez-Mestres & Perret-Gallix, 1988 a ; Gonzalez-Mestres & Perret-Gallix, 1988 b). An initial investigation has been devoted to crystal growth of Tb^{3+} -doped InBO_3 (Chaminade, Garcia, Pouchard, Fouassier, Jacquier, Perret-Gallix & Gonzalez-Mestres, 1990). Research into other indium-rich lattices led us to investigate the so far

largely neglected fluorine chemistry of this element. One of us has prepared a great number of fluorides in the systems MF-InF_3 ($M = \text{Li, Na, K}$) (Grannec, Champarnaud & Portier, 1970) and $\text{MF}_2\text{-InF}_3$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$) (Grannec & Ravez, 1970). Of these compounds, LiInF_4 appeared to be a possible candidate for neutrino detection as it contained 58 In %.

A preliminary study revealed a reversible phase transition and an incongruent melting point, i.e. phenomena which did not favor the preparation of large-size crystals of LiInF_4 . Despite these drawbacks small single crystals have been obtained and it seemed worthwhile to investigate their structural features. The present work is devoted to the crystal structure determination of LiInF_4 .

EXPERIMENTAL

LiInF_4 was prepared by solid state reaction from stoichiometric mixtures of InF_3 and LiF . The starting fluorides were mixed in a dry glove box and introduced into gold tubes before outgassing at 423 K and filling with dry argon.

After sealing and reaction at 853 K for 15 hours, single crystals were obtained by heating to 943 K followed by slow cooling to 473 K (3 K h^{-1}). The D_m value was obtained by hydrostatic pressure measurements.

Translucent colourless single crystal with a parallelepipedic shape: $\{101\}$ ($120 \times 120 \mu\text{m}$) and $\{010\}$ ($70 \mu\text{m}$) crystal-form planes. Orthorhombic symmetry determined with Laue, Weissenberg and precession photographs. Cell parameters refined with 18 reflections ($6^\circ < \theta < 28^\circ$) from an X-ray powder diffraction pattern (graphite-monochromated $\text{CuK}\alpha$ radiation and NaCl as internal standard).

Data collection with an Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer: graphite-monochromated $\text{MoK}\alpha$ radiation, ω scan : 6742 reflections ; $\sin \theta/\lambda < 0.90 \text{ \AA}^{-1}$, $-8 \leq h \leq 8$, $-21 \leq k \leq 21$, $-8 \leq l \leq 8$; scan width $(1.20 + 0.35 \tan \theta)^\circ$; counter slit width $(2.00 + 2.00 \tan \theta) \text{ mm}$. Three standard reflections remeasured every 6 h with no systematic variation observed and with $\sigma(I)/\langle I \rangle < 0.04$. Data corrected for Lorentz-polarisation effects and for absorption using SHELX 76 (Sheldrick, 1976), crystal shape and size, and incident- and diffraction-beam direction cosines ($0.431 < T < 0.577$). Equivalent reflections for which $I/\sigma(I) > 3$ were averaged to give 568 unique reflections ($R_{\text{int.}} = 0.025$).

Systematic absences $k = 2n+1$ for $0kl$, $l = 2n+1$ for $h0l$ and $h+k = 2n+1$ for $hk0$ consistent with space group $Pbcn$. 13 inconsistencies, but for the 7 strongest ones ($4 < I / \sigma(I) < 11$) ψ scans showed that they are due to Renninger double reflections.

Atomic scattering factors for Li^+ , In^{3+} and F^- and anomalous-dispersion corrections from International Tables for X-ray crystallography (1974, Vol IV).

Structure solved by heavy-atom methods with SHELX 76 on an IBM 3090-400 computer of the Computing Center of Montpellier. In- atom sites found by Patterson-function deconvolution ($R = 0.17$) and F and Li atoms located with several difference Fourier syntheses. Calculations (on F) with individual isotropic thermal parameters, a weighting scheme $w = 1/\sigma^2(F_o)$ and an empirical isotropic extinction parameter $X [F_c = F(1-10^{-4} X F^2/\sin \theta)]$ converged to $R = 0.028$, $wR = 0.043$. The structure refined to $R = 0.014$ and $wR = 0.031$ with anisotropic thermal factors for In and F atoms; 27 parameters refined; $S = 1.348$; extinction parameter $X = 0.0027(6)$; max. shift/e.s.d. in last cycle < 0.02 ; residual electron density between 1.9 (near In atoms) and $-1.2 e\text{\AA}^{-3}$.

The final atomic parameters are given in Table 1. Selected bond lengths and angles are listed in Table 2. *

TABLE 1

Atomic parameters and equivalent isotropic temperature factors (\AA^2)
with e.s.d.'s in parentheses

Position	site	x	y	z	B_{eq}	
symmetry						
Li	(4c)	.2.	0	0.0561(7)	1/4	1.14(11) ^r
In	(4c)	.2.	0	0.33113(2)	1/4	0.490(5)
F(1)	(8d)	1	0.2620(3)	0.4423(2)	0.4308(4)	0.96(5)
F(2)	(8d)	1	0.2272(4)	0.1928(2)	0.4199(4)	0.88(5)

$$B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_i^* a_j^* U_{ij} (a_i \cdot a_j)$$

^r: B_{iso}

TABLE 2

Selected distances (Å) and angles (°) in LiInF_4 with e.s.d.'s parentheses

Li-F(1 ⁱ)	2x1.949(7)	In-F(1)	2x2.014(2)
Li-F(1 ⁱⁱ)	2x1.966(7)	In-F(2)	2x2.123(2)
Li-F(2)	2x2.109(7)	In-F(2 ⁱ)	2x2.110(2)
F(1 ⁱ)-Li-F(1 ⁱⁱ)	88.2(3)	F(1)-In-F(1 ^v)	99.4(1)
F(1 ⁱ)-Li-F(1 ⁱⁱⁱ)	178.9(3)	F(1)-In-F(2)	90.1(1)
F(1 ⁱ)-Li-F(1 ^{iv})	92.6(3)	F(1)-In-F(2 ⁱ)	93.1(1)
F(1 ⁱ)-Li-F(2)	91.2(3)	F(1)-In-F(2 ⁱⁱⁱ)	96.8(1)
F(1 ⁱ)-Li-F(2 ^v)	87.9(3)	F(1)-In-F(2 ^v)	170.4(1)
F(1 ⁱⁱ)-Li-F(1 ^{iv})	94.6(3)	F(2)-In-F(2 ⁱ)	84.0(1)
F(1 ⁱⁱ)-Li-F(2)	173.2(3)	F(2)-In-F(2 ⁱⁱⁱ)	84.4(1)
F(1 ⁱⁱ)-Li-F(2 ^v)	92.2(3)	F(2)-In-F(2 ^v)	80.4(1)
F(2)-Li-F(2 ^v)	81.1(3)	F(2 ⁱ)-In-F(2 ⁱⁱⁱ)	164.7(1)

Symmetry code :

(i) $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$; (ii) $x-\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$; (iii) $x-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, 1-z$ (iv) $\frac{1}{2}-x, y-\frac{1}{2}, z$; (v) $-x, y, \frac{1}{2}-z$

*Lists of structure factors and anisotropic thermal parameters have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No SUP 54739 (5 pp). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England [CIF reference: DU0320]

DISCUSSION

The drawings were made using the STRUPLO program (Fisher ; 1985). The lattice consists of a three - dimensional framework made up of InF_6 and LiF_6 octahedra (Fig. 1). It can be described as $(\text{InF}_4)_n^{n-}$ layers of tilted InF_6 octahedra perpendicular to the b-axis, each octahedron sharing four corners with four surrounding octahedra in the sheets. The two free fluorine corners occupy cis positions on each InF_6 octahedron. The corresponding edge is located on the opposite edge for the four surrounding octahedra, leading to tilting of the $(\text{InF}_4)_n^{n-}$ layer (Fig. 2a).

Such layers are associated by Li^+ ions forming chains of LiF_6 octahedra running along the c- direction. Each chain of formula $(\text{LiF}_4)_n^{3n-}$ is formed by LiF_6 octahedra with a common F(1)-F(1) edge (Fig. 2b).

$(\text{InF}_4)_n^{n-}$ layers and $(\text{LiF}_4)_n^{3n-}$ chains are connected by the common F(2)-F(2) edge and common F(1) corners.

This description allows the two fluorine atoms F(1) and F(2) to be distinguished: the cationic environment of F(1) comprises one In^{3+} and two Li^+ ions, whereas F(2) is linked to one Li^+ and two In^{3+} .

As shown in Table 2, the In-F distances vary from 2.014 to 2.123 Å with $\langle \text{In-F} \rangle = 2.082$ Å. In contrast, a wider range of bond lengths is observed for the LiF_6 octahedra owing to weaker bonds (the Li-F distances are between 1.949 Å and 2.109, $\langle \text{Li-F} \rangle = 2.008$ Å). Nevertheless, the angular dispersion is larger in the InF_6 ($\Delta = 19^\circ$) than in the LiF_6 octahedra ($\Delta = 13.5^\circ$).

This framework is a new structural type in the AMF_4 family (Babel & Tressaud, 1985). A recent report has pointed out a relationship between the LiCoF_4 - and NaCoF_4 -type structures (Lacorre, Pannetier, Averdunk, Hoppe & Ferey, 1989). Similarities have been found either with the rutile - type structure or with perovskite-type layers, thus leading to two possible descriptions for LiCoF_4 :

(a) a dirutile-type structure consisting of an alternation of edge-sharing $(\text{CoF}_6)^{3-}$ and $(\text{LiF}_6)^{5-}$ octahedra along the [101] direction of the monoclinic cell; or

(b) $(\text{CoF}_4)_n^{n-}$ perovskite-type sheets of tilted corner-sharing octahedra, between which Li^+ ions are inserted.

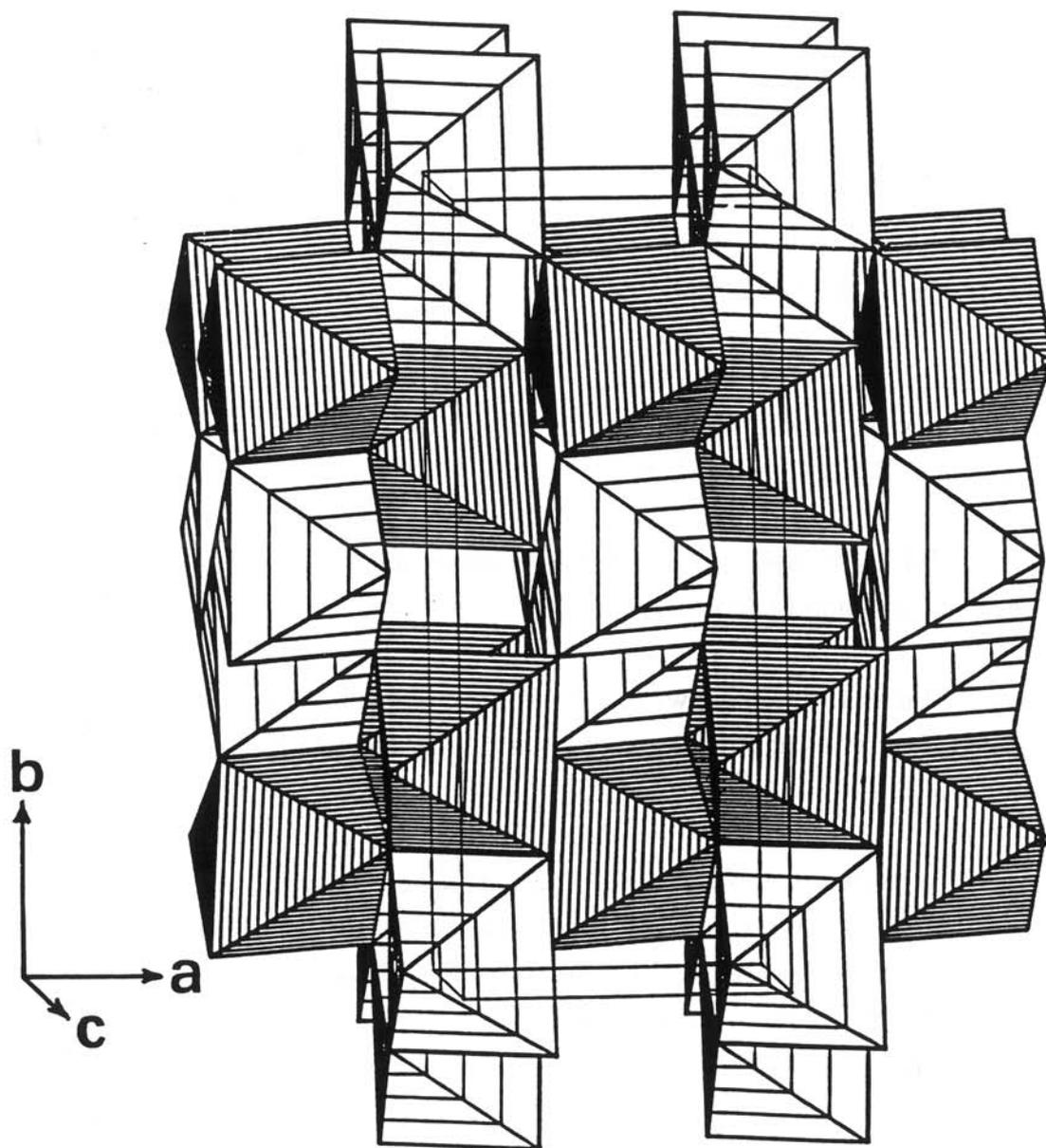


Fig. 1 - Perspective view of LiInF₄ showing both the In octahedra (heavily hatched) and the Li octahedra (lightly hatched).

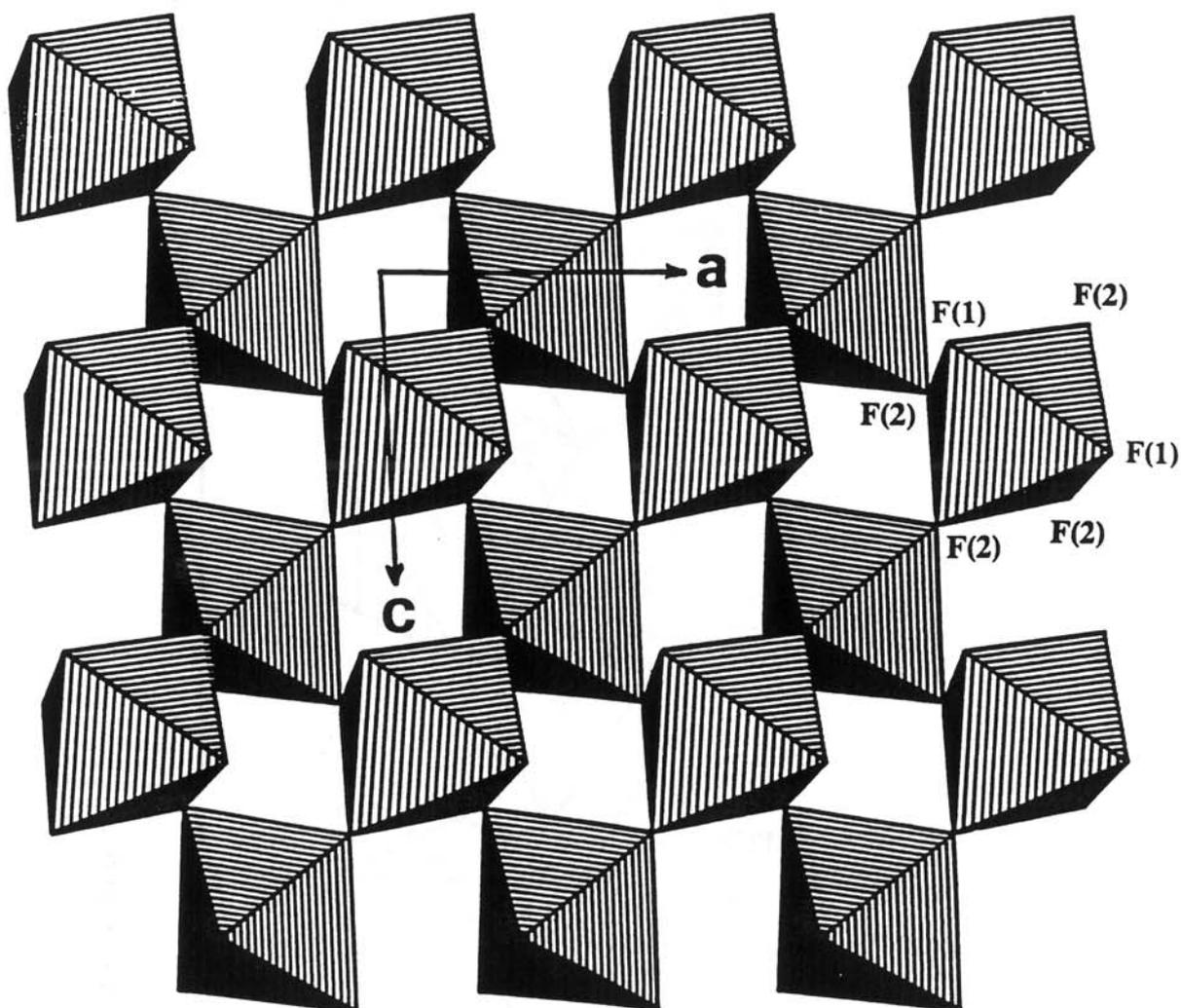


Fig. 2a - (101) projection of the $(\text{InF}_4)_n^{\text{P-}}$ layers.

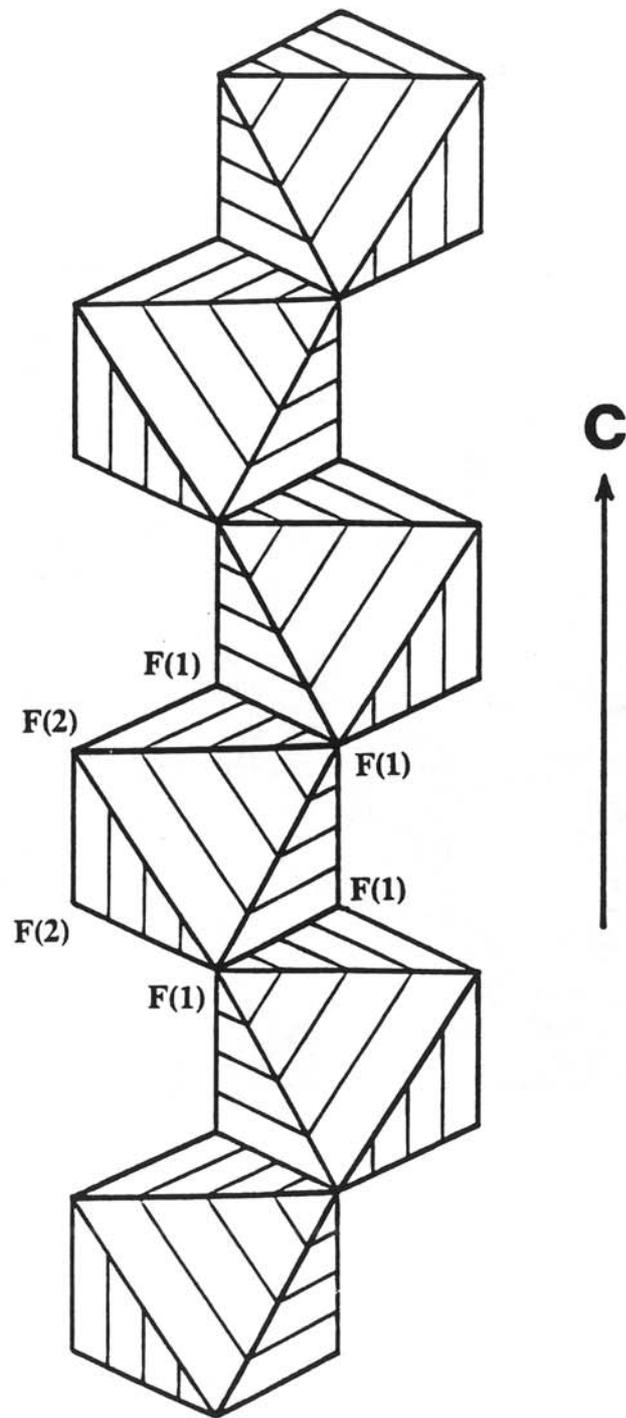


Fig. 2b - $(\text{LiF}_4)_n^{3n-}$ chain running along the c- axis.

For LiInF_4 :

(a) the $(\text{InF}_4)_n^{n-}$ layers can be idealized as rutile-type sheets with free edges alternatively up and down ($a_R = a$, $b_R = c$); and

(b) the $(\text{LiF}_4)_n^{3n-}$ chains represent a zigzag staking of LiF_6 octahedra similar to that found in the $\alpha\text{-PbO}_2$ type structure.

REFERENCES

- Babel, D. & Tressaud, A. (1985). *Inorganic Fluorides*. (P. Hagenmuller, Ed.). Academic Press, New York. 77-203.
- Chaminade, J.P., Garcia, A., Pouchard, M., Fouassier, C., Jacquier, B. Perret-Gallix, D. & Gonzalez-Mestres, L. (1990). *J. Crystal Growth*. 99, 799-804.
- Fisher, R.X. (1985). *J. Appl. Cryst.* 18, 258-262.
- Gonzalez-Mestres, L. & Perret-Gallix, D. (1988a). *Ann. Physique*. 3, 181-186.
- Gonzalez-Mestres, L. & Perret-Gallix, D. (1988b). in: *Neutrinos 88*; Boston (World Scientific, Singapore, 1989).
- Grannec, J. Champarnaud, J.C. & Portier, J. (1970). *Bull Soc. Chim. Fr.* 11, 3862-3864.
- Grannec, J. & Ravez J. (1970). *C.R. Acad. Sc.* 270, 2059-2061.
- Lacorre, P., Pannetier, J. Averdunk, F., Hoppe, R. & Ferey, G. (1989). *J. Solid State Chem.* 79, 1-11.
- Raghavan, R.S. (1976). *Phys. Rev. Letters*. 37, 259-262.
- Sheldrick, G.M. (1976) SHELX 76. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

III.4. CROISSANCE CRISTALLINE ET ETUDE DE LA LUMINESCENCE DU CERIUM (III) DANS LES FLUORURES D'INDIUM DE TYPE ELPASOLITE $A_2A'InF_6$ (A = Rb,K , A' = K,Na)

III.4.1. Croissance cristalline

III.4.1.1. La phase $K_2NaInF_6:Ce^{3+}$

Parmi les phases de type elpasolite envisagées, notre première étude a porté sur la composition K_2NaInF_6 dans laquelle l'indium représente 34,8% en poids. Ainsi des échantillons purs et dopés sous forme de poudre, K_2NaInF_6 et $K_2NaIn_{0,99}Ce_{0,01}F_6$, ont été préparés selon la méthode décrite au paragraphe III.2.2 à 650°C pendant 24 heures. L'examen cristallographique révèle une phase de symétrie cubique avec un paramètre $a = 8,559(1)$ Å ($8,561(1)$ Å pour la phase dopée au Ce^{3+} (1%)) en bon accord avec le paramètre observé par Grannec et al. $8,570(3)$ Å (25).

Une croissance cristalline de cette phase a alors été entreprise à partir d'un mélange stoechiométrique ($2KF + 1NaF + (1-x)InF_3 + xCeF_3$) par la méthode de Bridgman. Le bloc obtenu a été orienté par rayon X selon la direction [100] et découpé en tranches de 1 à 5 mm à l'aide d'une scie à fil diamanté, puis poli à la pâte d'alumine diluée à l'alcool absolu. Les cristaux sont transparents et optiquement homogènes (Fig. 2). Une analyse X de routine a alors été effectuée sur une des tranches et révèle la présence de deux familles de raies (h00) correspondant respectivement aux paramètres $a_{c1} = 8,799(1)$ Å et $a_{c2} = 8,569(1)$ Å. La figure 3 représente un tel diagramme de rayons X.

Le diffractogramme des cristaux broyés avec un étalon interne, le Si, montre sans ambiguïté la coexistence de deux phases cubiques dont l'une, relative au paramètre a le plus faible, est prédominante. Deux expériences de croissance ont aussi été menées conduisant à des résultats similaires.

Un certain nombre d'observations peut être annoncé :

- la périphérie des lingots à l'ouverture du creuset présente une phase hygroscopique qui peut être attribuée à un excès de KF ou de NaF,
- le bloc comprend deux zones, une zone basse incolore et transparente et une zone supérieure légèrement colorée en jaune,

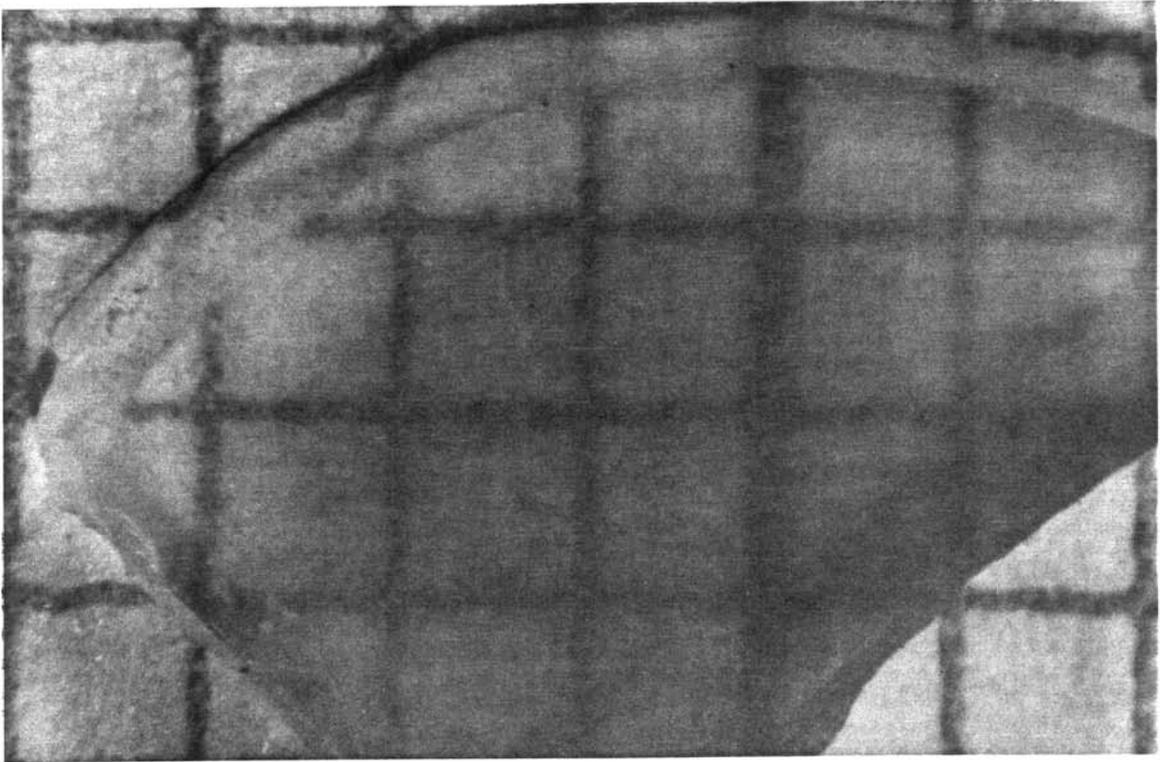


Figure 2 - Lamelle monocristalline orientée selon $[1\ 0\ 0]$ de $K_2NaInF_6:Ce^{3+}(1\%)$
(1 carreau = 1 mm).

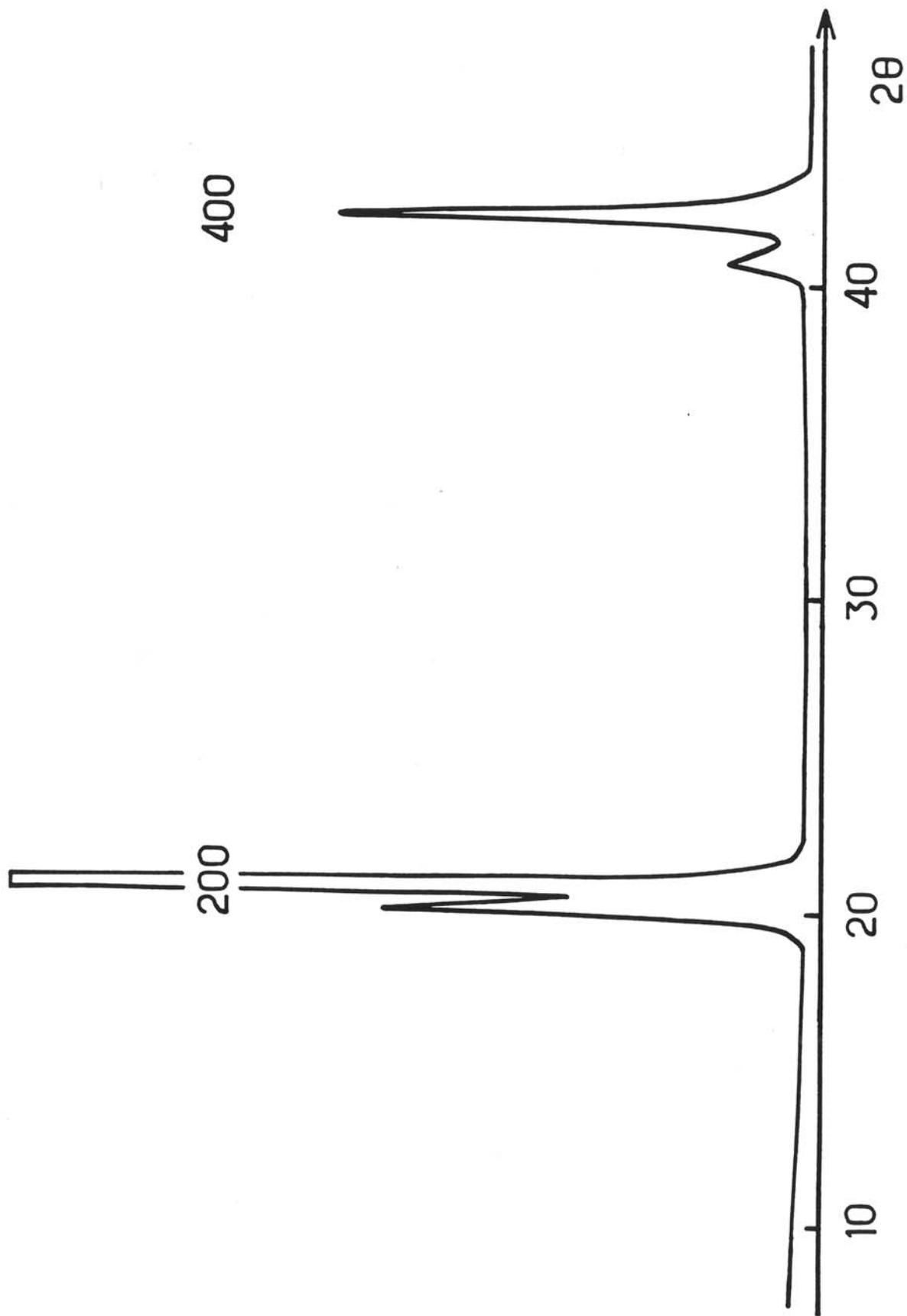


Figure 3 - Diffractogramme d'un cristal de $K_2NaInF_6: Ce^{3+}$ (1%) avec une orientation préférentielle selon [1 0 0].

- l'analyse X des différentes zones (cristaux broyés) montre la présence de deux phases de type elpasolite, toutefois leur concentration relative évolue du bas en haut du lingot avec l'accroissement de la phase comportant le paramètre a le plus élevé,

- une observation au microscope électronique à balayage (MEB) (électrons rétrodiffusés) révèle un contraste de composition entre zone claire et grise (Fig. 4). Une analyse qualitative a permis de vérifier l'accroissement de la concentration en potassium de la zone grise. Une détermination par μ -ATD de la température de fusion de K_2NaInF_6 montre l'existence d'un large pic qui s'étend sur quelques dizaines de °C, caractéristique d'un phénomène complexe (proximité de points eutectique, péritectique et liquidus).

Quelques points de la droite de composition $K_{3-x}Na_xInF_6$ ont alors été préparés ($0,7 < x < 1,3$). L'examen des spectres de rayon X met en évidence un large domaine biphasé entre K_3InF_6 et K_2NaInF_6 , une solution solide de type K_2NaInF_6 jusqu'à une valeur de $x \approx 1,20$ puis un domaine biphasé où coexistent la phase limite de la solution solide et Na_3InF_6 .

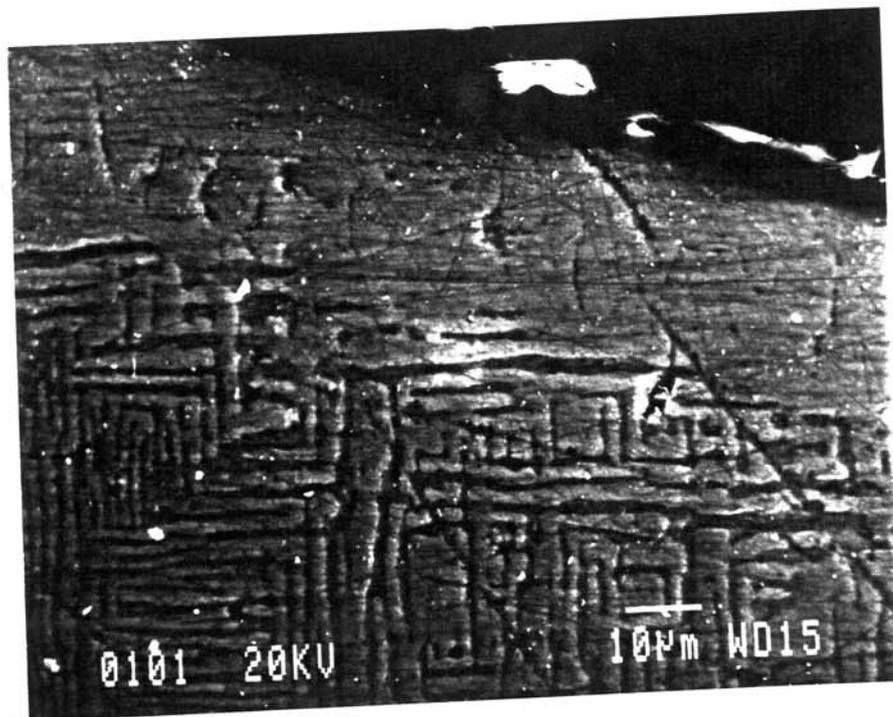
La croissance cristalline conduit donc à un mélange intime, orienté, de deux phases, l'une qui correspond à K_3InF_6 ou à une phase proche, l'autre à une composition de la solution solide de type " K_2NaInF_6 ".

Un essai de croissance cristalline a alors été effectué à partir d'un mélange des fluorures de départ enrichi en NaF selon les proportions (0,47KF, 0,31NaF, 0,2178InF₃, 0,0022CeF₃). Un lingot incolore et transparent a été obtenu. Il présente dans la partie supérieure et centrale une zone cellulaire.

L'examen au microscope électronique à balayage des électrons rétrodiffusés de cette partie met en évidence un contraste plus prononcé que précédemment. Une analyse des différentes zones à l'aide d'une microsonde électronique montre que la zone noire contient essentiellement du Na et du F, alors que la zone blanche comprend à la fois les éléments K, Na, In, F et Ce (Fig. 5).

En raison des problèmes rencontrés lors de la cristallogénèse, l'étude optique a été effectuée sur des échantillons en poudre.

(a)



(b)

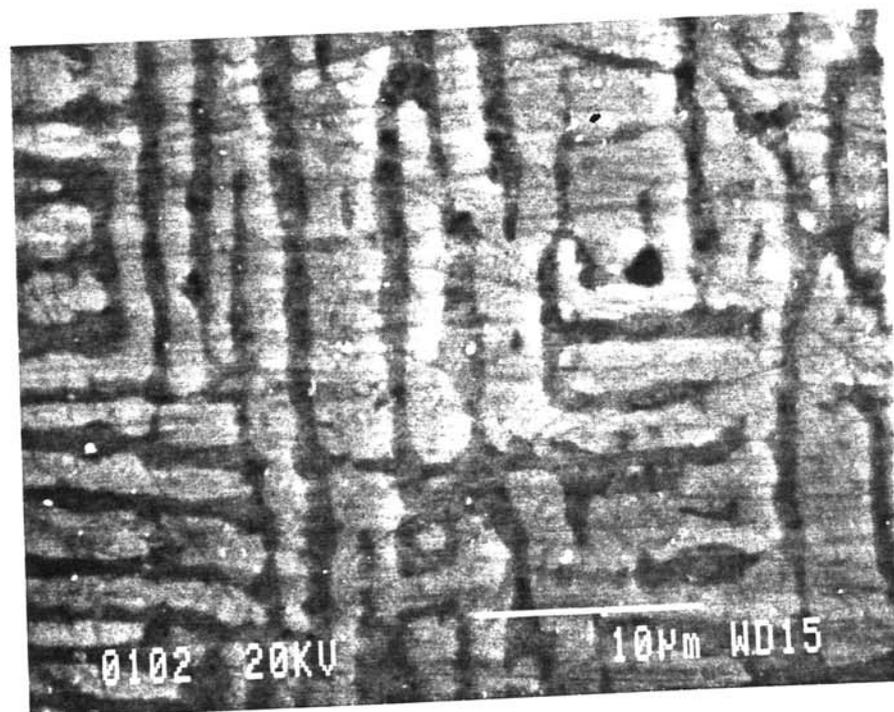
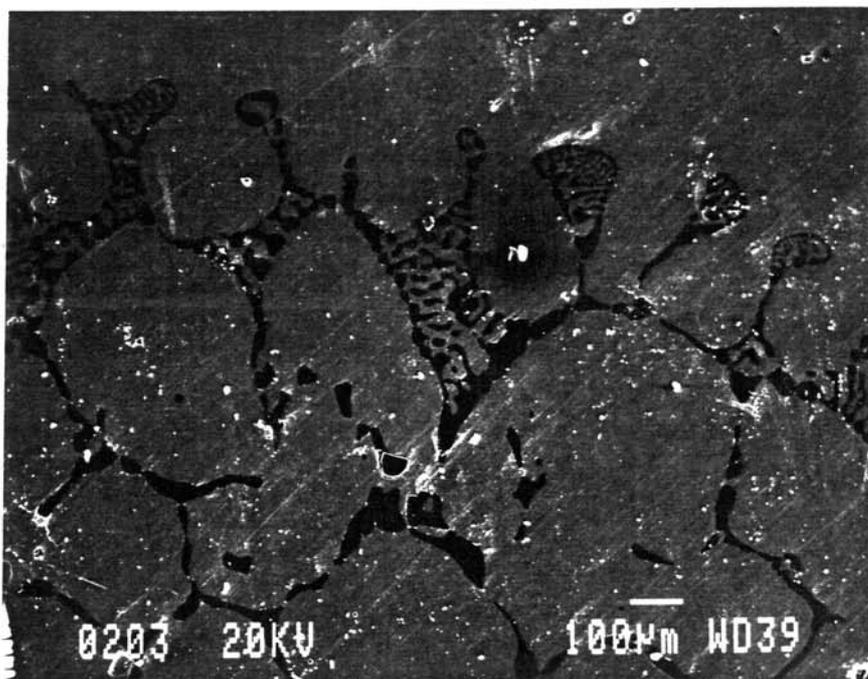


Figure 4 (a) et (b) - Image des électrons rétrodiffusés obtenue au MEB sur un bloc orienté de $\text{K}_2\text{NaInF}_6:\text{Ce}^{3+}(1\%)$.

(a)



(b)

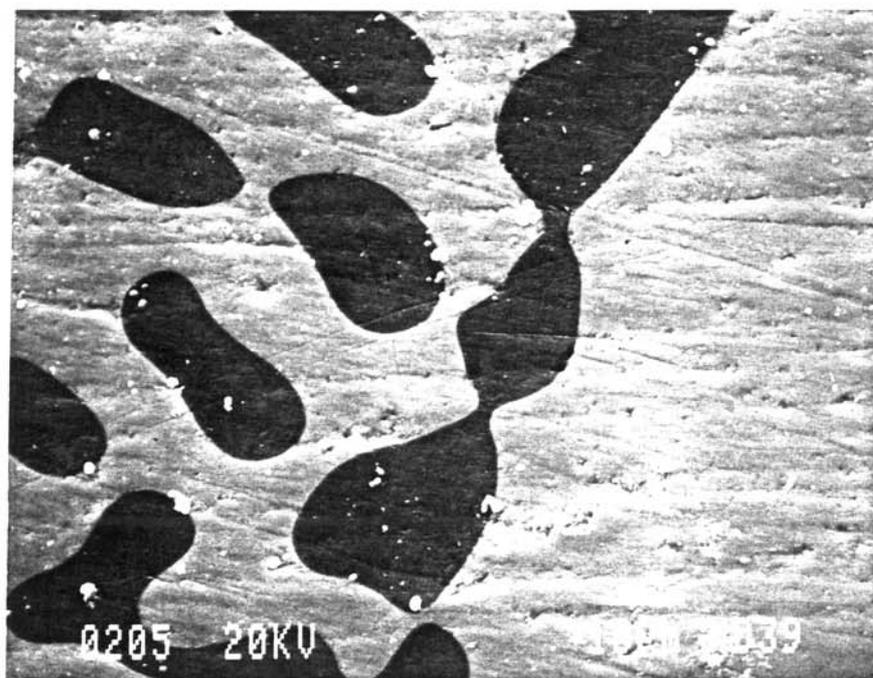


Figure 5 (a) et (b) - Image des électrons rétrodiffusés obtenue au MEB sur un bloc orienté de $K_2NaInF_6:Ce^{3+}(1\%)$ (excès de NaF dans le mélange de départ).

III.4.1.2. La phase $K_3InF_6:Ce^{3+}$

Le deuxième réseau hôte envisagé était le fluorure double K_3InF_6 . Les échantillons pulvérulents de K_3InF_6 ont été préparés à l'état solide à partir d'un mélange de proportions stoechiométriques des fluorures binaires. La réaction est effectuée en tube de platine scellé à $600^\circ C$ pendant 24 heures. Le spectre de diffraction X de cette phase a été indexé dans un premier temps dans le système cubique avec le paramètre $a = 17,71 \text{ \AA}$ sur la base du travail de Bode et Voss (9).

L'étude de la solution solide $K_3In_{1-x}Ce_xF_6$ a été effectuée ; la solubilité limite de Ce^{3+} dans cette phase a été déterminée pour la valeur de $x = 0,07 \pm 0,01$. Pour des valeurs de $x > 0,07$, deux phases minoritaires $KCeF_4$ et KF apparaissent.

La croissance cristalline de K_3InF_6 dopé à 1% de Ce^{3+} a alors été entreprise par la méthode Bridgman. Le lingot obtenu se compose de blocs de dimensions $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$. L'examen en lumière polarisée au microscope optique d'une plaquette polie révèle un caractère biréfringent en désaccord avec la maille cubique isotrope annoncée.

De plus lors de la détermination du point de fusion par μ -ATD, deux transitions de phases réversibles dans le domaine de basse température $25^\circ C < T < 300^\circ C$ ont été observées. Une étude sur cette séquence de transitions cristallographiques et sur la détermination structurale de la phase stable à température ambiante est en cours au laboratoire dans le groupe des matériaux fluorés (Grannec, Hamadene).

La qualité des cristaux obtenus n'étant pas suffisante, l'étude optique a été effectuée sur des échantillons en poudre ou cristaux broyés.

III.4.1.3. La phase $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$

Les échantillons polycristallins de Rb_2KInF_6 et $Rb_2KIn_{1-x}Ce_xF_6$ ($0 < x < 0,5$) ont été synthétisés à l'état solide à partir d'un mélange des fluorures élémentaires en proportions stoechiométriques. La réaction est effectuée à $700^\circ C$ pendant 20 heures. Rb_2KInF_6 cristallise à température ambiante dans le système cubique (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) (23) avec le paramètre $a = 9,098(1) \text{ \AA}$.

Rb_2KInF_6 se présente sous la forme d'une poudre blanche, comme K_2NaInF_6 et K_3InF_6 , et n'est pratiquement pas hygroscopique. Dans le cas de la solution solide $Rb_2KIn_{1-x}Ce_xF_6$, pour des valeurs de x croissantes, nous observons une légère

augmentation du paramètre de maille (Fig. 6) et une légère augmentation de l'hygroscopicité. Le domaine de solution solide s'étend jusqu'à la valeur $x \approx 0,2$. Un domaine biphasé apparaît ensuite avec la présence des raies de la phase Rb_2KCeF_6 .

Une étude μ -ATD sur un échantillon pulvérulent de Rb_2KInF_6 a montré une température de fusion congruente à $1100 \pm 5^\circ\text{C}$.

Des monocristaux ont alors été préparés pour des taux de Ce^{3+} de 1% et 5% atomique (par rapport à l'atome substitué In) selon la technique Bridgman (annexe I). La figure 7 représente le diagramme de diffraction X obtenu à partir de cristaux broyés de $\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{F}_6$.

Les cristaux se présentent sous la forme de lingots transparents comportant quelques cracks (Fig. 8). Chaque bloc est orienté selon l'incidence de Bragg, on définit ainsi l'orientation des plans cristallographiques de la maille cubique elpasolite. Une découpe après inclusion dans une résine est effectuée parallèlement au plan (100) grâce à une scie à fil diamanté. Cette opération répétée permet d'obtenir des tranches fines monocristallines d'épaisseur de 1 à 5 mm (Fig. 9). Ces échantillons subissent ensuite un polissage à l'aide d'une poudre d'alumine (grains de $5 \mu\text{m}$) diluée dans l'éthanol et d'un disque-feutre tournant à vitesse variable. Un contrôle par diffraction des rayons X permet alors de s'assurer de l'orientation des plaquettes (Fig. 10). Ils ont été alors utilisés pour les caractérisations optiques qui seront détaillées dans le prochain paragraphe.

Une étude récente sur des cristaux de Rb_2KInF_6 préparés au laboratoire (21, 23) a permis de déterminer les températures de transition et la séquence structurale. Ces résultats sont rassemblés au tableau I.

TABLEAU I

Résultats de l'étude des transitions de phases de composés Rb_2KInF_6 (23).

Cubique Fm3m $a = 9,102 \text{ \AA}$ (298 K)	283 K \Leftrightarrow	Quadratique I4/m $a = 6,419 \text{ \AA}$ $c = 9,098 \text{ \AA}$ (273 K)	269 K \Leftrightarrow	Monoclinique P2 ₁ /n $a = 6,362 \text{ \AA}$ $b = 6,406 \text{ \AA}$ $c = 9,049 \text{ \AA}$ $\beta = 89,89^\circ$ (123 K)
	second ordre		premier ordre	

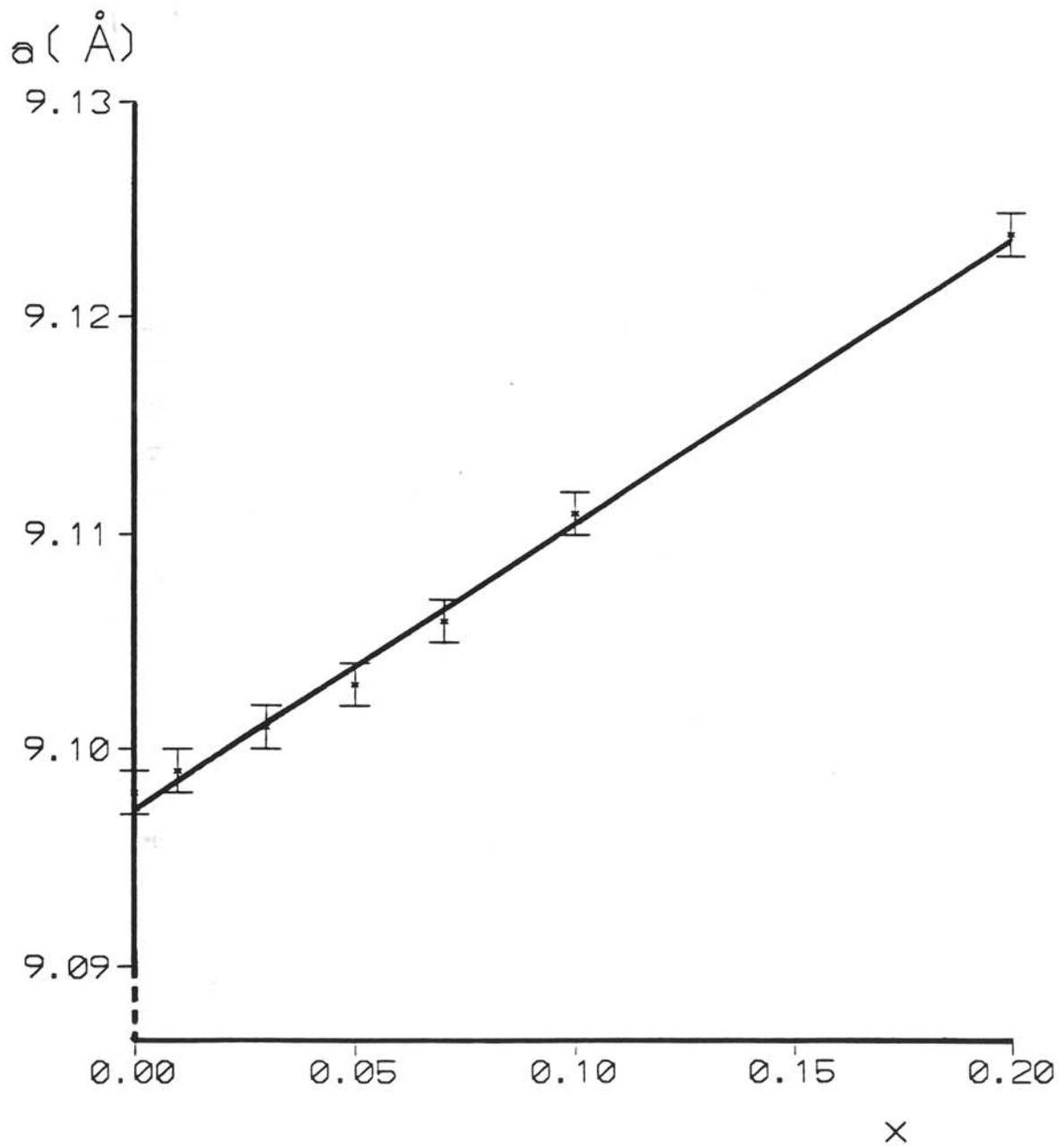


Figure 6 - Evolution du paramètre cristallin a de la solution solide $\text{Rb}_2\text{KIn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_6$ ($x \leq 0,2$) en fonction de x à 300K.

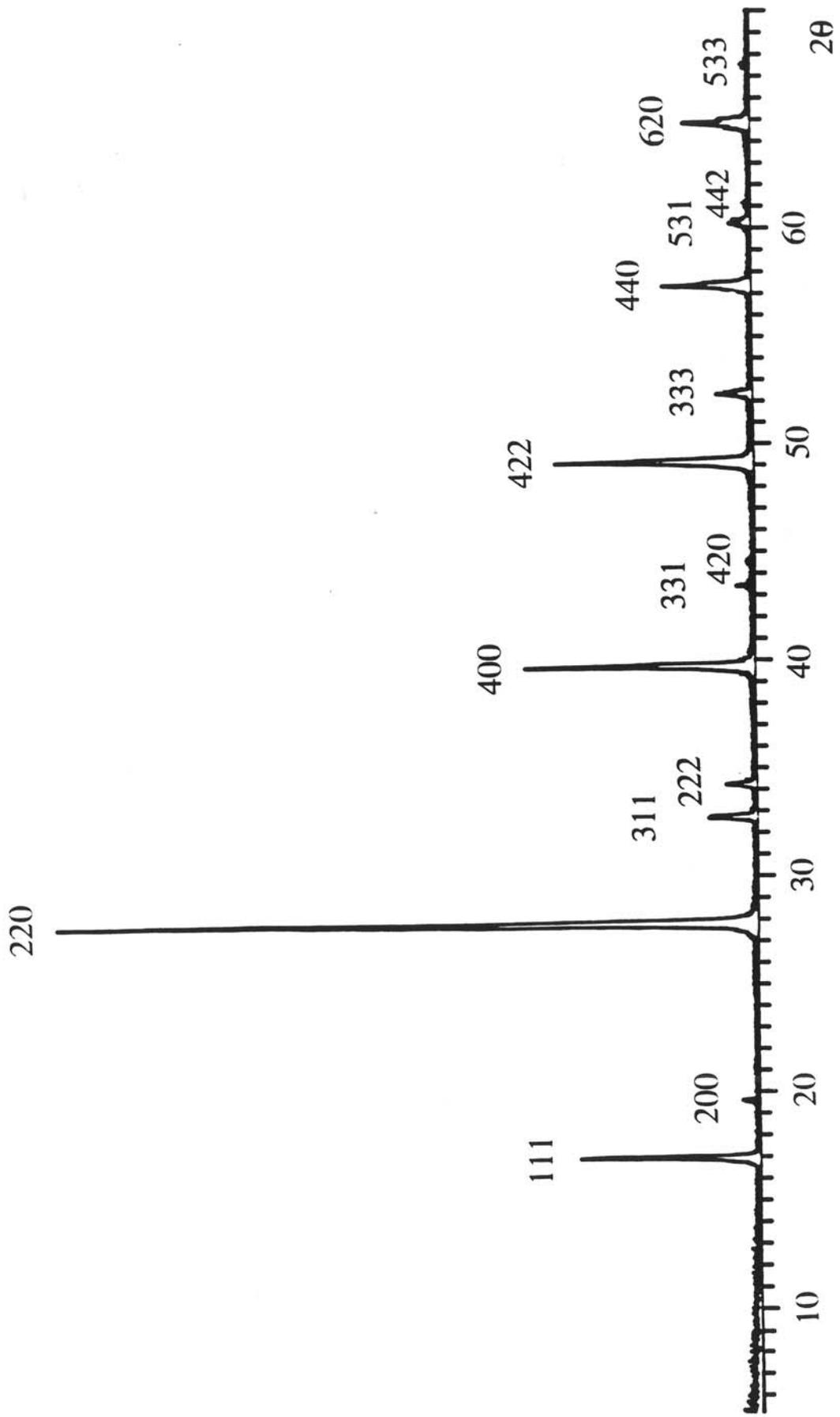


Figure 7 - Diffractogramme des cristaux broyés de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (5%).



Figure 8 - Bloc brut de démoulage de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ montrant des cracks et des zones monocristallines.

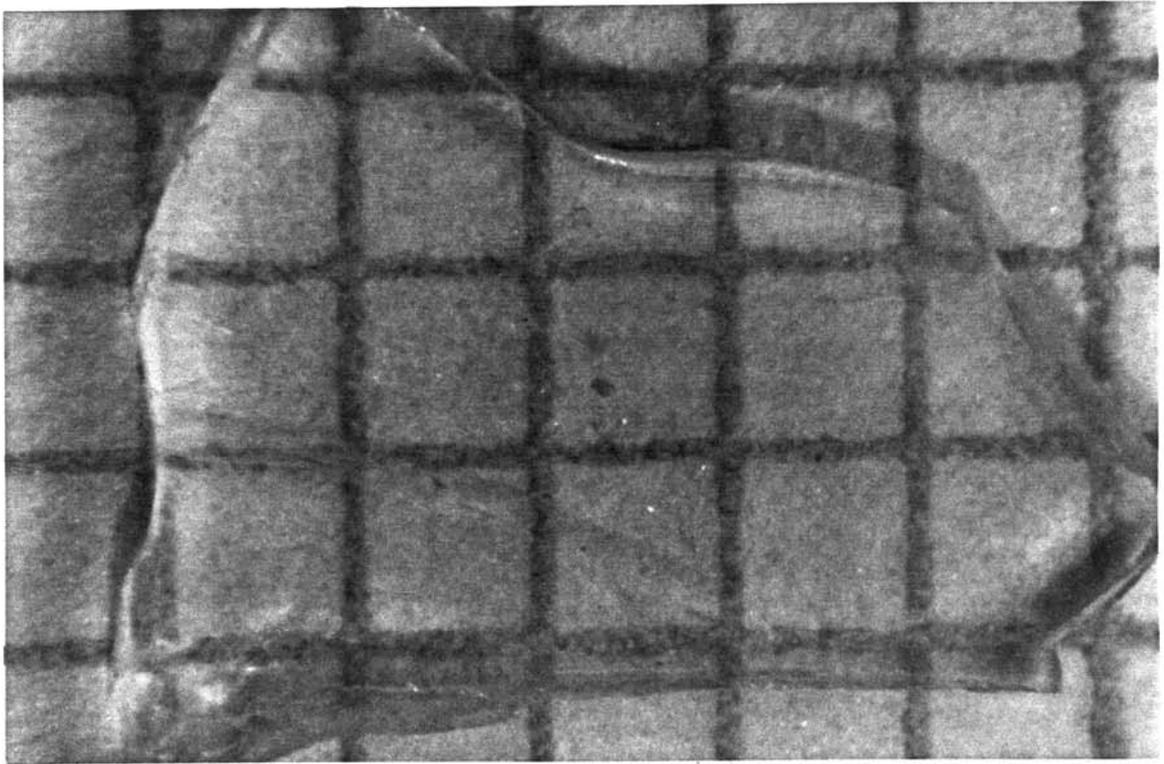


Figure 9 - Lamelle monocristalline orientée selon [1 0 0] de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}(1\%)$
(1 carreau = 1 mm).

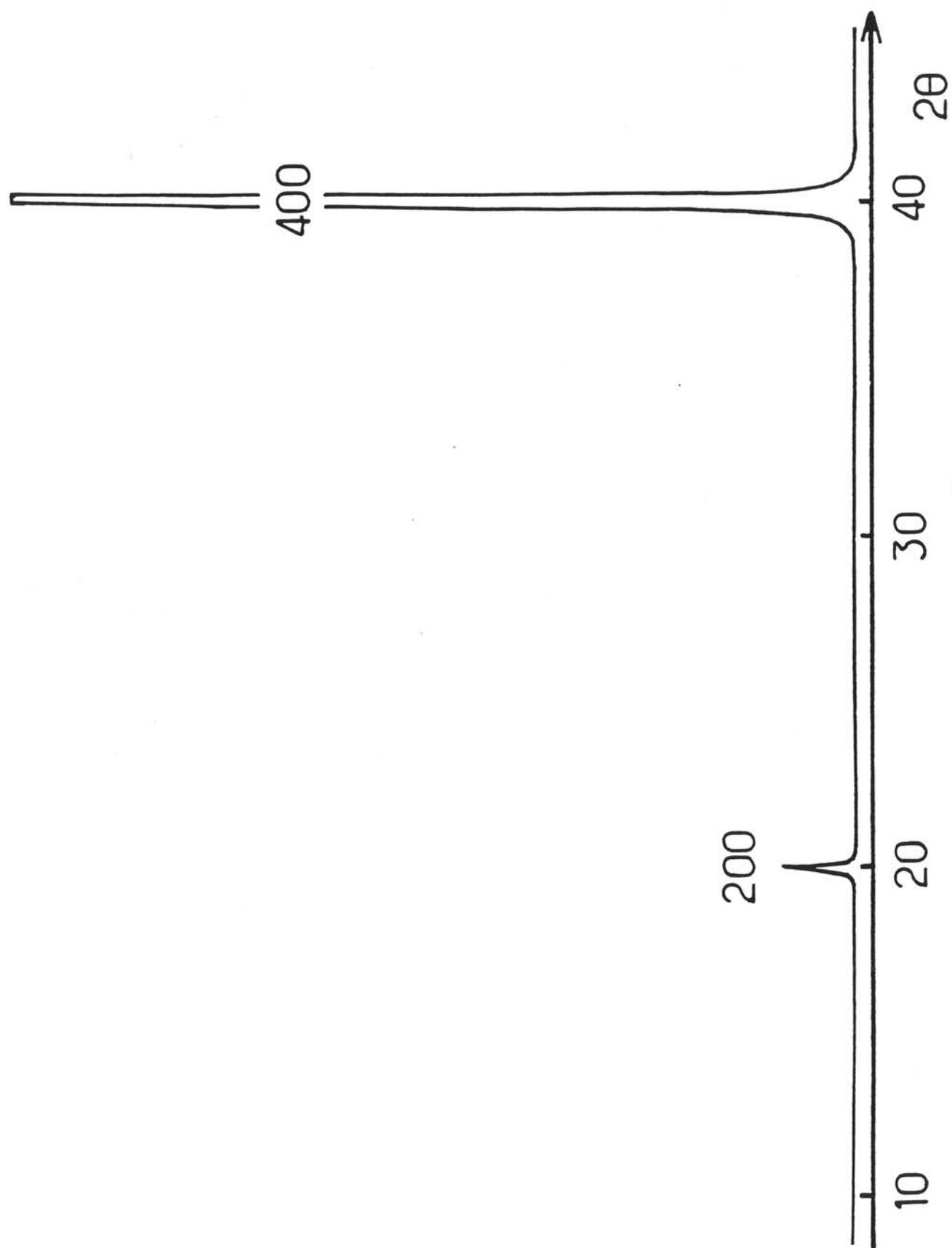


Figure 10 - Diffractogramme d'un cristal de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1%) avec une orientation préférentielle selon $[1\ 0\ 0]$.

III.4.2. Luminescence du Ce^{3+} dans les fluorures d'indium de type elpasolite

III.4.2.1. Spectres d'émission et d'excitation de Ce^{3+}

Les spectres d'émission et d'excitation des trois fluorures d'indium de type elpasolite ont été obtenus à l'aide d'un spectrofluorimètre Jobin-Yvon (Annexe II.3.2.).

III.4.2.1.1. $K_2NaInF_6 : Ce^{3+}$

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à température ambiante et à la température de l'hélium liquide ; ceux à 4,2 K sont représentés à la figure 11. Les spectres révèlent l'existence d'au moins deux émissions distinctes, l'une bleue et l'autre ultraviolette, associées à deux excitations différentes. Le spectre de l'émission bleue se présente sous la forme d'une seule bande très large centrée sur 410 nm à 4,2 K (décalée légèrement vers 425 nm à 300 K) qui est attribuée aux transitions $5d \rightarrow 4f$ de Ce^{3+} . Le spectre d'excitation est constitué d'une bande principale centrée à 313 nm et comportant deux épaulements à 300 et 285 nm, ne se déplaçant pratiquement pas lorsque la température augmente. La valeur du décalage de Stokes est de 7500 cm^{-1} à 4,2 K et de 8400 cm^{-1} à 300 K.

L'émission ultraviolette présente une intensité plus faible par rapport à la première et demeure constante dans le domaine de température 4,2 et 300 K. Cette émission est constituée de deux larges bandes centrées sur 335 et 395 nm à 4,2 K. Le spectre d'excitation s'étend dans l'ultraviolet de 230 à 280 nm.

III.4.2.1.2. $K_3InF_6 : Ce^{3+}$

$K_3InF_6 : Ce^{3+}$ présente sous excitation UV une luminescence bleue de même type que celle observée pour $K_2NaInF_6 : Ce^{3+}$. Les spectres d'émission et d'excitation effectués sur les cristaux broyés à 4,2 K et 300 K sont présentés à la figure 12.

Pour une excitation dans l'ultraviolet, les spectres d'émission (dans le domaine de température de 4,2 et 300 K) ne présentent qu'une large bande dont le maximum se situe au voisinage de 420 nm à 4,2 K et 450 nm à 300 K.

Le spectre d'excitation de Ce^{3+} dans ce composé ressemble à celui de $K_2NaInF_6 : Ce^{3+}$, il est également constitué de plusieurs bandes dont la plus intense se situe à 315 nm. Le décalage de Stokes est de 8000 cm^{-1} à 4,2 K (9500 cm^{-1} à 300 K) proche de

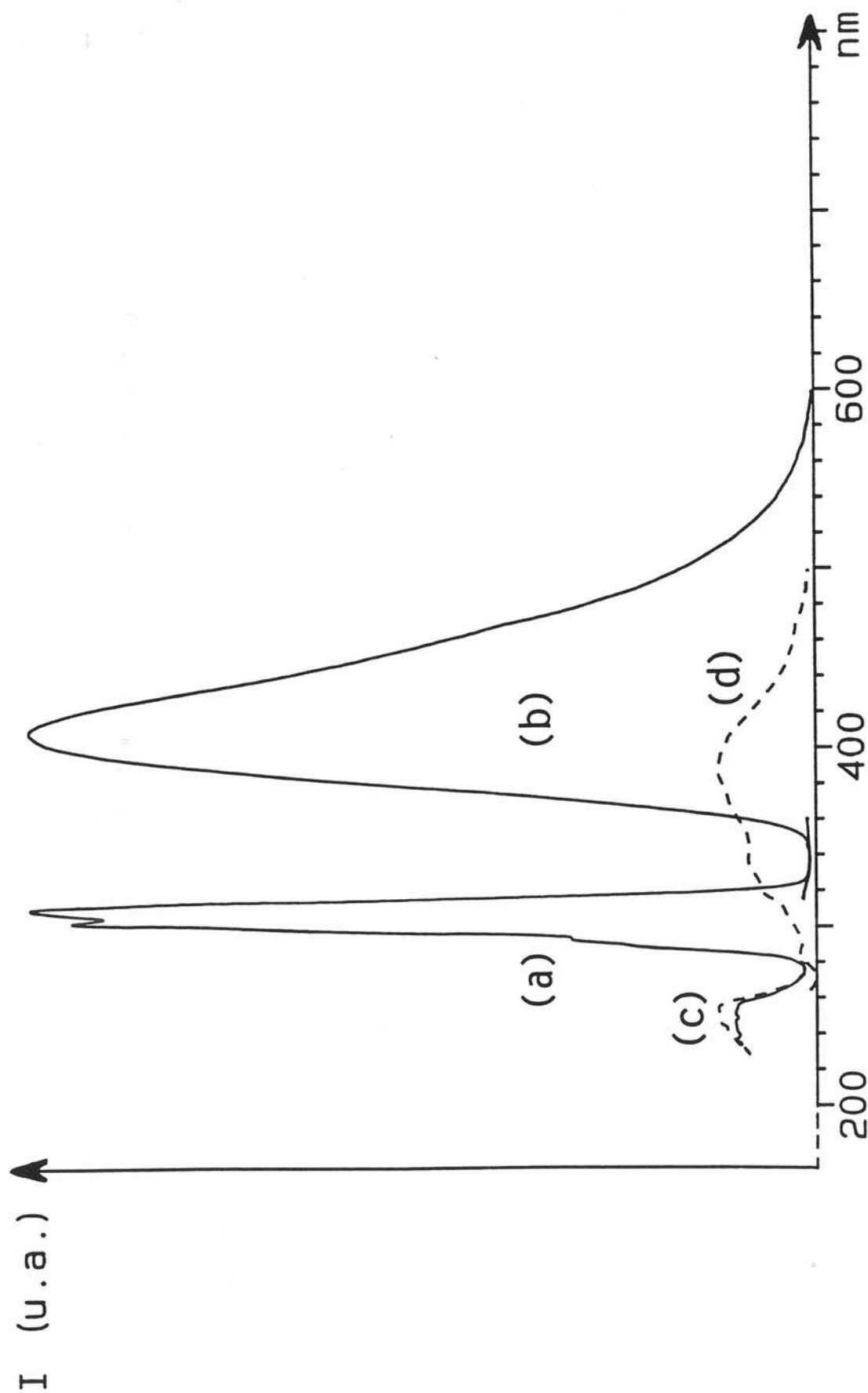


Figure 11 - Spectres d'excitation (a, c) et d'émission (b, d) pour la luminescence bleue (—) et pour la luminescence ultraviolette (- - - -) de $K_2NaInF_6:Ce^{3+}$ (1%) à 4,2 K (intensités comparable).
Luminescence bleue: $\lambda_{exc} = 310$ nm, $\lambda_{em} = 410$ nm. Luminescence ultraviolette: $\lambda_{exc} = 255$ nm, $\lambda_{em} = 385$ nm.

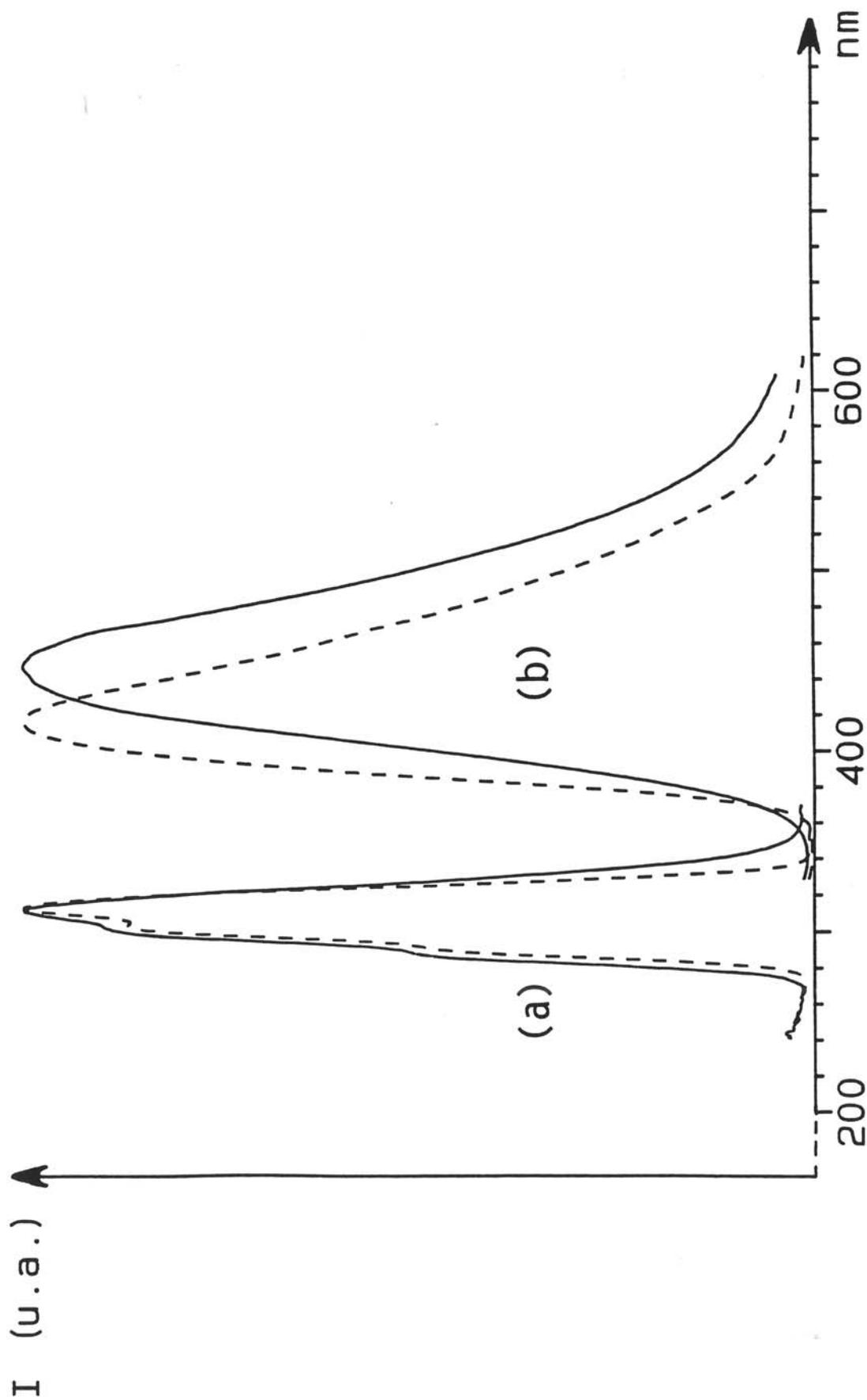


Figure 12 - Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) de $K_3InF_6:Ce^{3+}$ (1%) à 300 K (—) et à 4,2 K (- - - - -).

celui observé pour $\text{K}_2\text{NaInF}_6:\text{Ce}^{3+}$. Contrairement à $\text{K}_2\text{NaInF}_6:\text{Ce}^{3+}$ pour une excitation dans l'ultraviolet de 220 à 350 nm nous n'avons pas observé d'autres émissions pouvant être dues au cérium (III) dans d'autres types de site.

III.4.2.1.3. $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Ce}^{3+}$

Le spectre de réflexion diffuse effectué sur la poudre non dopée à 300 K montre que la limite d'absorption se situe à une longueur d'onde inférieure à 200 nm, comme dans le cas de K_2NaInF_6 et K_3InF_6 (en dehors de la limite détectable par l'appareillage utilisé, Cary 2415).

Le spectre de luminescence réalisé à 300 K sur un cristal orienté et poli de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Ce}^{3+}$ (1%) est donné à la figure 13. Il est caractérisé par une large bande d'émission bleu-vert centrée à 480 nm qui se déplace légèrement avec la température (445 nm à 4,2 K). Cette bande correspond aux transitions $5d \rightarrow 4f$ de Ce^{3+} .

Dans le domaine de longueur 220-350 nm, le spectre d'excitation se compose d'une large bande dont le maximum est situé à 315 nm et comporte deux épaulements situés à plus courte longueur d'onde (300 et 285 nm).

Le décalage de Stokes est supérieur aux valeurs précédemment citées pour $\text{K}_2\text{NaInF}_6:\text{Ce}^{3+}$ et $\text{K}_3\text{InF}_6:\text{Ce}^{3+}$, environ 10700 cm^{-1} à 300 K.

Une faible émission ultraviolette a été mise en évidence. Le maximum de cette bande se situe vers 320 nm à 300 K (Fig. 14). Le spectre d'excitation correspondant présente une bande centrée sur 245 nm.

Nous avons également observé une très faible émission bleue dont le maximum se situe à 424 nm (Fig. 15). Le spectre d'excitation associé comporte une bande relativement étroite centrée sur 270 nm.

L'irradiation du cristal dopé à 1% de Ce^{3+} à 315 nm entraîne une baisse d'intensité de l'émission bleu-vert, et provoque l'apparition de nouveaux centres responsables de l'émission rouge centrée sur 650 nm sous excitation ultraviolette (Fig. 16a et 16b). Le spectre d'excitation de l'émission rouge est constituée d'une bande intense centrée à 250 nm et d'une autre beaucoup plus faible à 320 nm.

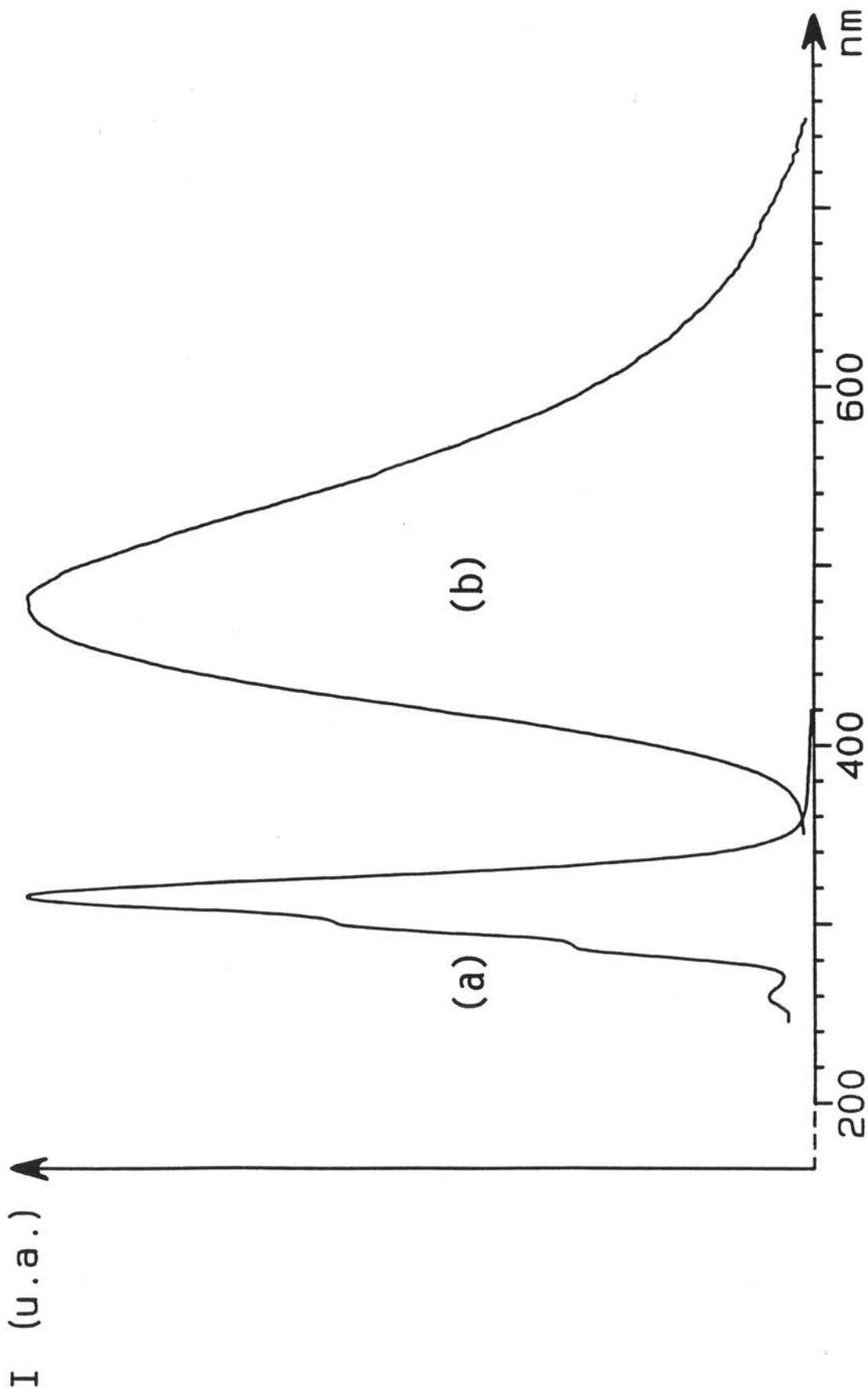


Figure 13 - Spectres d'excitation (a) ($\lambda_{em} = 475 \text{ nm}$) et d'émission (b) ($\lambda_{exc} = 315 \text{ nm}$) pour la luminescence bleu-vert de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1%) à 300 K.

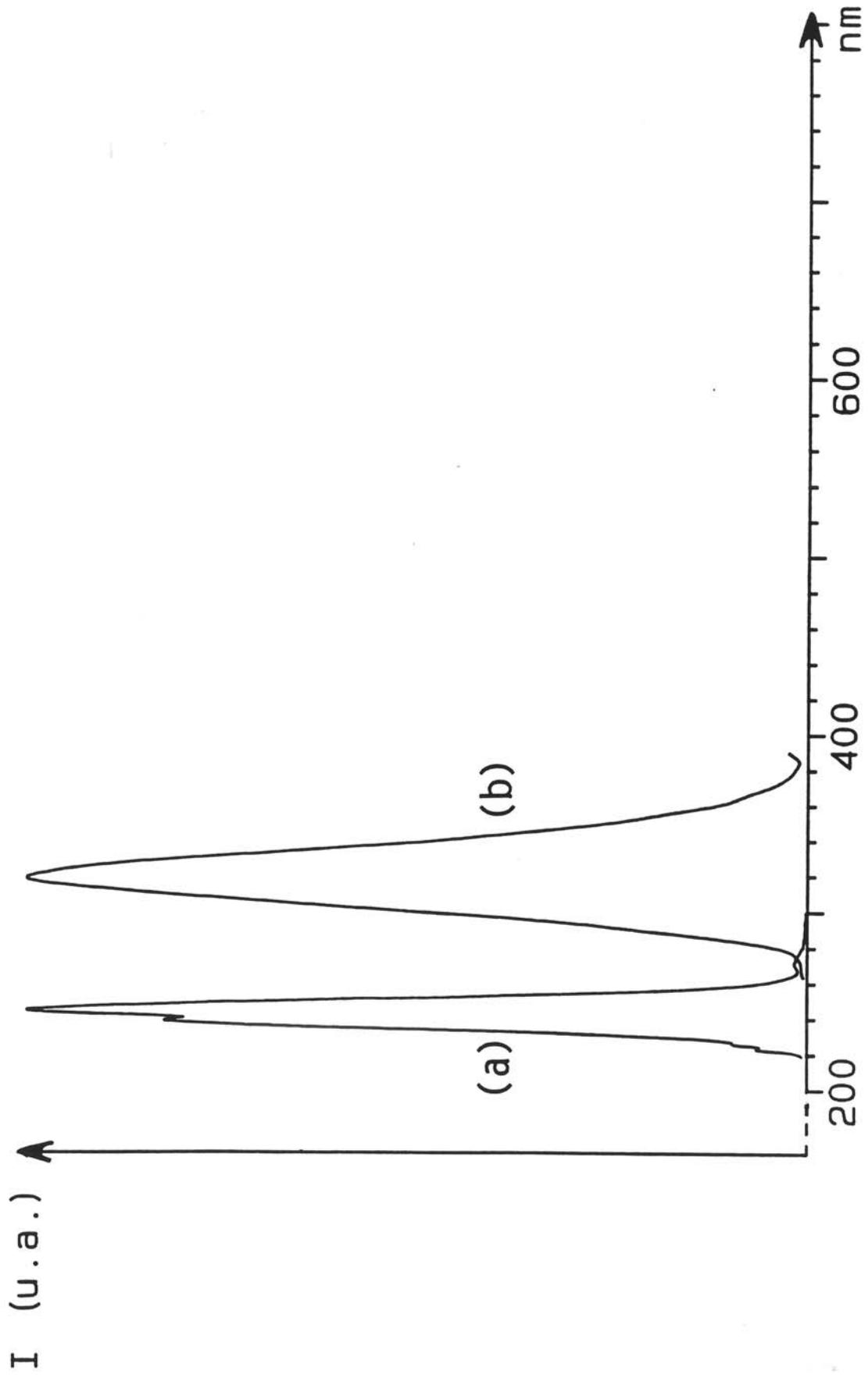


Figure 14 - Spectres d'excitation (a) ($\lambda_{em} = 325$ nm) et d'émission (b) ($\lambda_{exc} = 248$ nm) pour la luminescence ultraviolette de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (1%) à 300 K.

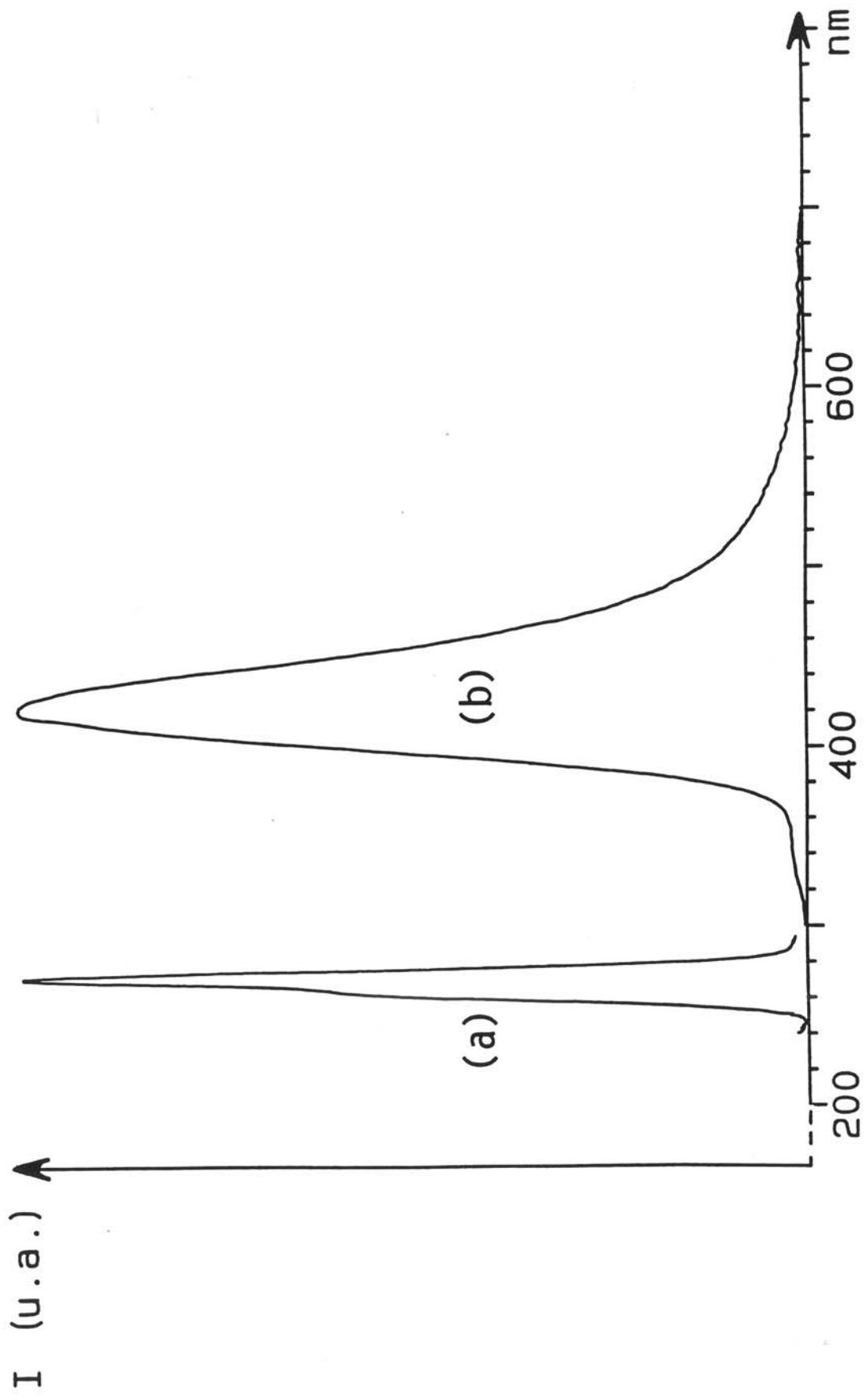


Figure 15 - Spectres d'excitation (a) ($\lambda_{em} = 420 \text{ nm}$) et d'émission (b) ($\lambda_{exc} = 270 \text{ nm}$) pour la luminescence bleue de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1%) à 300 K.

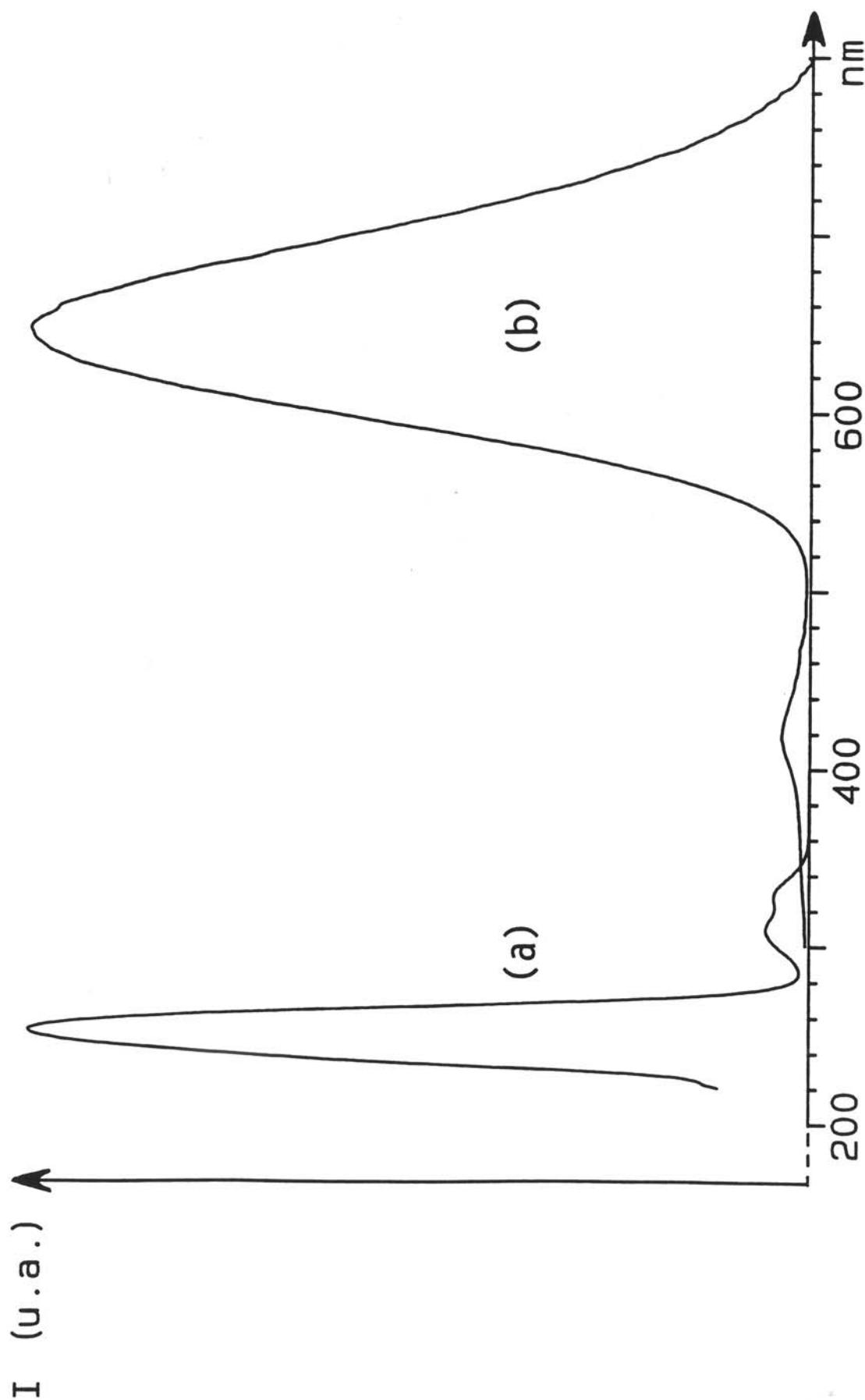


Figure 16 a - Spectres, à 300 K, d'excitation (a) ($\lambda_{em} = 615$ nm) et d'émission (b) ($\lambda_{exc} = 255$ nm) pour la luminescence rouge du cristal de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (1%) irradié à 315 nm.

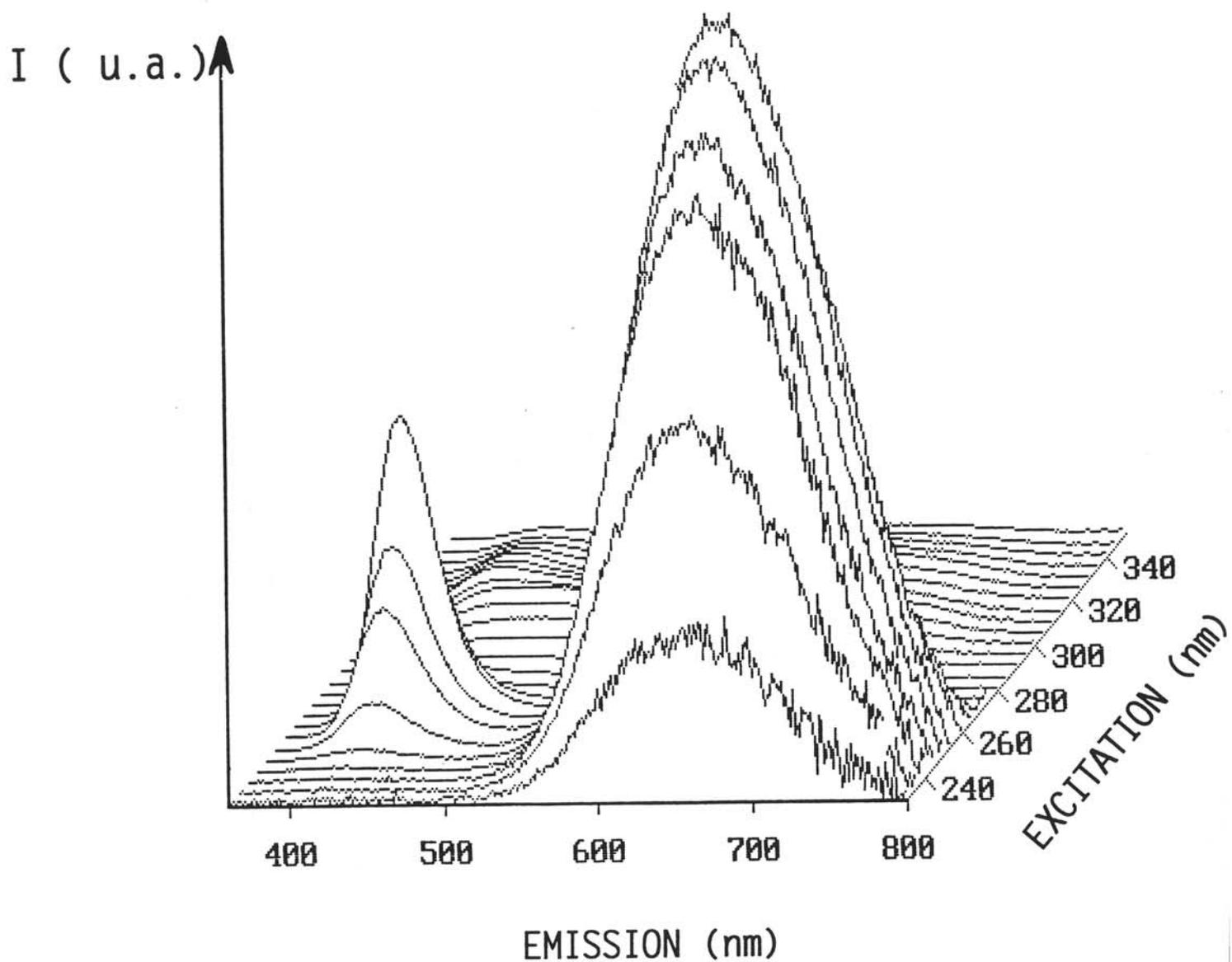


Figure 16 b - Spectres d'émission à 300 K pour les luminescences bleue et rouge en fonction de longueur d'onde d'excitation du cristal de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}(1\%)$ irradié au préalable à 315 nm.

Nous notons également une augmentation de la luminescence bleue et une baisse de l'émission ultraviolette. Les intensités relatives de ces trois émissions évoluent avec le temps d'irradiation.

Nous avons comparé les intensités relatives de chacune de ces émissions à partir des valeurs des spectres corrigées de la réponse spectrale du détecteur et du flux de lumière incidente, avant et après irradiation (15 h à 315 nm) (Fig. 17a et 17b). Les intensités relatives pour les émissions ultraviolette, bleue et bleu-vert sont respectivement de 25, 5 et 70% (cristal non irradié), de 5, 10, 5 et 80% pour la rouge (cristal irradié).

Pour un cristal dopé à 5% de Ce^{3+} , les spectres d'émission et d'excitation de luminescence bleu-vert et ultraviolette sont proches de ceux obtenus pour le cristal dopé à 1%. Le maximum de la bande d'émission bleu-vert se situe à 485 nm. Le spectre d'excitation présente la même répartition spectrale que pour les cristaux faiblement dopés. L'émission ultraviolette centrée sur 350 nm est considérablement plus intense (Fig. 18). Son spectre d'excitation se présente sous la forme d'une large bande possédant plusieurs maxima dont le plus intense est à 260 nm.

Au contraire du cristal dopé à 1% de Ce^{3+} , l'émission bleue n'a pas été observée. Nous pouvons noter en plus ici une inversion entre les intensités relatives de l'émission ultraviolette et bleu-vert qui deviennent respectivement 75 et 25% (cristal non irradié).

L'irradiation à 315 nm (longueur d'onde pour laquelle la luminescence bleu-vert est maximum) entraîne, comme précédemment, l'apparition des centres émetteurs rouges au détriment de l'émission bleu-vert. Le spectre d'excitation associé ($\lambda_{em} = 650$ nm) est similaire à celui décrit pour le cristal dopé à 1%.

Un autre phénomène a été observé dans les deux types de cristaux de Rb_2KInF_6 dopés. L'irradiation à la longueur d'onde excitatrice de l'émission rouge provoque sa disparition progressive et la réapparition des centres donnant l'émission bleu-vert originelle. Une réversibilité entre ces deux centres émetteurs apparaît donc.

De plus nous avons noté l'excellente stabilité à température ambiante des centres émetteurs rouges, créés après irradiation. La luminescence rouge persiste après plusieurs mois (test sous excitation à 254 nm à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse pression).

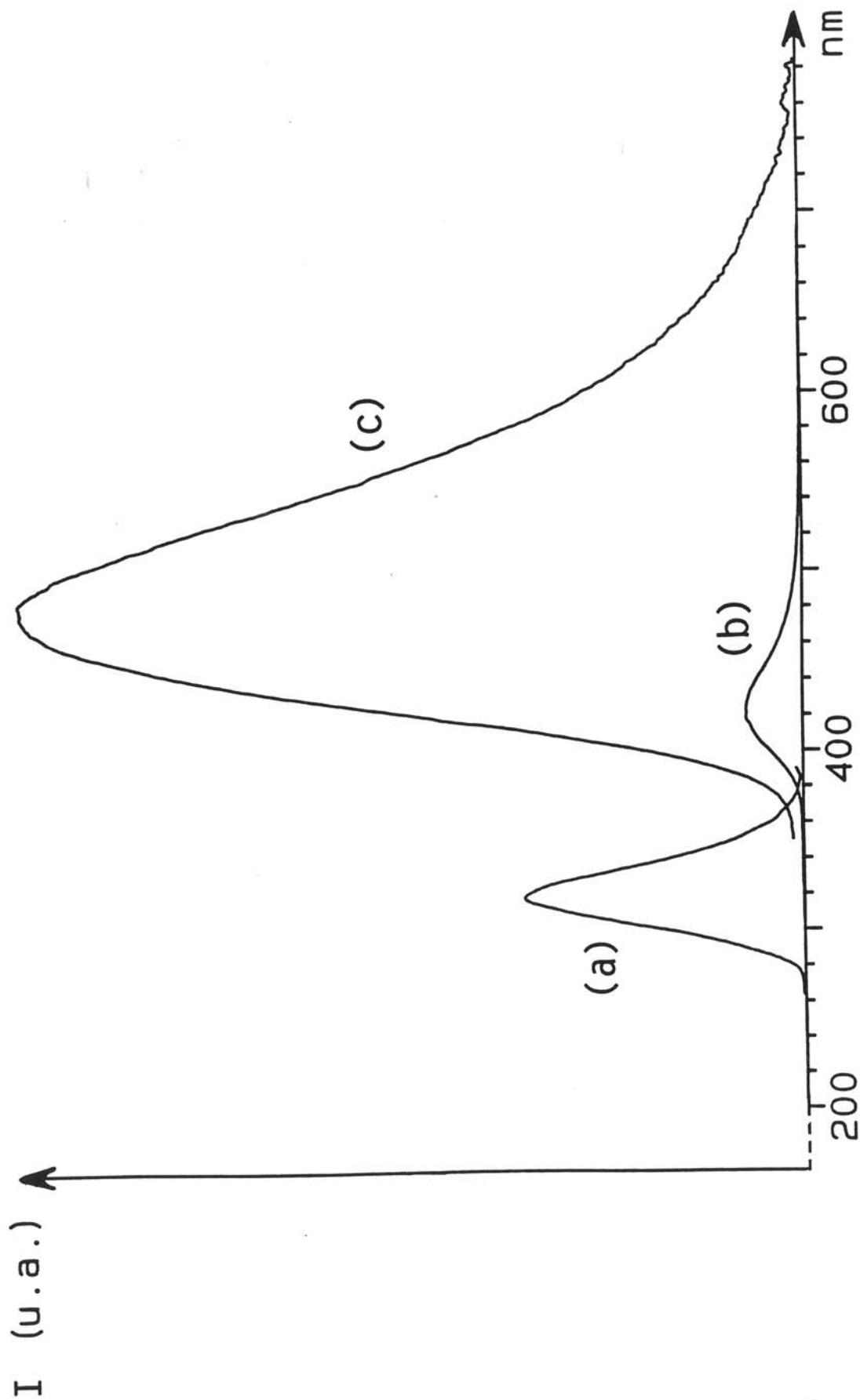


Figure 17a - Spectres d'émission à 300 K des luminescences ultraviolette (a) ($\lambda_{exc} = 245\text{nm}$), bleue (b) ($\lambda_{exc} = 272\text{nm}$) et bleu-vert (c) ($\lambda_{exc} = 315\text{nm}$) réalisés sur un cristal de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6: \text{Ce}^{3+}(1\%)$ non irradié (intensités comparables, corrigées de la réponse spectrale du photomultiplicateur et du flux de la lampe).

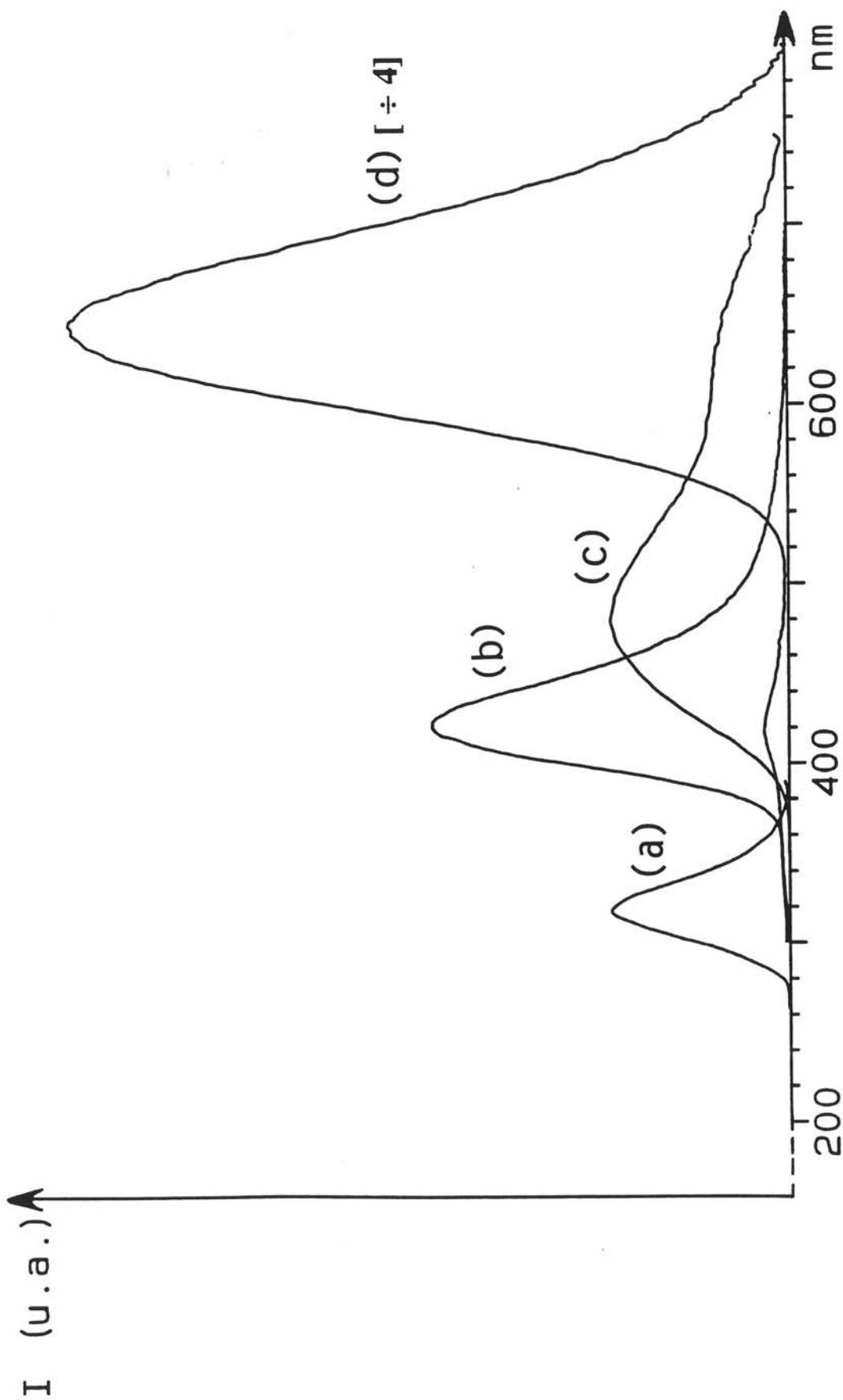


Figure 17 b - Spectres d'émission à 300 K des luminescences ultraviolette (a) ($\lambda_{exc} = 245$ nm), bleu (b) ($\lambda_{exc} = 272$ nm), bleu-vert (c) ($\lambda_{exc} = 315$ nm) et rouge (d) ($\lambda_{exc} = 255$ nm) réalisés sur un cristal de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (1%) précédemment irradié à 315 nm pendant 15h (intensités comparables et corrigées, même échelle que pour la Figure 17 a, l'intensité de la luminescence rouge est divisée par quatre sur la Figure 17 b).

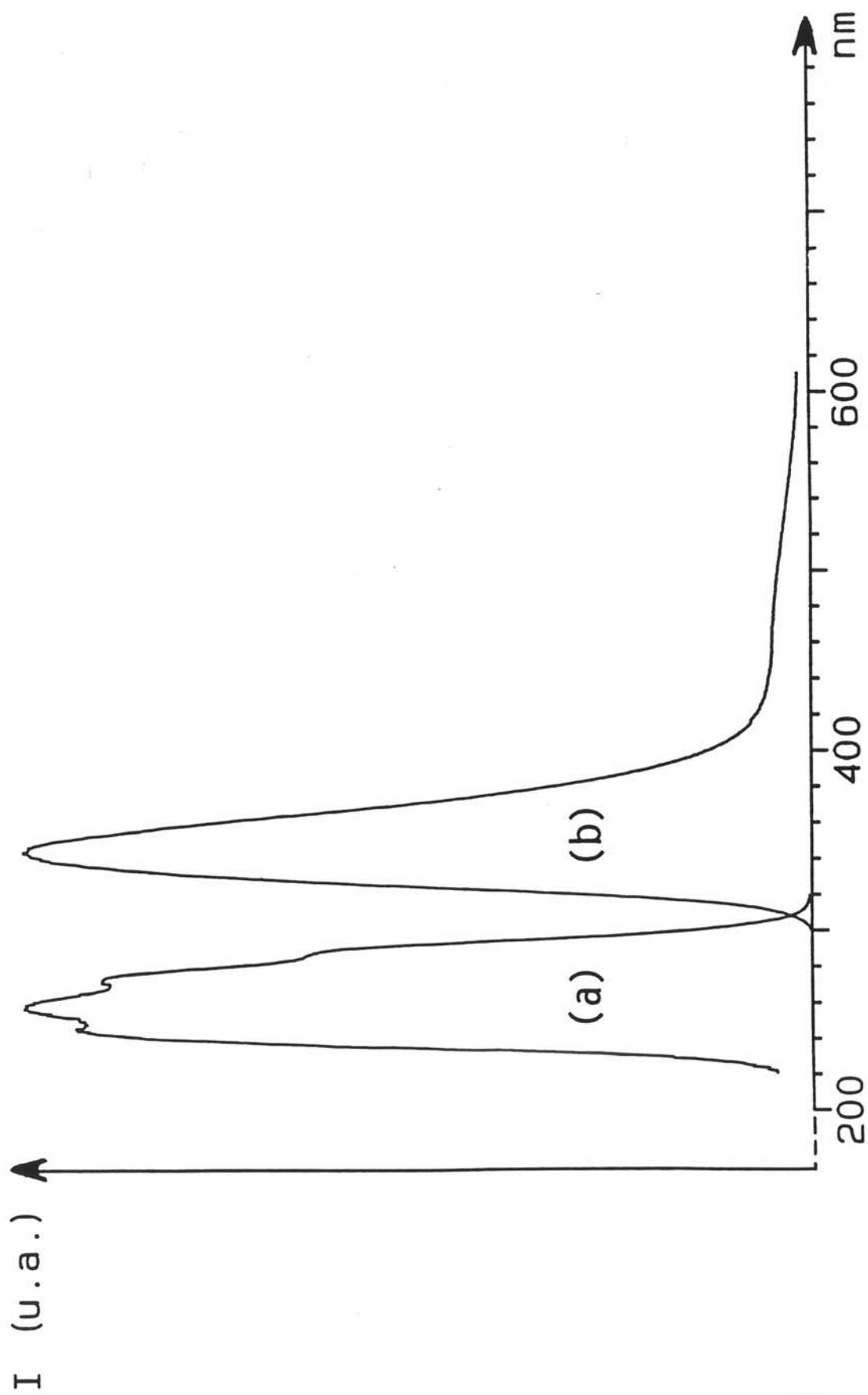


Figure 18 - Spectres, à 300 K, d'excitation (a) ($\lambda_{exc} = 345$ nm) et d'émission (b) ($\lambda_{exc} = 260$ nm) pour la luminescence ultraviolette de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (5%)

Différents traitements thermiques ont alors été effectués sur les cristaux. L'état initial est restauré après un recuit à 400°C pendant 1 heure dans un tube de silice scellé sous vide, la luminescence rouge ayant totalement disparu.

III.4.2.2. Travaux antérieurs

Une étude sur les propriétés optiques du Ce^{3+} au sein de fluorures de type elpasolite a été effectuée en 1986 par Aull et Jenssen (16,17) dans le cadre d'une recherche de matériaux pour lasers solides accordables. Ainsi la luminescence du Ce^{3+} a été étudiée dans les matrices Rb_2NaScF_6 , Rb_2NaYF_6 , K_2NaScF_6 et K_2NaYF_6 . Les trois premières ont été obtenues sous forme monocristalline à la fois par la méthode Bridgman et par tirage (Czochralski) ; les tentatives de croissance de K_2NaYF_6 ont conduit à des échantillons polycristallins.

$Rb_2NaYF_6:Ce^{3+}$ et $K_2NaYF_6:Ce^{3+}$ présentent deux centres émetteurs distincts : un dans le bleu et l'autre dans le proche ultraviolet, Rb_2NaScF_6 comporte seulement le centre émetteur bleu alors que K_2NaScF_6 révèle la présence du seul centre émetteur UV. L'ensemble des résultats est rassemblé au tableau II.

TABLEAU II

Luminescence de Ce^{3+} à 300 K dans les fluorures de type elpasolite

Réseaux hôtes	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Décalage de Stokes (cm^{-1})	Réf.
Cs_2NaYF_6	310	425, 460	8700	26
Rb_2NaYF_6	222, 240, 305, <u>310</u>	390	6600	17
	218, 240, <u>295</u>	340	5000	
K_2NaYF_6	250, 287, <u>315</u>	400	6750	17
	256, <u>297</u>	342	4430	
Rb_2NaScF_6	240, 295, 307, <u>318</u>	384	5400	17
K_2NaScF_6	251, 242, <u>270</u>	289, 306	2450	17

Afin d'attribuer sans ambiguïté l'émission bleue ou l'émission ultraviolette au Ce^{3+} , ces auteurs ont préparé des échantillons monocristallins de Rb_2NaYF_6 dopés avec d'autres terres rares comme Er^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} .

Le spectre d'émission de $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Er}^{3+}$ est en excellent accord avec celui prévu pour Er^{3+} en symétrie O_h , et donc confirme la substitution de Y^{3+} par Er^{3+} (proximité des rayons ioniques (27)). Il montre d'autre part que le réseau hôte n'est pas désordonné (absence d'autres sites Y^{3+} susceptibles d'être substitués).

Pour le cristal dopé au La^{3+} , aucune des bandes d'absorption ou d'émission observées pour l'échantillon dopé au Ce^{3+} n'apparaît. Ceci permet d'éliminer l'éventuelle présence d'un défaut optique actif et de conclure que les centres émetteurs proviennent bien de transitions électroniques du Ce^{3+} .

La substitution par le Nd^{3+} (de rayon ionique proche de celui de Ce^{3+} , Tableau IV) avait pour but de déterminer la présence d'un ou plusieurs sites du Nd^{3+} au sein de la matrice hôte ; l'étude du déclin de fluorescence d'un cristal dopé à Nd^{3+} révèle la présence de deux centres émetteurs dont les durées de vie sont respectivement à la température ambiante de $50\mu\text{s}$ et de $4,4\text{ ms}$; leurs concentrations relatives sont de 20 pour 1 en faveur de la durée de vie longue (correspondant à l'environnement le plus symétrique).

De plus l'obtention d'un monocristal de $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Ce}^{3+}$ en présence d'une atmosphère réductrice (95% Ar, 5% H_2) favorable à la présence de Ce^{3+} leur a permis de montrer que le spectre optique n'était pas modifié et donc que les deux émissions observées provenaient du Ce^{3+} .

Aull et Jossen en tirent pour $\text{Rb}_2\text{NaYF}_6:\text{Ce}^{3+}$ les conclusions suivantes :

- le Ce^{3+} occupe deux sites, mais le site dominant est le plus symétrique. Il est responsable de l'émission bleue à 400 nm et son absorption se situe à 300 nm,

- le deuxième centre est réellement dû au Ce^{3+} , sa concentration est fonction de la méthode de préparation (plus importante pour un cristal obtenu par tirage). Les éclatements observés pour le spectre d'excitation sont en accord avec un site de basse symétrie à température ambiante.

En résumé, l'émission bleue dans les différentes matrices est attribuée au Ce^{3+} dans le site de Y^{3+} ou Sc^{3+} , l'émission ultraviolette à Ce^{3+} dans un site de plus basse symétrie qui devient prédominant pour le réseau hôte K_2NaScF_6 .

III.4.2.3. Rappel structural

Afin de faciliter la discussion, nous avons rassemblé aux tableaux III et IV les paramètres cristallins des diverses phases elpasolites à 300 K ainsi que les rayons ioniques des différents cations mis en jeu. Nous ferons également ci-dessous un rappel de la structure elpasolite.

TABLEAU III
Paramètres cristallins de divers fluorures de type elpasolite à 300 K

Composés	a (Å)	Réf.
Rb ₂ KCeF ₆	9,40	28
Rb ₂ KYF ₆ ^a	9,322 (à 420 K)	23
Rb ₂ KInF ₆	9,098	23
Rb ₂ NaYF ₆	9,018	17
K ₂ KInF ₆ ^b	8,869	9
K ₂ NaYF ₆	8,855	17
Rb ₂ NaInF ₆	8,674	25
Rb ₂ NaScF ₆	8,60	17
K ₂ NaInF ₆	8,570	25
K ₂ NaScF ₆	8,482	17

^a phase distordue à 300 K

^b a/2 d'après réf. (9)

TABLEAU IV
Rayons ioniques des différents cations des phases elpasolites considérées
(basés sur le rayon ionique de l'ion F⁻ (1,33 Å) (27))

Ions	r(Å)	
	Site de coordinence 6	Site de coordinence 12
Rb ⁺	1,52	1,72
K ⁺	1,38	1,64
Na ⁺	1,02	1,39
Ce ³⁺	1,01	1,34
Y ³⁺	0,90	
In ³⁺	0,80	
Sc ³⁺	0,745	
La ³⁺	1,032	
Nd ³⁺	0,983	
Er ³⁺	0,89	

Comme nous l'avons signalé précédemment les composés de formule A_3MF_6 ou $A_2A'MF_6$ dérivent de la structure perovskite grâce à un ordre cationique en site octaédrique. Les ions M^{3+} et l'alcalin le plus petit A'^+ (ou un tiers des ions A^+ pour les phases A_3MF_6) occupent respectivement les sites (4a) et (4b). L'ion A^+ , le plus volumineux, est situé dans les sites (8c), entouré de douze atomes de fluor en site (24e). L'environnement cationique de chaque fluor comprend quatre ions A^+ , un ion A'^+ et un ion M^{3+} . Cette structure consiste donc en une succession d'octaèdres fluorés contenant successivement le métal M^{3+} et l'ion A'^+ le long de trois directions x, y et z, les ions A^+ occupant les sites vacants entre ces octaèdres. Du point de vue spectroscopique, on peut considérer les octaèdres $(MF_6)^{3-}$ de symétrie O_h comme isolés (Fig. 1).

II.4.2.4. Discussions et perspectives

Les spectres optiques étudiés sont complexes. A ce stade de notre travail et dans ce paragraphe, nous nous efforcerons d'émettre diverses hypothèses quant à l'attribution des bandes à un centre émetteur et nous proposerons des expériences complémentaires afin de confirmer nos premières investigations.

L'émission bleue ou bleu-vert

Elle est observée dans tous les échantillons étudiés (Fig. 11, 12, 13 et Tableau V). C'est une bande large constituée des émissions issues du bas du niveau excité vers les deux niveaux de l'état 2F . On ne peut pas déconvoluer les deux composantes et l'éclatement spin-orbite du niveau fondamental ne peut être résolu. Cet élargissement de la bande d'émission est lié à un fort décalage de Stokes.

Le maximum de la bande d'émission est déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à ceux observés jusqu'ici dans les fluorures (Tableau VI). Les émissions de plus grande longueur d'onde des elpasolites Rb_2NaYF_6 , K_2NaYF_6 et Rb_2NaScF_6 se situent dans l'ultraviolet et le bleu (domaine spectral 350-450 nm). La position de la bande d'émission dépend de l'énergie du niveau 5d inférieur, T_{2g} pour une coordinence octaédrique, et du décalage de Stokes. La position de la bande d'absorption $4f \rightarrow 5d$ de plus basse énergie ne présente que des variations minimales dans les phases de type elpasolite de l'yttrium et de l'indium. Le déplacement de l'émission vers les grandes longueurs d'onde dans les fluoroindates est dû essentiellement au fort décalage de Stokes. Pour une émission $5d \rightarrow 4f$ ce dernier en effet augmente lorsque la taille de l'ion substitué diminue (33). Toutefois les résultats de Aull et Jenssen concernant Rb_2NaScF_6 sont en contradiction avec cette tendance. Le rayon ionique de Sc^{3+} étant plus petit que celui de In^{3+} (Tableau IV),

nous nous attendrions à une émission à faible énergie, ce qui n'est pas le cas: la position de la bande d'émission de $\text{Rb}_2\text{NaScF}_6:\text{Ce}^{3+}$ est proche de celle de la phase correspondante à l'yttrium. Une hypothèse envisageable serait l'occupation préférentielle par le Ce^{3+} du site du Na^+ de rayon ionique très proche au détriment du site du Sc nettement plus petit. On note par ailleurs que le décalage de Stokes augmente avec la taille des ions alcalins présents dans le réseau-hôte, l'augmentation de la polarisabilité entraînant une diminution de la rigidité du réseau.

TABLEAU V

Résultats de la luminescence de Ce^{3+} à 300 K dans les fluoroindates de type elpasolite

Réseaux hôtes	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Décalage de Stokes (cm^{-1})
K_2NaInF_6	260, 285, 300, <u>313</u>	425	8400
	260	340, 385	9050
K_3InF_6	285, 300, <u>315</u>	450	9500
Rb_2KInF_6 (1% de Ce^{3+})	260, 285, 300, <u>315</u>	480	10700
	245	320	9100
	262, <u>270</u>	424	13450
Rb_2KInF_6 (5% de Ce^{3+})	260, 285, 300, <u>315</u>	485	11100
	245, <u>260</u> , 280, 290	345	5500

TABLEAU VI

Résultats de la luminescence de Ce^{3+} dans divers fluorures

Réseaux hôtes	Système cristallin Groupe d'espace	Site ponctuel [coordinnence]	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Décalage de Stokes (cm^{-1})	Réf.
LaF ₃	trigonal $P\bar{3}c1$	C ₂ [11]	194, 206, 219 234, <u>249</u>	288, 300	5430	29
CeF ₃	trigonal $P\bar{3}c1$	C ₂ [11]	198, 207, 219 236, <u>255</u>	285, 300	4100	30
YF ₃	orthorhombique Pnma	C _{1h} ou C _s [9]	196, 204, 218 241, <u>262</u>	298, 316	4600	29
LuF ₃	orthorhombique Pnma	C _{1h} ou C _s [9]	191, 203, 215 236, <u>260</u>	299, 316	5000	29
BaY ₂ F ₈	monoclinique C2/m	C ₂ [9]	187, 194, 208 242, <u>291</u>	320, 345	3100	31
LiYF ₄	quadratique I4 ₁ /a	S ₄ [8]	196, 202, 239 <u>294</u>	310, 325	1750	32
K ₂ NaScF ₆	cubique Fm3m	T _d [12]	202, 215, 240 <u>270</u>	290, 305	2550	17

Une mesure du temps de déclin de la fluorescence bleu-vert a été effectuée à LURE sur un cristal de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1%), la valeur obtenue, 30 ns, est en excellent accord avec celle caractéristique de Ce^{3+} (34).

Le spectre d'excitation se situe dans la même zone spectrale pour les trois phases étudiées. Le maximum de la bande apparaît vers 310 nm et comprend des épaulements à plus faible longueur d'onde. Diverses hypothèses peuvent être formulées ; en coordinence octaédrique O_h idéal nous n'attendons qu'une bande (état fondamental $\rightarrow t_{2g}$, la bande correspondant à la transition du niveau fondamental à e_g étant située à faible longueur d'onde, dans l'UV du vide, inaccessible avec les appareillages optiques utilisés).

Nous pouvons attribuer ces épaulements :

- soit à une distorsion de l'octaèdre avec abaissement de symétrie et éclatement du niveau T_{2g} . Ceci peut être la conséquence de l'effet Jahn-Teller sur le niveau excité de Ce^{3+} (cf. Aull et Jenssen (16, 17)),

- soit à l'existence de différents sites octaédriques proches occupés par le Ce^{3+} (défauts liés à la qualité cristalline).

La bande de faible intensité observée à 260 nm pour $\text{K}_2\text{NaInF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (1%) dans le spectre d'excitation de la fluorescence bleue est vraisemblablement due soit à l'émission directe du cérium dans un autre type de site (émission ultraviolette s'étendant jusque dans le bleu), soit à un transfert vers les niveaux émetteurs bleus (recouvrement du spectre d'émission ultraviolette avec le spectre d'excitation pour l'émission bleue).

Les émissions ultraviolette et bleue

La structure elpasolite (Fig. 1, cf. III.1.) comporte potentiellement deux sites cationiques supplémentaires pour l'introduction d'ions Ce^{3+} :

- le site A' de coordinence octaédrique de symétrie O_h ,

- le site A de coordinence 12 de symétrie T_d . Alors que la substitution $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{In}^{3+}$ s'effectue sans compensation de charge, l'éventuelle substitution de Ce^{3+} aux ions A' et A nécessite soit des lacunes cationiques, soit des atomes de fluor interstitiels, soit des combinaisons de ces deux mécanismes. On peut également envisager la présence d'ions O^{2-} à la place d'ions F^- pour assurer la neutralité électrique du réseau.

Plusieurs arguments sont favorables à de telles substitutions et en particulier dans le site de coordinence 12 :

- dans la plupart des réseaux cristallins, les terres rares trivalentes occupent des sites de grande dimension et de coordinence élevée (cf. fluorures de terres rares $\text{LnF}_3(29)$),

- une publication récente sur l'étude de la perovskite $\text{KMgF}_3:\text{Ce}^{3+}$ par RPE révèle la présence de trois sites différents pour le cérium : substitution sur le site du Mg, du K et sur un troisième site non défini (35). Nous nous proposons donc dans la poursuite de ce travail une étude par RPE à 4,2 K afin de mettre en évidence les divers sites Ce^{3+} ,

- Aull et Jenssen ont signalé une émission ultraviolette (cf. III.4.2.) qu'ils attribuent au Ce^{3+} dans un site de grandes dimensions et de basse symétrie, sans préciser toutefois la localisation de celui-ci,

- Nous avons rassemblé dans le tableau VI un ensemble de résultats se rapportant à la luminescence de Ce^{3+} au sein de matrices fluorées ; elles se caractérisent pour la plupart par un site de coordinence élevée pour Ce^{3+} , donnant lieu à une émission dans l'ultraviolet. En première analyse, nous pouvons donc formuler l'hypothèse que les émissions ultraviolette et bleue (émission secondaire) proviennent des transitions électroniques de Ce^{3+} en site A' ou A de la structure elpasolite :

- l'émission bleue correspondrait au Ce^{3+} en site octaédrique K^+ pour Rb_2KInF_6 ,

- l'émission ultraviolette au Ce^{3+} en coordinence 12, K^+ pour K_2NaInF_6 et Rb^+ pour Rb_2KInF_6 .

Ce dernier site de coordinence 12 apparaît le plus favorable si nous tenons compte des intensités respectives des émissions observées et peut même devenir prépondérant pour un taux de dopage important (cas de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Ce}^{3+}$ (5%)).

Nous pouvons envisager dans cette répartition entre différents sites un rôle des conditions de croissance. Une étude systématique portant sur un grand nombre d'échantillons pourra ultérieurement apporter une réponse à cette question.

D'autre part, la figure 18 révèle que le spectre d'excitation pour l'émission ultraviolette de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}^{3+}$ (5%) comporte au moins quatre bandes, or ceci est

compatible avec un abaissement de symétrie du site du Ce^{3+} . Ce site de moindre symétrie peut provenir des défauts associés pour respecter la neutralité électrique du réseau (lacunes, atomes interstitiels) s'ils sont proches voisins.

L'émission rouge

Nous ferons le point dans un premier temps sur les différents phénomènes observés. Nous avons mis en évidence l'influence du centre émetteur de la luminescence bleu-vert sur celui de la luminescence rouge et réciproquement, montrant la réversibilité du phénomène mis en jeu. Au contraire l'irradiation pour des longueurs d'onde d'excitation de la luminescence ultraviolette ou bleue (cette dernière pour $Rb_2KInF_6:Ce$ (1%)) ne révèle aucune apparition de nouvelle luminescence sinon leurs propres émissions. Par contre lors de l'irradiation à 315 nm, les luminescences ultraviolette et bleue évoluent, l'ultraviolette diminuant, la bleue se renforçant (Fig. 17b).

Nous avons constaté également que le phénomène est localisé dans le matériau, seules les zones du cristal préalablement irradiées à 315 nm présentent successivement la luminescence bleu-vert puis rouge ou inversement.

D'autre part le mécanisme met en jeu la compétition de deux centres comme le montrent les intensités relatives des deux luminescences qui coexistent après 15 h d'irradiation. Nous pouvons rappeler également que l'émission rouge est détruite thermiquement mais nécessite des températures de l'ordre de 673 K, l'état initial étant restauré, alors qu'elle est parfaitement stable à température ambiante.

Diverses hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'extinction progressive de la luminescence bleu-vert du $Ce(III)$ au site de l' $In(III)$ en faveur de la luminescence rouge.

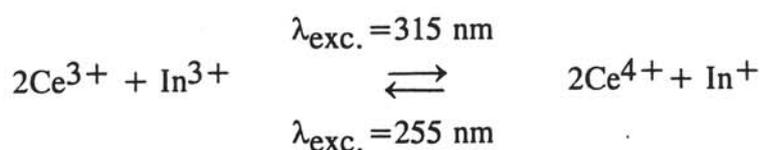
L'hypothèse la plus vraisemblable est un transfert électronique. Ainsi on peut envisager que l'électron de l'état excité 5d du Ce^{3+} est transféré via les ligandes F^- ou directement à un autre ion qui change de degré d'oxydation et passe à l'état excité, émettant à son tour en revenant à l'état fondamental.

La matrice contient le cation In^{3+} et nous avons discuté précédemment de l'instabilité du système $In(III)-Ce(III)$ dans les oxydes (chapitre II). Par contre dans la structure elpasolite ces deux cations sont stabilisés. L'apport d'énergie spécifique correspondant aux photons ($\lambda_{exc.} = 315$ nm) peuple les niveaux 5d du Ce^{3+} . Deux processus sont alors en compétition :

- désexcitation radiative de Ce^{3+} avec une émission de photons correspondant à la fluorescence bleu-vert,

- photoionisation du Ce^{3+} en Ce^{4+} avec transfert de l'électron sur un centre accepteur (lacune, In^{3+} ...).

Compte tenu des possibilités du changement de degré d'oxydation de l'indium, nous privilégions le transfert électronique sur In^{3+} selon l'équation :



Un affaiblissement de l'intensité de l'émission bleu-vert est observé et peut être relié à la diminution de la population en Ce^{3+} .

La réversibilité du phénomène peut être assurée par une photoionisation de In^{+} sous l'action d'une irradiation à 255 nm avec transfert des électrons sur le Ce^{4+} .

Ce mécanisme met en jeu deux électrons et apparaît très complexe. Il peut dépendre de la distribution locale des ions Ce^{3+} dans la maille : soit une distribution aléatoire, qui entraîne une grande distance de parcours de l'électron et donc possibilité de piégeage, soit une distribution en clusters ou agrégats qui nécessitera des distances moins longues.

En première analyse, la création d'ions In^{+} excités émettant dans le rouge n'est pas improbable, en effet la luminescence de In^{+} dans les halogénures alcalins est bien connue (36-39). Ceci semble corroboré par la remarque suivante : seule jusqu'ici la présence simultanée de l'indium et du cérium a permis l'observation d'une telle luminescence. En effet cette luminescence n'a pas été vue pour les elpasolites de l'yttrium ou du scandium.

D'autre part elle ne semble pas liée à la présence de défauts optiquement actifs, car de tels défauts liés à un mécanisme de compensation de charges (lacunes cationiques ou atomes de fluor interstitiels) existent aussi bien pour les elpasolites de l'yttrium (ou du scandium) que pour celles de l'indium.

Une autre hypothèse pourrait être la présence de Ce^{2+} ; en effet la luminescence de Ce^{2+} a été récemment signalée dans $(La, Ce) PO_4:Tb^{3+}$ (40) et $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ (41). Le spectre d'émission situé dans le rouge est constitué de raies correspondant à des transitions

4f-4f. Or la présence de Ce^{2+} est peu vraisemblable dans notre cas ; en effet la fluorescence rouge observée se présente sous forme de large bande et non de raies fines ; de plus le caractère oxydant de In^{3+} est peu compatible avec l'existence de Ce^{2+} .

On peut envisager que le centre émetteur rouge soit une autre espèce que In^+ , mais comme nous l'avons précédemment remarqué, cette luminescence n'a été révélée que pour les elpasolites à l'indium, la présence de ce dernier semble primordial. In^{2+} pourrait être éventuellement le centre émetteur, toutefois son existence n'a pas été prouvée jusqu'ici.

Si notre connaissance du centre émetteur rouge est encore incomplète, le mécanisme de photoionisation du Ce^{3+} , associé à un transfert électronique vers un nouveau site apparaît comme le plus plausible. En effet les phénomènes de photoionisation et de transfert électronique sont bien connus pour des matrices dopées au Ce^{3+} .

Ainsi le processus de photoionisation a été décrit par Stroud en 1961 dans un verre de composition 75% SiO_2 , 25% Na_2O avec 0,06% CeO_2 (42). Il a été décrit également par Blasse et al. (43) comme mécanisme d'extinction lorsque la bande interdite est insuffisamment large; le centre luminescent possède son état fondamental dans la bande interdite entre bande de valence et bande de conduction, l'état excité se situe dans la bande de conduction; l'électron peut être aisément transféré dans cette dernière, l'ion luminescent étant oxydé ; l'électron peut alors se recombiner non radiativement avec un trou et il y a extinction de la luminescence (cas de $La_2O_3:Ce^{3+}$, $La_2O_2S:Ce^{3+}$ (43)). Lorsque le réseau contient un cation à caractère oxydant, un électron du cérium peut également être transféré à ce dernier (cas des couples $Ce(III) + Eu(III)$ (44) et $Ce(III) + VO_4^{3-}$ (45) qui deviennent $Ce(IV) + Eu(II)$ et $Ce(IV) + VO_4^{2-}$, il y a alors également extinction de la luminescence.

Une autre possibilité est la formation d'un exciton entre l'électron de la bande de conduction et un trou de centre luminescent ionisé, qui peut alors se désexciter radiativement.

Nous nous proposons un certain nombre d'expériences complémentaires pour élucider ce problème :

- spectres optiques à basse température sur des échantillons préalablement irradiés pour suivre l'évolution de la luminescence rouge,

- détermination des temps de déclin des diverses émissions observées et en particulier de l'émission rouge,

- RPE sur cristal vierge et sur cristal irradié à basse température afin de dénombrer les différents sites Ce^{3+} ,

- RPE sous irradiation en fonction de la température pour éventuellement mettre en évidence la formation des centres émetteurs rouges (ou la disparition du Ce^{3+}),

- du point de vue croissance cristalline, étude de l'influence des défauts, et des différents traitements thermiques oxydants ou réducteurs, afin de déplacer les stabilités relatives des divers centres émetteurs,

- du point de vue chimique, modifier les compositions et en particulier le taux de substitution en Ce^{3+} .

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE III

- (1) J. GRANNEC
Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Université de Bordeaux (1970).
- (2) J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD
Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Université de Limoges (1978).
- (3) J. GRANNEC, J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD et J. PORTIER
Bull. Soc. Chim. Fr., 11, 3862 (1970).
- (4) J. GRANNEC, J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD, J.P. COSTY,
J.C. COUSSEINS et B. GAUDREAU
Rev. Chim. Min., 9, 569 (1972).
- (5) J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD, J. GRANNEC et B. GAUDREAU
C.R. Acad. Sci. Paris, 278, 171 (1974).
- (6) J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD et B. FRIT
Acta Cryst., B33, 3722 (1977).
- (7) J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD, D. MERCURIO et B. FRIT
J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 947 (1977).
- (8) J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD et B. FRIT
Acta Cryst., B34, 736 (1978).
- (9) H. BODE et E. VOSS
Z. anorg. allg. Chem., 290, 1 (1957).
- (10) C. BROSSET
Z. anorg. allg. Chem., 235, 139 (1937).

- (11) D. BABEL et A. TRESSAUD
Inorganic Solid Fluorides, Ed. P. Hagemuller, Academic Press, p. 77 (1985).
- (12) H. BULOUE et J. NOUET
J. Phys. C, 15, 183, (1982).
- (13) M. HIDAHA, K. INOUE, B.J. GARRARD et B.M. WANKLYN
J. Phys. Soc. Jpn, 50, 4022 (1981).
- (14) R.E. THOMA et R.H. KARRAKER
Inorg. Chem., 5, 1933 (1966).
- (15) P. GRAVEREAU, J.P. CHAMINADE, T. GAUWDANG, J. GRANNEC,
M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Acta Cryst., C48, 769 (1992).
- (16) B.F. AULL et H.P. JENSSEN
Phys. Rev. B, 34, 6640 (1986).
- (17) B.F. AULL et H.P. JENSSEN
Phys. Rev. B, 34, 6647 (1986).
- (18) B. DIBARTOLO
Optical Interaction in Solids, Wiley, New York, (1968).
- (19) A. TRESSAUD, S. KHAIRON, J.P. CHAMINADE et M. COUZI
Phys. Stat. Sol. (a), 98, 417 (1986).
- (20) M. COUZI, S. KHAIRON et A. TRESSAUD
Phys. Stat. Sol. (a), 98, 423 (1986).
- (21) I.N. FLEROV, A. TRESSAUD, K.S. ALEKSANDROV, M. COUZI,
M.V. GOREV, J. GRANNEC, S.V. MEL'NIKOVA, J.P. CHAMINADE,
S.V. MISYUL et V.N. VORONOV
Ferroelectrics, 124, 309 (1991).

- (22) I.N. FLEROV, M.V. GOREV, S.V. MEL'NIKOVA, S.V. MISYUL,
V.N. VORONOV et K.S. ALEKSANDROV
Sov. Phys. Solid State, 34, 1168 (1992).
- (23) I.N. FLEROV, M.V. GOREV, S.V. MEL'NIKOVA, S.V. MISYUL,
V.N. VORONOV, K.S. ALEKSANDROV, A. TRESSAUD, J. GRANNEC,
J.P. CHAMINADE, L. RABARDEL et H. GUENGARD
Sov. Phys. Solid State, 34, 1870 (1992).
- (24) J. GRANNEC et H. GUENGARD
Communication privée.
- (25) J. GRANNEC, J. RAVEZ et H. MOUREU
C.R. Acad. Sc. Paris, 271, 1084 (1970).
- (26) S. MROCZKOWSKI et P. DORAIN
J. Less-Common Metals, 110, 259 (1985)
- (27) R.D. SHANNON
Acta Cryst., A32, 751 (1976).
- (28) J.P. BESSE, M. CAPESTAN et M. GEORGES
C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, 266, 551 (1968).
- (29) M. DOMINE-BERGES, J. LORIERIS et P. CARO
C.R. Acad. Sc. Paris, série II, 301, 915 (1985).
- (30) L.R. ELIAS, W.S. HEAPS et W.M. YEN
Phys. Rev. B, 8, 4989 (1973).
- (31) S.P. CHERNOV, L.I. DEVYATKOVA, O.N. IVANOVA,
A.A. KAMINSKII, V.V. MIKHAILIN, S.N. RUDNEV et T.V. UVAROVA
Phys. Stat. Sol.(a), 88, K169 (1985).
- (32) D.J. EHRLICH, P.F. MOULTON et R.M. OSGOOD
Optics Lett., 4, 184 (1979).

- (33) G. BLASSE et A. BRIL
Philips Tech. Rev., 31, 314 (1970).
- (34) G. BLASSE
Prog. Solid State Chem., 18, 79 (1988).
- (35) I.R. IBRAGIMOV, I.I. FAZLIZHANOV, M.V. FALIN et V.A. ULANOV
Sov. Phys. Solid State, 34, 1745 (1992).
- (36) A. FUKUDA, S. MAKISHIMA, T. MABUCHI et R. ONAKA
J. Phys. Chem. Solids, 28, 1763 (1967).
- (37) A. FUKUDA
Phys. Rev. B, 1, 4161 (1970).
- (38) M. CASALBONI, F. CRISANTI, U.M. GRASSANO, C. MANFRONCELLI,
A. SCACCO et A. TANGA
Phys. Stat. Sol.(b), 93, 755 (1979).
- (39) A. RANFAGNI, D. MUGNAI, M. BACCI, G. VILIANI et M.P. FONTANA
Adv. Phys., 32, 823 (1983).
- (40) S. IBUKI, T. NOGUCHI, T. HATAYAMA et Y. FUKUMOTO
Japan. J. appl. Phys., 30, 2804 (1991).
- (41) S. BURACAS, S. JURENAS, V.P. MARTINOV, V.D. RYZHIKOV et
G. TAMULAITIS
Phys. Stat. Sol.(a), 133, 541 (1992).
- (42) J.S. STROUD
J. Chem. Phys., 35, 844 (1961).
- (43) G. BLASSE, W. SCHIPPER et J.J. HAMELINK
Inorg. Chem. Acta, 189, 77 (1991).
- (44) G. BLASSE
Phys. Stat. Sol.(a), 75, K41 (1983).

- (45) G. BLASSE et N. SABBATINI
Mat. Chem. Phys., 16, 237 (1987).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était la recherche de matériaux luminescents riches en indium et susceptibles de comporter un ion à déclin rapide tel le cérium (III) comme dopant pour la détection des neutrinos solaires.

Dans une première partie, nous avons rappelé quelques données sur le neutrino et plus particulièrement sur les neutrinos solaires. Nous avons fait le point sur les expériences de détection en cours et montré certaines de leurs limites. L'intérêt de matrices à base d'indium a ensuite été soulevé et les diverses voies de recherche discutées.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de composés oxygénés riches en indium. Nous avons été confronté à une première difficulté liée à l'incompatibilité chimique de In(III) et de Ce(III) au sein des oxydes, aussi nous nous sommes intéressé à la luminescence intrinsèque de divers oxydes d'indium. Parmi ceux-ci citons In_2TiO_5 , $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_6\text{WO}_{12}$. Dans chaque cas, nous nous sommes fixé comme objectif l'obtention de monocristaux, la détermination structurale sur cristal ou sur poudre par la méthode Rietveld, la caractérisation des propriétés de luminescence et leur interprétation.

Les conditions de croissance cristalline par la méthode de flux pour In_2TiO_5 , $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, par la méthode de transport en phase vapeur pour $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ ont été précisées.

La structure de In_2TiO_5 qui dérive de celle de In_2VO_5 est constituée de rubans d'octaèdres InO_6 à arêtes communes, chaque ruban est liée à quatre rubans identiques par des sommets communs. Cet enchaînement donne naissance à des tunnels où sont insérées des chaînes O-Ti-O-Ti-O dans la direction de l'axe \bar{b} ; le polyèdre de coordination du Ti est une pyramide à base carrée distordue.

Les structures de $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ peuvent être décrites sur la base de la structure thortveitite $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Le réseau est construit à partir de couches alternées d'octaèdres InO_6 et de groupements isolés M_2O_7 ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$), ces derniers constitués de deux tétraèdres MO_4 échangeant un sommet commun.

La structure de $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ était préalablement connue, elle est de type Y_6UO_{12} , structure fluorine déficitaire en anions.

Dans chaque cas, toutes les caractéristiques optiques ont été précisées : spectres d'émission, d'excitation, de réflexion diffuse, extinction thermique et durée de vie. Tous ces composés présentent une émission de transfert de charge résultant d'une transition électronique d'une orbitale formée essentiellement par les atomes d'oxygène vers des orbitales à caractère essentiellement cationique, In pour les trois premiers, W pour $\text{In}_6\text{WO}_{12}$.

Par comparaison avec des résultats de la littérature et notre propre investigation, nous avons pu mettre en évidence une relation entre propriétés structurales et luminescence. Pour un nombre de voisins In élevé (cas de In_2O_3 , $N=12$), l'excitation est délocalisée avec formation d'une bande d'énergie qui se traduit par un abaissement de l'énergie du niveau émetteur et un faible décalage de Stokes. L'abaissement du nombre de proches voisins In se manifeste par une localisation de l'excitation, la transition a alors une énergie élevée et la forte relaxation du réseau entraîne un grand décalage de Stokes (cas de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ et $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $N=3$).

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la solution solide $\text{In}_x\text{Sc}_{1-x}\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$. Après avoir rappelé les principales caractéristiques de la luminescence du Ce(III), les conditions de préparation des échantillons sous forme de poudre et de monocristaux ont été précisées. La luminescence de Ce^{3+} dans la solution solide est similaire à celle observée pour $\text{ScBO}_3:\text{Ce}^{3+}$, mais l'intensité de l'émission et de l'excitation décroît fortement avec l'accroissement du taux d'indium. La présence de Ce^{4+} , conséquence de la difficulté de stabiliser le Ce^{3+} en présence d' In^{3+} , joue un rôle mais la cause principale est vraisemblablement une photoionisation des ions Ce^{3+} résultant en un transfert des électrons des états 5d excités dans la bande de conduction. La diminution d'intensité quand x augmente peut s'expliquer simplement par l'accroissement du nombre d'ions cérium ayant des voisins indium.

Le troisième chapitre comporte l'étude de quelques fluorindates alcalins. la première partie traite de la détermination de la structure cristalline du tétrafluoroindate de lithium LiInF_4 .

LiInF_4 cristallise dans le groupe d'espace Pbcn du système orthorhombique ($Z=4$). L'affinement mené à partir de 568 réflexions indépendantes conduit aux coefficients de désaccord $R = 0,014$ et $R_w = 0,031$. L'édifice tridimensionnel est formé de feuillettes $(\text{InF}_4)_n^-$ perpendiculaires à l'axe \bar{b} , et reliés entre eux par des ions Li^+ . Les feuillettes $(\text{InF}_4)_n^-$ sont constitués d'octaèdres InF_6 qui échangent chacun 4 sommets avec 4 autres

octaèdres. Les ions Li^+ sont également au centre d'octaèdres LiF_6 , reliés entre eux par des arêtes communes, pour réaliser des chaînes $(\text{LiF}_4)_n^{3n-}$ parallèles à l'axe \bar{c} . Cette structure constitue un nouveau type structural dans la série des composés AMF_4 .

La deuxième partie de ce chapitre traite des fluoroindates alcalins de structure elpasolite. En effet la structure elpasolite nous est apparue comme un réseau hôte potentiellement compatible avec la présence simultanée de In^{3+} et de Ce^{3+} . Une étude a alors été entreprise sur poudre et sur monocristal, pur et dopé pour les phases de formulation K_2NaInF_6 , K_3InF_6 et Rb_2KInF_6 . Seule cette dernière a été étudiée sous forme monocristalline. Un grand nombre de caractérisations optiques a alors été effectué en raison de la complexité des phénomènes de luminescence observés dans ces phases.

Une première émission située dans le bleu pour K_2NaInF_6 et K_3InF_6 et dans le bleu-vert pour Rb_2KInF_6 a été attribuée au Ce^{3+} en substitution dans le site In^{3+} . Conséquence de la valeur élevée du champ créé par un environnement octaédrique qui abaisse le niveau T_{2g} (5d), elle est considérablement déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celle observée pour les fluorures LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Y}, \text{Lu}$), LiYF_4 , BaY_2F_8 ..., située dans l'ultraviolet. Elle est également à plus grande longueur d'onde que l'émission bleue des phases de type elpasolite de l'yttrium en raison d'un plus fort décalage de Stokes.

Deux autres émissions apparaissent pour certains échantillons dans le bleu et l'ultraviolet; à ce stade de notre travail, nous avons fait l'hypothèse qu'elles provenaient du cérium au sein des autres sites cationiques de l'elpasolite, site de coordinence 6 (K dans Rb_2KInF_6) et site de coordinence 12 (Rb dans Rb_2KInF_6). Ces substitutions Ce(III)-alcalin(I) nécessitent des compensations de charge (lacunes cationiques, fluor interstitiel...).

Une luminescence rouge est apparue sous excitation UV après une irradiation à la longueur d'onde d'excitation de l'émission bleu-vert, et réciproquement l'excitation à la longueur d'onde de l'émission rouge recrée les centres émetteurs responsables de la luminescence bleu-vert, montrant la réversibilité du processus. Nous avons interprété ce mécanisme comme une photoionisation de Ce^{3+} avec transfert de l'électron sur un nouveau centre émetteur, celui-ci pouvant à son tour donner lieu de façon réversible à une photoionisation et un transfert d'électron jusqu'à Ce^{3+} . Nous proposons comme centre de la luminescence rouge In(I), en raison du caractère oxydo-réducteur du couple In(III)-Ce(III). L'intérêt d'un tel système nous conduit à formuler un grand nombre d'expériences complémentaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

La motivation de ce travail étant la recherche de matériaux pour la détection des neutrinos solaires, la poursuite de cette étude sera la détermination des propriétés de scintillation des composés que nous avons préparés. Ce travail sera effectué en collaboration avec l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon.

ANNEXE I

CROISSANCE CRISTALLINE

I. CROISSANCE CRISTALLINE

I.1. Description de la méthode de croissance en flux (1)

Cette méthode consiste à dissoudre le matériau à cristalliser dans un flux (solvant) approprié fondant à une température suffisamment basse ; la cristallisation se produit lorsque la solution atteint une sursaturation critique.

Il n'y a pas en fait d'apparition de la phase solide à la température T_L du liquidus (Fig. 1), mais d'un état de type surfusion. Celui-ci occupe une bande située au-dessous de la courbe de liquidus et constitue une zone métastable de sursaturation. Le premier cristal apparaît à une température $T_{crit} = T_L - \Delta T$ (ΔT définit la surfusion).

Plusieurs modes de cristallisation peuvent être utilisés : ils sont schématisés sur la figure.1.

I.1.1. Croissance par refroidissement lent (Fig. 1 A →B)

Le principe de cette méthode fréquemment utilisée est simple et consiste à opérer à partir d'une solution non saturée. La cristallisation est obtenue par un abaissement contrôlé de la température ($T_A \rightarrow T_B$) qui entraîne la sursaturation. La vitesse de refroidissement $d\theta/dt$ est choisie en fonction de la variation de la solubilité ds/dT . En général, $d\theta/dT$ varie entre 1°C/h et 5°C/h. Il est à noter que le fait d'opérer sur des masses importantes de produit conduit à une température plus uniforme compte tenu de l'inertie thermique de l'ensemble.

I.1.2. Croissance par évaporation (Fig. 1 A→D)

La sursaturation peut être provoquée par évaporation du solvant à température constante T_A lorsque celui-ci est suffisamment volatil. Cette technique est plus particulièrement adaptée aux systèmes solvant-soluté présentant un domaine de température de cristallisation étroit.

I.1.3. Croissance par gradient de température (Fig. 1 C→E)

La méthode consiste à maintenir entre le fond du creuset et la partie supérieure du bain, une différence de température sensible. La température T_C de la zone inférieure étant la plus chaude, la solution y sera plus concentrée. Généralement cette concentration est maintenue constante grâce à un excès de soluté. Par convection, cette solution tend à monter dans le creuset. La circulation est accrue si la densité du soluté est plus faible que celle du solvant. La partie froide T_E correspond à une zone de sursaturation et permet la croissance d'un germe préalablement introduit et maintenu dans la partie supérieure du bain.

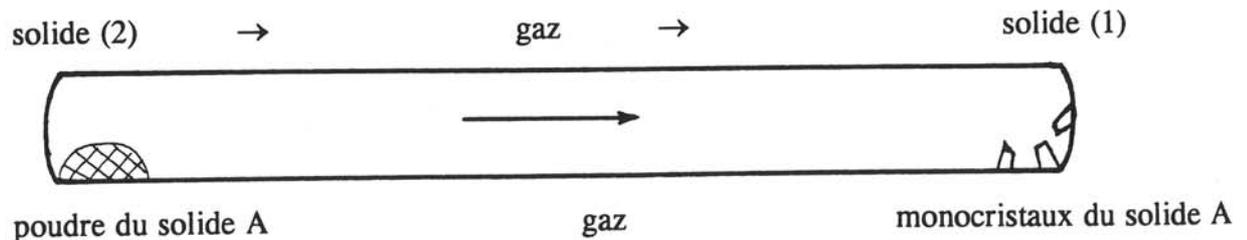
La connaissance du diagramme de phase soluté-solvant est donc primordiale, puisqu'elle guide le choix des proportions entre le composé à cristalliser et le flux, ainsi que de la température de travail.

I.2. Description de la méthode de transport en phase gazeuse par réaction chimique

La croissance cristalline à partir d'une phase gazeuse par transport chimique peut s'appliquer à de très nombreux composés à point de fusion élevé ou susceptibles de se dissocier avant fusion.

Les réactions de transport en phase gazeuse peuvent être conduites de deux manières différentes : en tube ouvert ou en ampoule scellée. Nous nous intéresserons essentiellement ici à cette deuxième méthode.

Un solide A pulvérulent, placé dans la zone (2), est transporté par l'intermédiaire d'une phase gazeuse dans la zone (1) où les conditions thermodynamiques différentes en assurent le dépôt généralement sous forme monocristalline.

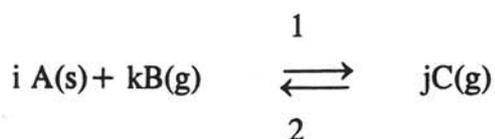


Dans une telle réaction une phase condensée réagit avec une phase gazeuse pour former des composés exclusivement à l'état gazeux. Le solide de départ se dépose sous forme cristalline avec régénération de la phase gazeuse et intervient un nouveau cycle. Le solide doit présenter deux caractéristiques essentielles (2) :

- être la seule phase solide stable dans les domaines de température et de pressions partielles choisis,

- ne pas comporter à ces températures une tension de vapeur notable qui entraînerait un simple transport physique par sublimation.

Pour évaluer l'influence des propriétés thermodynamiques sur le processus du transport chimique en phase vapeur, nous pouvons considérer par exemple la réaction de transport suivante:



Le transport du composé A comprend essentiellement trois étapes :

- attaque chimique du solide A par l'agent de transport B (réaction de transport dans le sens 1),

- transport chimique proprement dit par l'intermédiaire de la phase vapeur obtenue entre la zone d'attaque (la zone chaude si $\Delta H^\circ > 0$) et la zone de croissance. Si $\Delta H^\circ < 0$, le transport s'effectue de la zone froide vers la zone chaude,

- dépôt du solide A à partir de cette phase vapeur (réaction de transport dans le sens 2).

L'étude du processus de transport, effectuée primitivement par Schäfer (3), a été développée et précisée par Mandel (4) et Nitsche (5).

I.3. Description de la méthode de Bridgman

La méthode de croissance cristalline que nous avons utilisée est basée sur les travaux de Bridgman (6,7).

Le composé fondu est contenu dans un creuset. L'ensemble est refroidi progressivement jusqu'à solidification totale par déplacement du creuset relativement à un gradient de température.

La principale caractéristique de cette technique consiste en un contact permanent de l'interface solide-liquide avec la paroi du creuset. Elle entraîne certains avantages (la forme du cristal dépend de la forme du creuset) mais aussi des inconvénients (le contact du cristal avec le creuset crée des contraintes internes dans le cristal, de plus les parois du creuset sont des centres de nucléation).

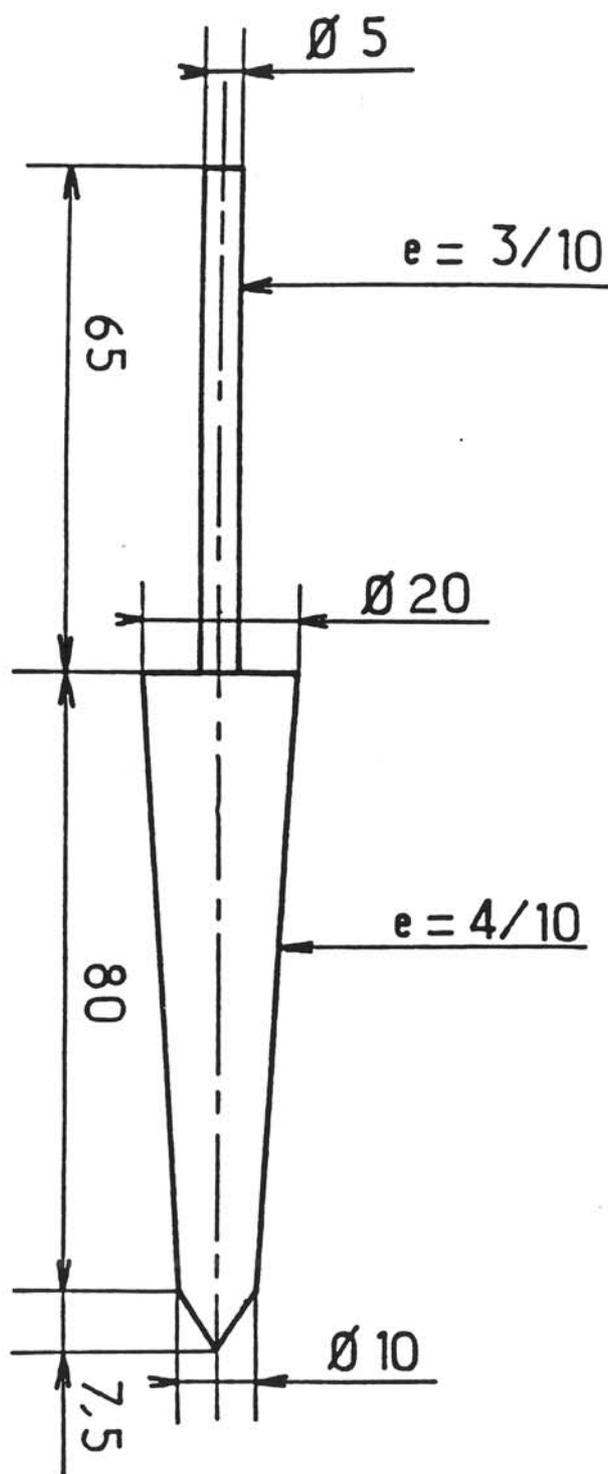
La géométrie et l'état de surface de la paroi interne du creuset jouent donc un rôle particulièrement important : par exemple la pointe du creuset est à déterminer et optimiser pour chaque type de matériau. Cette pointe est le lieu où se créent les premiers centres de nucléation. Par la suite, l'un de ces centres se développe au détriment des autres. Ce dernier engendrera plus tard le monocristal.

Dans le cas des composés fluorés étudiés, la nécessité d'opérer en enceinte étanche et d'utiliser de l'argon sec nous conduit à choisir un creuset de platine à 10% de rhodium. Ses caractéristiques sont données à la figure 2.

I.4. Fours et régulations

Les fours de cristallogénèse utilisés comportent des éléments chauffants de type Kanthal ou en chromite de lanthane. Ils sont couplés à un ensemble de régulation programmation Eurotherm permettant des vitesses de chauffe ou de refroidissement de 0,5 à 20°C/h.

Pour la méthode de Bridgman, un système mû par un moteur électrique permet la translation du creuset de croissance dans le gradient naturel du four. Le creuset, placé dans la zone chaude du four (température de la zone chaude $\approx T_f + 50$ K) pendant plusieurs heures, est ensuite animé d'un mouvement de translation jusqu'à atteindre une zone où l'ensemble du matériau est solidifié et alors un refroidissement lent du four est programmé jusqu'à la température ambiante.



Etat de surface interne: Polie

Figure 2 - Creuset de croissance biconique avec un couvercle soudé en PtRh 10%.

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE I

- (1) D. ELWELL et H.J. SCHEEL
Crystal Growth from high-temperature solution, Academic Press (1975).
- (2) J.C. LAUNAY
Thèse d'Etat de l'Université de Bordeaux I (1977).
- (3) H. SCHÄFER
Chemische Transportreaktionen Verlag Chemie (1962).
- (4) G. MANDEL
J. Phys. Chem. Solids, 23, 587 (1962).
- (5) R. NITSCHKE et Z. RICHMAN
Elektrochimie, 66, 709 (1962).
- (6) P.W. BRIDGMAN
Proc. Amer. Acad. Sci., 60, 306 (1925).
- (7) I.V. STEPANOV et M.A. VASIL'EVA
Growth of Crystals, vol.3, Ed. A.V. Shubnikov et N.N. Sheftal', Consultants Bureau Entreprises, Inc., p. 163 (1962).

ANNEXE II

CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

II . CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

II.1. Analyse radiocristallographique

II.1.1. Etude sur poudres

Toutes les phases obtenues ont été identifiées par analyse radiocristallographique. Les spectres de poudre ont été réalisés soit à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre, soit à l'aide d'une chambre Guinier-Hägg utilisant le même rayonnement cathodique, mais sélectionnant à l'aide d'un monochromateur la seule longueur d'onde $K\alpha_1$.

Pour déterminer avec précision les distances réticulaires, nous avons étalonné les diffractogrammes à l'aide de germanium ou de silicium de haute pureté. Les paramètres cristallins sont ensuite affinés à partir d'une méthode des moindres carrés.

II.1.2. Détermination structurale

II.1.2.1. Etude des échantillons pulvérulents

Les diffractogrammes X sont enregistrés avec la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre à l'aide d'un diffractomètre à poudre automatique Philips PW 1050 utilisant un compteur proportionnel et une baie de mesure PW1710.

Le faisceau diffracté passant à travers une fente de largeur 0,2 mm est intercepté par un monochromateur en graphite. L'acquisition des données de diffraction est effectuée suivant la technique de Bragg-Brentano par pas de $0,02^\circ$ avec un temps de comptage de $11,7 \text{ s.pas}^{-1}$, pour des variations de 2θ de 10 à 120° .

Une fine couche de produit est tassée dans le porte-échantillon; une seconde couche tamisée à $40 \mu\text{m}$ est superposée à la première dans le but de minimiser les effets d'orientations préférentielles. Les spectres sont enregistrés à température ambiante.

II.1.2.2. Affinements de structures

II.1.2.2.1. Etude sur poudre

Les structures cristallines sont affinées par la méthode Rietveld (1) à l'aide du programme DBW3-2S-8711. Nous avons choisi la fonction pseudo-Voigt, combinaison linéaire de "Gaussienne" et de "Lorentzienne", pour représenter le profil de raie.

La largeur de raie à mi-hauteur (H) varie en fonction de θ suivant le polynôme:

$$(H_k)^2 = U.tg^2\theta_k + V.Tg\theta_k + W \quad (2)$$

U, V et W sont des paramètres affinés.

L'intensité du fond continu est corrigée par interpolation linéaire entre des valeurs mesurées correspondant à des positions pour lesquelles les contributions de Bragg sont pratiquement nulles.

Le spectre théorique calculé ainsi avec l'hypothèse structurale de départ est comparé point par point au spectre observé. Il en résulte alors une fonction différence qui sera minimisée par la méthode des moindres carrés.

Les facteurs de désaccord utilisés sont ceux communément employés dans les affinements par la méthode de Rietveld :

$$R_I = \frac{\sum_i |I_i(\text{obs}) - I_i(\text{cal})|}{\sum_i I_i(\text{obs})} \quad \text{pour les intensités intégrées,}$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})|}{\sum_i y_i(\text{obs})} \quad \text{pour les profils,}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{cal})|^2}{\sum_i w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right]^{1/2} \quad \text{pour les profils pondérés.}$$

II.1.2.2.2. Etude sur monocristal

Les paramètres de maille et le groupe d'espace sont déduits des études sur films (cristal tournant, Buerger, Weissenberg). L'enregistrement des intensités a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Les corrections d'absorption et de Lorentz polarisation sont appliquées aux réflexions non nulles. L'affinement de la structure est effectué grâce au programme SHELX (3). Le schéma de pondération $w = 1/\sigma^2(F_O)$ a été adopté.

Les facteurs de diffusion et les termes de dispersion anormale sont tirés des Tables Internationales (4).

Les facteurs de désaccord utilisés dans ce cas sont :

$$R = \Sigma(|F_O| - F_C) / \Sigma F_O$$

$$R_w = [\Sigma w|F_O| - |F_C|^2 / \Sigma w F_O]^{1/2}$$

II.2. Analyse chimique par microsonde électronique

La microsonde électronique permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments chimiques d'un solide présents dans un microvolume (de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$) à la surface.

Le principe de l'analyse repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons, focalisé sur la zone à analyser, et les atomes du solide. Le spectre de raies X émis par la cible (dû aux transitions entre niveaux énergétiques discrets) est caractéristique des éléments présents par les longueurs d'onde et les intensités des raies qui le composent. L'intensité d'une raie émise par un élément étant proportionnelle à son titre massique, des mesures quantitatives sont obtenues par comparaison avec des échantillons témoins de compositions connues dans les mêmes conditions d'analyse. Les échantillons témoins peuvent être simples (éléments purs) ou composés. Pour éviter toute aberration, les échantillons doivent présenter un excellent état de surface.

II.3. Etude spectroscopique

II.3.1. Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 2415 (Varian). Pour les échantillons pulvérulents, la technique de la réflexion diffuse a été utilisée (Fig. 3). Le rayonnement diffusé est intégré à l'intérieur d'une sphère recouverte d'une couche de polymère PTFE (Polytétrafluoroéthylène). Un filtre de bande passante appropriée est disposé entre la sphère et l'échantillon afin d'éliminer l'influence du

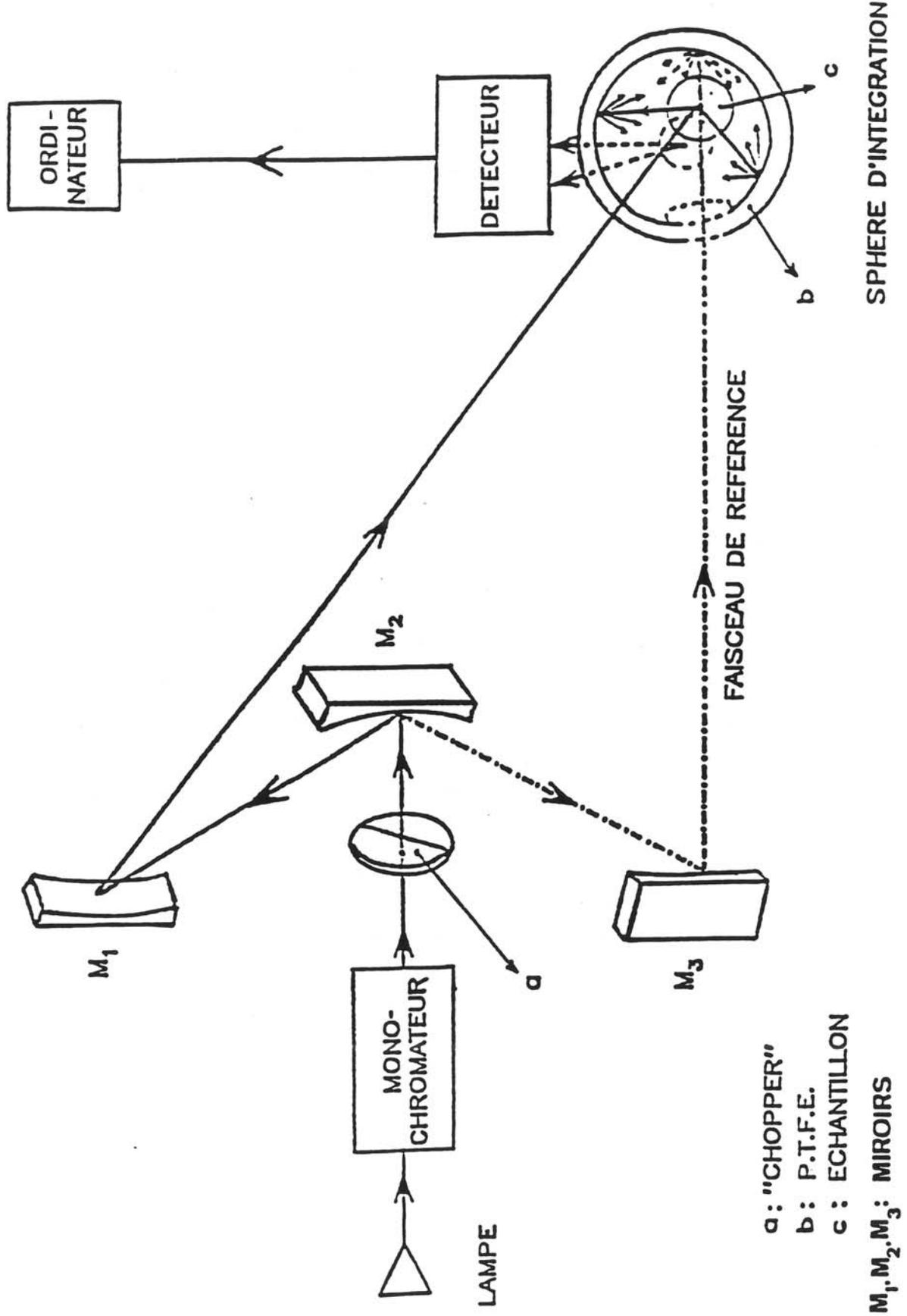


Figure 3 - Schéma du dispositif expérimental pour des spectres de réflexion diffuse.

rayonnement de fluorescence. Les spectres ont été corrigés par comparaison avec ceux de la magnésie calcinée (Merck) réalisés dans les mêmes conditions, et dont les coefficients de réflexion en fonction de la longueur d'onde sont connus.

II.3.2. Spectroscopie de fluorescence

L'étude de la luminescence a été réalisée à l'aide d'un spectrofluorimètre Jobin-Yvon (Fig. 4).

La source lumineuse est une lampe à arc dans une atmosphère de xénon à haute pression, dont la puissance est de 150 W. Cette lampe émet dans un large domaine de longueur d'onde qui s'étend de 200 à 1000 nm. Son intensité décroît nettement en-dessous de 400 nm. Le monochromateur d'excitation est constitué d'un prisme en quartz.

Le monochromateur d'analyse (HRS2) permet de disperser les radiations émises par l'échantillon. Il est équipé d'un réseau comportant 1220 traits par millimètre. Deux réseaux ont été utilisés : l'un blazé à 250 nm (2M29) et l'autre à 630 nm (20M29) dont les domaines spectraux s'étendent respectivement de 180 à 550 nm et de 450 à 800 nm. Le montage est de type Czerny-Turner, il comporte deux fentes rectilignes, réglables en largeur et en hauteur et deux miroirs concaves de distance focale $f = 600$ nm. Le flux lumineux qui sort du monochromateur d'analyse est détecté par un photomultiplicateur Hamamatsu de type R928.

Ce spectrofluorimètre permet soit d'effectuer l'étude spectrale de la lumière émise par un échantillon soumis à une radiation de longueur d'onde fixe (spectre dit d'émission ou de fluorescence) soit de mesurer l'intensité de la lumière émise par un échantillon excité par des radiations de longueur d'onde variable (spectre d'excitation).

Les spectres d'émission ont été corrigés de la variation de transmission du monochromateur et de réponse du détecteur en fonction de la longueur d'onde. Pour la correction des spectres d'excitation en fonction du flux de la lampe, le salicylate de sodium a été pris comme référence au-dessous de 340 nm et la rhodamine β au-dessus.

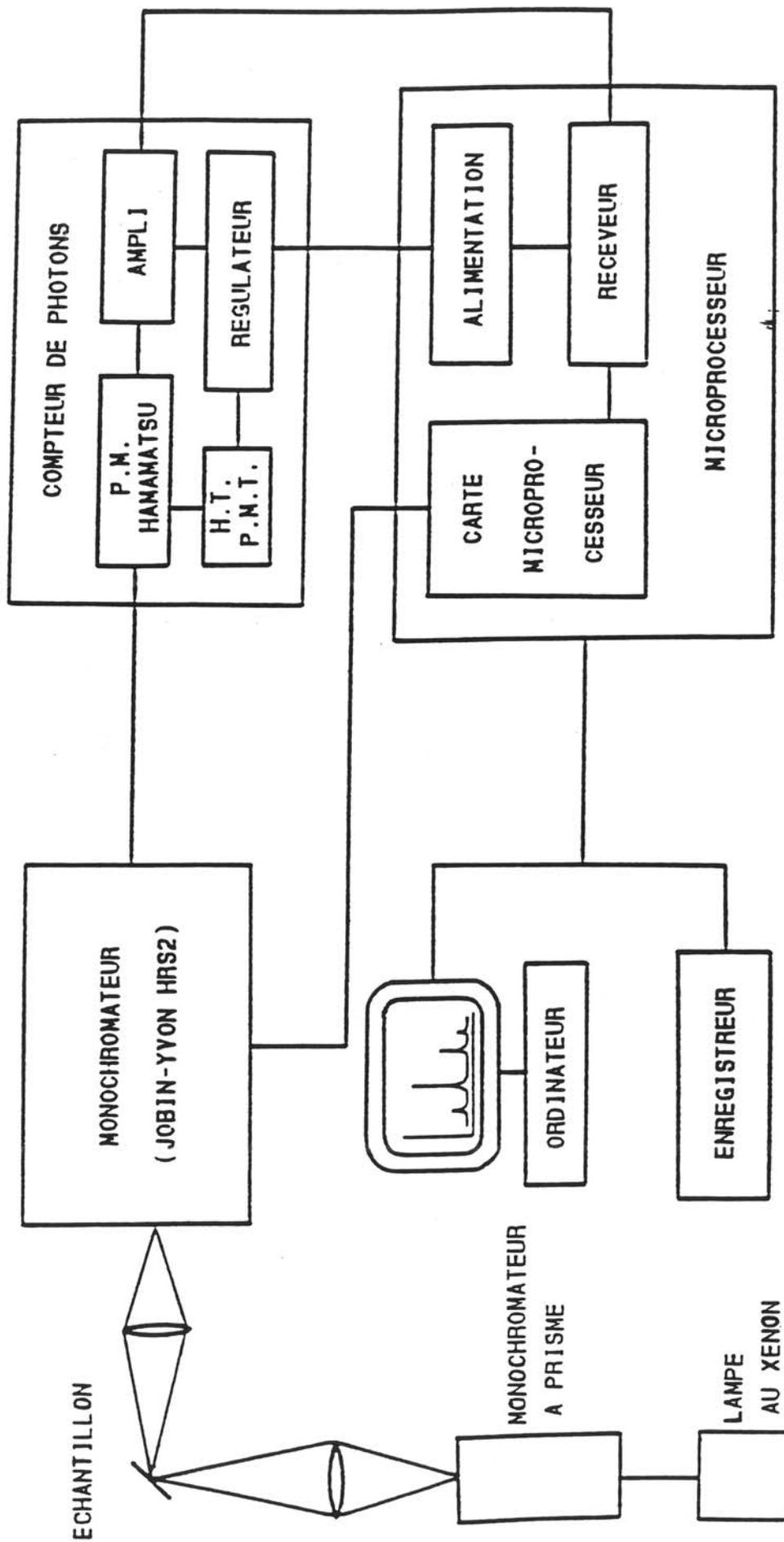


Figure 4 - Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la luminescence.

II.3.3. Mesure des temps de déclin de fluorescence

L'excitation des matériaux étudiés est réalisée par l'utilisation d'un rayonnement ultraviolet produit par le doublage de fréquence (ou le mélange de fréquence pour des longueurs d'onde courtes < 280 nm) d'un faisceau issu d'un laser à colorant purifié par un laser YAG:Nd³⁺ de forte puissance instantanée. L'impulsion ainsi produite a une largeur temporelle d'environ 15 ns pour une finesse de raie d'environ 0,1 cm⁻¹. Les énergies par impulsion utilisées pour nos expériences sont de l'ordre de quelques dizaines de microjoules. Le rayonnement est focalisé sur l'échantillon placé dans une enceinte cryogénique dont la température est contrôlée depuis 2 K jusqu'à l'ambiante. La fluorescence est analysée à 90°. Pour des longueurs d'onde d'excitation et d'émission choisies, le signal de fluorescence est échantillonné temporellement par différentes techniques suivant la gamme de temps de décroissance. Pour des constantes de temps supérieures à la microseconde, le signal du photodétecteur est discriminé puis envoyé dans un analyseur multicanaux dont la largeur par canal peut varier de 40 ns jusqu'à la seconde. Cette technique de comptage de photons est très sensible mais elle est limitée par la résolution du compteur à 100 MHz soit une résolution de paires d'impulsions de 10 ns. Pour des mesures de temps de déclin inférieures à la microseconde, cette technique est vite limitée par la saturation de l'électronique ; nous lui préférons une analyse analogique du signal du photodétecteur qui consiste à digitaliser cette information à l'aide d'un oscilloscope numérique large bande 175 MHz. La trace obtenue est ainsi moyennée par la récurrence (10 Hz) du signal à mesurer. Cette dernière technique est bien utilisée pour la mesure des temps de déclin de l'ion Ce³⁺ par exemple.

L'ensemble des données est ensuite transféré sur ordinateur pour être traité ultérieurement par les différents modèles dont nous disposons.

Les mesures des temps de déclin ont été effectuées au laboratoire de Physico- Chimie des Matériaux Luminescents à Lyon.

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE II

- (1) H.M. RIETVELD
J.Appl. Cryst., 2, 65 (1969).
- (2) G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI et F.P. RICCI
Nucl. Instrum. Methods, 3, 223 (1958).
- (3) G.M. SHELDRICK
SHELX-76 : Program for Crystal Structure Determination, Cambridge(1976).
SHELXS-86 : Program for Crystal Structure Solution, Gottingen (1986).
- (4) International Tables for X-ray Crystallography. Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).

LEGENDES DES FIGURES

	Pages
CHAPITRE I :	
Figure 1 : Flux de neutrinos solaires prédit par le modèle standard du soleil (en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MeV}^{-1}$) (d'après réf. 1).	9
Figure 2 : Spectres en énergie des différents neutrinos solaires et de la désintégration β de ^{115}In (d'après réf. 12).	12
CHAPITRE II :	
Figure 1 : Cristaux bruts de croissance, expérience 4 (1 carreau = 1 mm).	24
Figure 2 : Cristaux bruts de croissance, expérience 14 (1 carreau = 1 mm).	24
Figure 3 : Données cristallographiques des différentes structures type A, B, G de $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (d'après réf. 28).	39
Figure 4 : Blocs de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, expérience 3 (1 carreau = 1 mm).	44
Figure 5 : Plaquettes et aiguilles de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, expériences 5 (1 carreau = 1 mm).	44
Figure 6 : Plaquettes de $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ obtenues en flux de $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, expériences 5 (1 carreau = 1 mm).	45
Figure 7 : Diagramme de configuration. Modèle de Mott (dans le cas des transitions de transfert de charge des éléments de transition, l'émission n'est pas issue du niveau qui permet l'absorption ($S=0$) mais d'un niveau situé légèrement au-dessous ($S=1$)).	78

CHAPITRE III :

Figure 1 :	Structure de type elpasolite $A_2A'InF_6$.	100
Figure 2 :	Lamelle monocristalline orientée selon [100] de $K_2NaInF_6:Ce^{3+}(1\%)$.	113
Figure 3 :	Diffractogramme d'un cristal de $K_2NaInF_6:Ce^{3+}(1\%)$ avec une orientation préférentielle selon [100].	114
Figure 4 (a) et (b):	Image des électrons rétrodiffusés obtenue au MEB sur un bloc orienté de $K_2NaInF_6:Ce^{3+}(1\%)$.	116
Figure 5 (a) et (b) :	Image des électrons rétrodiffusés obtenue au MEB sur un bloc orienté de $K_2NaInF_6:Ce^{3+}(1\%)$ (excès de NaF dans le mélange de départ).	117
Figure 6 :	Evolution du paramètre cristallin a de la solution solide $Rb_2KIn_{1-x}Ce_xF_6$ ($x \leq 0,2$) en fonction de x à 300 K.	120
Figure 7 :	Diffractogramme des cristaux broyés de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}(5\%)$.	121
Figure 8 :	Bloc brut de démoulage de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}(1\%)$ montrant des cracks et des zones monocristallines.	122
Figure 9 :	Lamelle monocristalline orientée selon [100] de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}(1\%)$.	123
Figure 10 :	Diffractogramme d'un cristal de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}(1\%)$ avec une orientation préférentielle selon [100].	124
Figure 11 :	Spectres d'excitation (a,c) et d'émission (b,d) pour la luminescence bleue (—) et pour la luminescence ultraviolette (----) de $K_2NaInF_6:Ce^{3+}(1\%)$ à 4,2 K (intensités comparable).	126
Figure 12 :	Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) de $K_3InF_6:Ce^{3+}(1\%)$ à 300 K (—) et à 4,2 K (-----).	127

- Figure 13 : Spectres d'excitation (a) ($\lambda_{em.} = 475$ nm) et d'émission (b) ($\lambda_{exc.} = 315$ nm) pour la luminescence bleu-vert de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (1%) à 300 K. 129
- Figure 14 : Spectres d'excitation (a) ($\lambda_{em.} = 325$ nm) et d'émission (b) ($\lambda_{exc.} = 248$ nm) pour la luminescence ultraviolette de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (1%) à 300 K. 130
- Figure 15 : Spectres d'excitation (a) ($\lambda_{em.} = 420$ nm) et d'émission (b) ($\lambda_{exc.} = 270$ nm) pour la luminescence bleue de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (1%) à 300 K. 131
- Figure 16a: Spectres, à 300 K, d'excitation (a) ($\lambda_{em.} = 615$ nm) et d'émission (b) ($\lambda_{exc.} = 255$ nm) pour la luminescence rouge du cristal de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (1%) irradié à 315 nm. 132
- Figure 16b: Spectres d'émission à 300 K pour les luminescences bleue et rouge en fonction de la longueur d'onde d'excitation du cristal de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (1%) irradié au préalable à 315 nm. 133
- Figure 17a: Spectres d'émission à 300 K des luminescences ultraviolette (a) ($\lambda_{exc.} = 245$ nm), bleue (b) ($\lambda_{exc.} = 272$ nm) et bleu-vert (c) ($\lambda_{exc.} = 315$ nm) réalisés sur un cristal de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (1%) non irradié (intensités comparables, corrigées de la réponse spectrale du photomultiplicateur et du flux de la lampe). 135
- Figure 17b : Spectres d'émission à 300 K des luminescences ultraviolette (a) ($\lambda_{exc.} = 245$ nm), bleue (b) ($\lambda_{exc.} = 272$ nm), bleu-vert (c) ($\lambda_{exc.} = 315$ nm) et rouge (d) ($\lambda_{exc.} = 255$ nm) réalisés sur un cristal de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (1%) précédemment irradié à 315 nm pendant 15 h (intensités comparables et corrigées, même échelle que pour la Figure 17a, l'intensité de la luminescence rouge est divisée par quatre sur la Figure 17b). 136
- Figure 18 : Spectres, à 300 K, d'excitation (a) ($\lambda_{exc.} = 345$ nm) et d'émission (b) ($\lambda_{exc.} = 260$ nm) pour la luminescence ultraviolette de $Rb_2KInF_6:Ce^{3+}$ (5%) 137

LEGENDES DES TABLEAUX

	Pages
CHAPITRE I :	
Tableau I : Classification des particules suivant leur spin et leurs interactions (d'après réf. 1).	7
CHAPITRE II :	
Tableau I : Composés oxygénés de l'indium étudiés.	19
Tableau II : Travaux en croissance cristalline sur la phase In_2TiO_5 .	21
Tableau III : Croissance cristalline par la méthode de flux de $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.	42
Tableau IV : Croissance cristalline par la méthode de flux de $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.	43
Tableau V : Croissance cristalline par la méthode de flux de $\text{In}_6\text{WO}_{12}$.	65
Tableau VI : Nombre de proches voisins In (N), longueur d'onde au maximum de la bande d'excitation ($\lambda_{\text{exc.}}(\text{max})$), décalage de Stokes (Δ Stokes) température d'excitation thermique (T_Q) pour quelques oxydes riches en indium.	80
Tableau VII : Nombre de proches voisins Ga (N), longueur d'onde au maximum de la bande d'excitation ($\lambda_{\text{exc.}}(\text{max})$) et décalage de Stokes (Δ Stokes) pour deux oxydes de gallium.	80

CHAPITRE III :

Tableau I : Résultats de l'étude des transitions de phases de composés Rb_2KInF_6 (d'après réf. 22).	119
Tableau II : Luminescence de Ce^{3+} dans les fluorures de type elpasolite.	138
Tableau III : Paramètres cristallins de divers fluorures de type elpasolite à 300 K.	140
Tableau IV : Rayons ioniques de différents cations de phase elpasolite envisagés (basée sur le rayon ionique de l'ion F^- (1,33 Å))(27).	140
Tableau V : Résultats de la luminescence de Ce^{3+} à 300 K dans les fluorindates de type elpasolite.	142
Tableau VI : Résultats de la luminescence de Ce^{3+} dans divers fluorures.	143

Vu et Approuvé,
Talence, le
Le Président de l'Université
de Bordeaux I

