



**HAL**  
open science

# Détermination de faibles quantités de terres rares dans une matrice inorganique par une méthode de RMN

Sébastien Maron

► **To cite this version:**

Sébastien Maron. Détermination de faibles quantités de terres rares dans une matrice inorganique par une méthode de RMN. Matériaux. École polytechnique, 2015. Français. NNT: . tel-01180438

**HAL Id: tel-01180438**

**<https://theses.hal.science/tel-01180438>**

Submitted on 27 Jul 2015

**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.



Thèse présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**

*Spécialité* : Science des Matériaux

par

**Sébastien MARON**

**Détermination de faibles quantités de terres rares dans  
une matrice inorganique par une méthode de RMN**

soutenue le

jeudi 09 juillet 2015

au

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée*

UMR7643 – École polytechnique/CNRS

devant le jury composé de :

PHILIPPE BARBOUX	IRCP, ENSCP/CNRS	Président
CHRISTIAN BONHOMME	CMCP, UPMC/Collège de France/CNRS	Rapporteur
PHILIPPE GOLDNER	IRCP, ENSCP/CNRS	Rapporteur
THIERRY GACOIN	PMC, École polytechnique/CNRS	Examineur
NADÈGE OLLIER	LSI, CEA/École polytechnique/CNRS	Examinatrice
MATHIS PLAPP	PMC, École polytechnique/CNRS	Directeur de thèse
GÉRALDINE DANTELLE	Institut Néel, CNRS	Co-Encadrante
FRANÇOIS DEVREUX	PMC, École polytechnique/CNRS	Co-Encadrant



# Remerciements

Voici le moment où l'effet des carottes doit se faire sentir...

Je tiens tout d'abord à remercier la bienveillance du jury, à savoir Christian Bonhomme et Philippe Goldner, rapporteurs scrupuleux, et Philippe Barboux et Nadège Ollier, examinateurs curieux.

On dit souvent qu'une thèse est un travail d'équipe. Ici, c'est encore plus vrai après ces 10 années passées à PMC. Un grand merci au laboratoire dans son ensemble qui, à travers son directeur de l'époque, François Ozanam, m'a permis de débiter à l'automne 2011 ce travail en me laissant le temps pour l'achever sans m'achever. Les aléas de la vie ont fait que j'ai eu un encadrement varié, mais où les premiers ne sont jamais vraiment partis et ont toujours su être présents, jusqu'au bout. Merci donc, dans l'ordre d'apparition, à François Devreux, l'homme qui détecte les anacoluthes plus vite que mon ombre, et sans qui ce travail ne serait pas grand-chose. C'est lui le premier à qui j'ai proposé cet emploi de bénédictin sans bénédictine, et qui l'a accepté ; merci à Géraldine Dantelle, la supportrice fidèle aux connaissances infinies, à qui j'ai fini par piquer la salle de manip après qu'elle m'ait appris quelques-uns de ses secrets de synthèse ; merci à Mathis Plapp qui à cause du CNRS et de moi, a découvert la RMN : bien que ce ne soit pas ton domaine, tu as su montrer un réel intérêt pour mon travail, ce qui est très appréciable ; et merci à Thierry Gacoin, aide précieuse de tous les instants, aux idées lumineuses. Merci aussi à Alain pour les quelques tentatives de mesures de  $T_1$  en phase liquide et cette envie de me voir faire des schémas, envie concrétisée finalement pendant la soutenance. Merci enfin, surtout, au groupe de Chimie du Solide dans son ensemble, à ses membres actuels et passés (et sûrement futurs). Ce groupe, où il fait bon vivre, a su m'accueillir, m'offrir une paillasse, me former aux techniques de synthèse et de caractérisations, prendre soin de moi : c'est très gentil. Ce groupe ne serait rien sans ses apparentés Hervé et Damien.

Parmi ceux avec qui j'ai également travaillé. Merci donc à Nadège Ollier et à sa thésarde Vera Pukhkaya (du LSI) pour leurs connaissances sur les verres ; à François Beuneu et Bruno Loizot du LSI, Jürgen von Bardeleben de l'INSP pour leurs connaissances sur la RPE. Ce fut un plaisir de travailler avec vous cinq !

Les doctorants ont bien voulu faire de moi un de leurs membres, le plus vieux il faut bien le dire. Merci à eux, ceux qui sont passés et à la première qui m'a accueilli au laboratoire (et avec qui j'ai fait mes armes !).

Merci aussi à mes voisins de bureau. Ce sont eux qui ont le plus souffert de mon mauvais régime. Je ne citerai que ceux du présent : Georges, Anne L., Fernanda et ma fidèle Mélanie !

Un laboratoire ne serait rien sans ses ~~bombons~~ ITA : que tous ceux que j'ai connus (les Alain, André, Anne, Anne-Marie (3 !), Annie, Bernard, Blandine, Denis, Didier, Dominique, Élodie, Éric, Ève, Florence, Frédéric (2, non 1), Gilles, Julien, Khalid, Lucio, Mélanie (2), Rabei, Thomas, Patrice) soient ici applaudis !

Merci enfin à ceux qui m'ont envoyé un petit mot d'encouragement pendant ces près de quatre années, à ceux qui sont venus, à ceux qui m'ont choyé ou chéri : mes encadrants, mes proches, mes ami(e)s, ma famille, Anne.

**ET MERCI À TOI, AMI LECTEUR !**



*au gluon du trou,  
pote du boson (et de l'électron),  
lui-même ami d'Émile.*



<b>Liste des symboles et abréviations .....</b>	<b>11</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>13</b>
<b>Contexte, Techniques Expérimentales et Matériau Modèle.....</b>	<b>19</b>
<b>1 État de l'art sur les matériaux dopés.....</b>	<b>21</b>
<b>2 Comment déterminer les taux de dopage et l'homogénéité des dopants ? .....</b>	<b>24</b>
2.1 Détermination des paramètres de maille à partir de la DRX.....	25
2.2 Analyse élémentaire par ICP-MS .....	26
2.3 Analyse élémentaire par EDX ou WDX .....	27
2.4 Analyse élémentaire par XPS .....	28
2.5 Détermination de l'homogénéité d'un échantillon par microscopie .....	30
2.6 Détermination de l'homogénéité d'un échantillon par mesure du temps de vie de fluorescence ...	31
2.7 Emploi de la RPE pour déterminer l'homogénéité d'un échantillon.....	31
<b>3 Problématique de la thèse.....</b>	<b>33</b>
<b>4 La RMN : principes, interactions et matériel.....</b>	<b>34</b>
4.1 Quelques rappels .....	34
4.2 Les différentes interactions .....	36
4.2.1 Interaction Zeeman.....	37
4.2.2 Déplacement chimique .....	38
4.2.3 Interaction dipolaire nucléaire.....	39
4.2.4 Interactions quadripolaire et scalaire .....	39
4.3 Relaxation .....	40
4.3.1 Relaxation directe .....	40
4.3.2 Relaxation <i>via</i> la diffusion de spin.....	41
4.4 Mesures.....	43
4.4.1 Acquisition <i>one-pulse</i> .....	43
4.4.2 Détermination du temps de relaxation spin-réseau .....	43
4.5 Matériel.....	45
4.6 Emploi de la RMN dans des études connexes .....	45

<b>5</b>	<b><i>Nos échantillons</i></b> .....	<b>47</b>
5.1	<b>Synthèse</b> .....	<b>49</b>
5.2	<b>Caractérisations structurales</b> .....	<b>51</b>
5.2.1	ATD/ATG .....	51
5.2.2	Microscopies .....	52
5.2.3	Diffraction des Rayons-X.....	53
5.2.4	Analyse élémentaire .....	56
<b>6</b>	<b><i>Conclusion</i></b> .....	<b>57</b>
	<b><i>Application à un Composé Modèle</i></b> .....	<b>59</b>
<b>1</b>	<b><i>Caractérisation du LaPO<sub>4</sub> par spectroscopie RMN</i></b> .....	<b>61</b>
<b>2</b>	<b><i>Relaxation RMN</i></b> .....	<b>65</b>
2.1	<b>Principe de la mesure</b> .....	<b>66</b>
2.2	<b>Mesures en rotation</b> .....	<b>66</b>
2.2.1	Échantillon non dopé .....	66
2.2.2	Échantillons dopés au néodyme .....	68
2.2.3	Comparaison avec la mesure du taux de dopage par DRX .....	71
2.3	<b>Mesures en statique</b> .....	<b>72</b>
2.3.1	Dopage au néodyme .....	72
2.3.2	Dopage au gadolinium .....	73
<b>3</b>	<b><i>Application de l'outil pour étudier l'homogénéité du dopage</i></b> .....	<b>74</b>
3.1	Échantillons non dopés .....	74
3.2	Échantillons dopés .....	75
<b>4</b>	<b><i>Approche théorique de la valeur de T<sub>1</sub></i></b> .....	<b>78</b>
4.1	<b>Mesures de Résonance Paramagnétique Électronique</b> .....	<b>78</b>
4.1.1	Échantillons dopés au gadolinium .....	80
4.1.2	Échantillons dopés au néodyme .....	86
4.2	<b>Comparaison entre les mesures de relaxation nucléaire et électronique</b> .....	<b>90</b>
<b>5</b>	<b><i>Échantillons codopés au gadolinium et au néodyme</i></b> .....	<b>93</b>
<b>6</b>	<b><i>Conclusion</i></b> .....	<b>96</b>

<b>Application à d'autres Matériaux.....</b>	<b>97</b>
<b>1 Composés cristallins .....</b>	<b>99</b>
<b>1.1 Phosphate d'yttrium YPO<sub>4</sub>.....</b>	<b>99</b>
1.1.1 Synthèse.....	99
1.1.2 Caractérisation .....	101
1.1.3 Relaxation .....	102
<b>1.2 Phosphate de scandium et d'yttrium Y<sub>0,8</sub>Sc<sub>0,2</sub>PO<sub>4</sub>.....</b>	<b>105</b>
1.2.1 Synthèse.....	105
1.2.2 Caractérisation .....	105
1.2.3 Relaxation .....	107
<b>2 Composé amorphe .....</b>	<b>108</b>
2.1 Synthèse et caractérisation des verres .....	109
2.2 Caractérisation par RMN .....	111
2.3 Caractérisation par absorption UV-visible .....	112
2.4 Relaxation RMN .....	115
<b>3 Comparaison entre les composés cristallins et amorphe.....</b>	<b>116</b>
<b>4 Conclusion.....</b>	<b>119</b>
<b>Conclusion &amp; Perspectives.....</b>	<b>121</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>127</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>131</b>
<b>1 Fullprof .....</b>	<b>133</b>
<b>2 RPE .....</b>	<b>135</b>
2.1 Le facteur <i>g</i> .....	136
2.2 La structure hyperfine .....	136
2.3 Enregistrement des spectres.....	137
2.4 Simulation .....	138
2.5 Relaxation .....	139



## Liste des symboles et abréviations

$A$ : constante hyperfine	ppm : partie par million
AM : amorphe	$r, R$ : distance
ATD/ATG : analyses thermo-différentielle et gravimétrique	RMN : résonance magnétique nucléaire
$b_1$ : limite d'efficacité de la relaxation directe	RPE : résonance paramagnétique électronique
$b_2$ : barrière de diffusion	$S$ : moment cinétique de spin
$B_0$ : champ magnétique permanent	$T$ : température
$B_1$ : champ magnétique radiofréquence (RMN) ou hyperfréquence (RPE)	$T_1$ : temps de relaxation nucléaire longitudinal
$D$ : terme axial du zero-field splitting	$T_2$ : temps de relaxation nucléaire axial
$D$ : dimension fractale	TPP : tripolyphosphate de sodium
ddl: diffusion dynamique de la lumière	TR : terre rare
DRX : diffraction des rayons-X	$V$ : volume
<i>fid</i> : free induction decay	<i>WDS/WDX</i> : wavelength dispersive X-ray spectroscopy
<i>EDS/EDX</i> : Energy Dispersive Spectrometry	$x, y$ : taux de dopage
<i>EPMA</i> : Electron Probe Micro-Analyzis	<i>XPS</i> : X-ray photoelectron spectrometry
exo : exothermique	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ : paramètres cristallographiques de la maille élémentaire
<i>FWHM</i> : Full-Width at High Maximum	$\beta$ : coefficient d'étirement
$\tilde{g}$ : tenseur des facteurs-g	$\delta$ : déplacement chimique
$g^z, g^+$ : transformées de Fourier des fonctions de corrélations normalisées	$\gamma$ : rapport gyromagnétique
$h$ : constante de Planck	$\kappa$ : facteur de forme, coefficient directeur
<i>ICP</i> : Inductively Coupled Plasma	$\lambda$ : longueur d'onde
IRM : Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire	$\mu$ : moment magnétique
<i>JCPDS</i> : Joint Committee on Powder Diffraction Standards	$\mu_0$ : perméabilité du vide
$L$ : moment cinétique orbital	$\theta$ : angle incident de diffraction des rayons-X
$L_c$ : longueur de cohérence	$\rho_1, \rho_2$ : taux de relaxation électronique longitudinal et axial
$Ln$ : lanthanide	$\tau$ : temps d'évolution de la séquence de saturation
$M, M_0$ : aimantation, aimantation maximale	$\tau_1, \tau_2$ : temps de relaxation électronique longitudinal et axial
MEB : microscopie électronique à balayage	$\omega_D$ : constante de couplage dipolaire
$n$ : nombre de molécules d'eau	$\omega_i$ : fréquence de résonance du noyau $i$
<i>PDF</i> : Powder Diffraction File	$\omega_{tot}$ : vitesse de rotation de l'échantillon

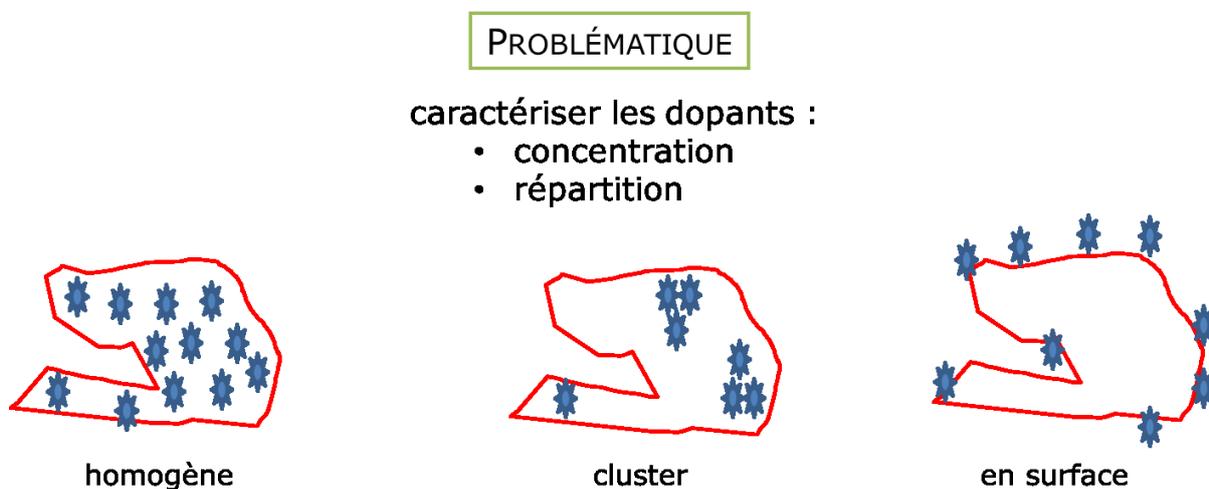


# **INTRODUCTION**



Dans de nombreuses applications technologiques, les propriétés semi-conductrices, optiques ou magnétiques des matériaux leur sont conférées par l'insertion d'atomes ou d'ions actifs dans la matrice inactive. Le taux de dopage peut varier de quelques ppm ( $10^{-6}$ ) à quelques pour cent ( $10^{-2}$ ) selon les applications. Il est le plus souvent nécessaire de bien calibrer le dopage afin d'optimiser la propriété recherchée. Un taux de dopage trop faible ne permet pas d'atteindre les performances voulues, mais un dopage trop élevé peut également s'avérer néfaste. Ainsi en optique, une concentration trop importante d'ions dopants peut conduire à des effets de *quenching*, c'est-à-dire d'extinction, de la luminescence. Cet inconvénient peut également se rencontrer en cas d'inhomogénéité du dopage.

Or, dans les composés cristallins, où l'élément actif doit se substituer à un atome de la matrice, le mode de synthèse n'assure pas nécessairement une substitution stœchiométrique et homogène des éléments. Cela peut dépendre de la taille des atomes, de leur charge et de la possibilité de compensation de charge au sein de la matrice. Même dans les composés amorphes, *a priori* plus tolérants, on peut rencontrer des phénomènes de rejet ou d'agrégation des atomes ou des ions dopants. Lorsqu'il s'agit de nanoparticules, il arrive que les éléments dopants se greffent préférentiellement en surface des grains. La Figure I - 1 illustre les différents cas de répartition possible.



**Figure I - 1 : schéma représentant les différents cas de répartition des dopants (homogène, en cluster ou de surface) dans des matériaux.**

Il est utile de disposer de méthodes indépendantes pour déterminer le taux de dopage effectif d'un matériau et pour caractériser la répartition des éléments dopants au sein de la matrice. Différentes techniques existent, mais rares sont celles qui fournissent les deux informations. Les plus courantes sont l'analyse élémentaire par spectroscopie de masse et l'étude de la variation des paramètres de maille sous l'effet du dopage par diffraction des rayons-X.

## INTRODUCTION

La première présente l'inconvénient d'être destructrice, la seconde de ne concerner que les composés cristallins. Toutes achoppent sur deux points : la détermination précise des faibles taux de dopage (de l'ordre du pour mille ou moins) et l'homogénéité du dopage à l'échelle submicronique.

Dans ce manuscrit, nous proposons et mettons en œuvre une méthode originale basée sur la relaxation RMN. Cette méthode ne prétend pas être universelle puisqu'elle ne concerne que le dopage par des ions magnétiques susceptibles d'être sources de relaxation efficace pour les spins nucléaires du matériau. Nous essaierons de répondre à deux questions : (i) la relaxation nucléaire permet-elle de déterminer avec précision la concentration en dopants dans une matrice donnée, notamment aux faibles taux de dopage ? (ii) Permet-elle, sinon d'avoir accès à la répartition des dopants, du moins de pouvoir dire si cette distribution est homogène ou non ? Pour répondre à ces questions, nous opérerons en deux temps. Nous examinerons d'abord un composé modèle, où l'on est sûr que l'ion dopant se substitue parfaitement à l'un des constituants de la matrice. Puis nous étendrons l'étude à différents matériaux, cristallins ou amorphes, pour lesquels la substitution ou l'incorporation n'est pas garantie *a priori*. Par cet élargissement à d'autres matériaux, nous souhaitons comprendre quels sont les paramètres structuraux qui influent sur la relaxation nucléaire. En chemin, nous nous intéresserons au mécanisme de relaxation nucléaire, ce qui nous conduira à effectuer des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) pour mesurer les temps de relaxation électronique. Parallèlement, des caractérisations par spectroscopie de RMN seront menées.

Le manuscrit sera structuré de la façon suivante :

**Dans une première partie**, nous discutons de l'intérêt qu'il y a à incorporer un élément dopant dans une matrice. Nous poursuivons par la description des différentes techniques de détermination du taux de dopage, dont certaines sont mises en œuvre dans ce travail. La principale technique utilisée, la RMN, est détaillée. Nous explicitons notamment la théorie de la relaxation nucléaire par des impuretés magnétiques fixes en régime dilué en distinguant le régime de relaxation directe et le régime de relaxation *via* la diffusion de spin. Puis nous détaillons les différents modes de synthèse utilisés pour préparer notre matériau modèle, le phosphate de lanthane (LaPO<sub>4</sub>). Enfin, nous présentons les résultats expérimentaux issus de plusieurs techniques qui permettent de le caractériser d'un point de vue structural : analyse élémentaire, DRX, microscopies et analyse thermodynamique.

Puis, **au cours de la deuxième partie**, nous nous intéressons à la spectroscopie RMN, et à la relaxation nucléaire du phosphore-31 (<sup>31</sup>P) dans notre composé modèle, le phosphate de

## INTRODUCTION

lanthane dopé au néodyme ( $\text{Nd}^{3+}$ ) ou au gadolinium ( $\text{Gd}^{3+}$ ). Nous établissons la relation entre temps de relaxation et taux de dopage. La comparaison avec les résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons-X est sans appel : la relaxation est une méthode beaucoup plus précise pour déterminer les faibles taux de dopage. Ensuite, nous testons la méthode sur des échantillons de  $\text{LaPO}_4$  synthétisés par différentes méthodes ou résultant de différentes techniques de mélange pour évaluer la sensibilité de la relaxation nucléaire à l'inhomogénéité du dopage. Puis nous présentons une étude RPE sur ces mêmes composés en vue d'estimer les temps de relaxation électronique des ions  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ , dont la valeur entre dans l'expression théorique du temps de relaxation nucléaire. Bien que la corrélation ne puisse être que partielle, puisque les expériences de RMN et de RPE sont réalisées à des températures et des champs magnétiques très différents, on obtient un accord raisonnable entre les résultats issus des deux techniques. Enfin, nous présentons une étude incluant des mesures de relaxation nucléaire et électronique sur du  $\text{LaPO}_4$  codopé en gadolinium et en néodyme. Nous montrons que la présence de néodyme accélère la relaxation électronique du gadolinium, ce qui a pour effet d'augmenter la relaxation nucléaire de  $^{31}\text{P}$ . Cet effet pourrait avoir un intérêt en imagerie médicale par RMN (IRM), où le gadolinium est utilisé comme agent de contraste visant à accélérer la vitesse de relaxation des protons.

Enfin, **dans la troisième partie**, nous étendons l'étude à d'autres composés dopés au néodyme. Nous considérons tout d'abord deux composés cristallins  $\text{YPO}_4$  et  $\text{Y}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{PO}_4$ , dont les structures cristallines sont différentes de celle du phosphate de lanthane, pour vérifier que la relation entre temps de relaxation et taux de dopage ne dépend pas des détails de la structure cristalline. Le dernier composé étudié est un matériau amorphe, un verre, qui ne possède qu'un seul site phosphore. Ce verre a été choisi après caractérisation par spectroscopie de RMN. Les mesures faites sur ce composé, pour être comparables avec les autres, nécessitent de ne plus parler de taux de dopage mais de concentration volumique. Nous nous sommes assuré, sur chacun de ces composés, par DRX ou par spectroscopie d'absorption, que l'incorporation du dopant était bien réalisée dans les limites que nous nous étions fixés. Les mesures de relaxation sur ces composés confirment l'incorporation du dopant dans les matrices, mais alors que l'évolution de  $1/T_1$  en fonction de la concentration en dopant est identique pour les trois matériaux cristallins ( $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{YPO}_4$  et  $\text{Y}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{PO}_4$ ), elle diffère pour le matériau amorphe.



# CONTEXTE, TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET MATÉRIAU MODÈLE

---

Cette partie nous permettra à travers quelques exemples de comprendre l'intérêt de doper des particules, massives ou de taille nanométrique, et l'utilité qu'il y a à connaître avec précision le taux et l'homogénéité du dopage. Après avoir passé en revue la plupart des techniques d'analyses existantes, nous nous intéresserons d'un point de vue théorique à la RMN, et plus particulièrement à la relaxation en présence d'espèces magnétiques diluées. Enfin nous caractériserons structurellement les particules qui nous serviront de composé modèle.



## 1 État de l'art sur les matériaux dopés

Doper un matériau est le fait de lui apporter, dans des quantités plus ou moins importantes, un ou plusieurs éléments supplémentaires en vue de lui conférer des propriétés physiques ou chimiques complémentaires ou supplémentaires (de conductivité pour les semi-conducteurs, d'optique pour les oxydes...). Le cas étudié couramment au laboratoire dans le groupe de Chimie du Solide est celui des oxydes de terre rare comme les vanadates d'yttrium que l'on dope par des ions europium (noté par la suite  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  ou  $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ) pour former un matériau luminescent (luminophore).<sup>42</sup>

Lorsque la propriété recherchée est la luminescence, on dopera alors à l'europium<sup>16, 27, 40, 89, 97</sup>, au manganèse<sup>16</sup>, au néodyme<sup>13, 44, 64</sup>, au terbium<sup>80</sup>, au cérium<sup>15, 32</sup>, à l'erbium<sup>83</sup>, à l'ytterbium et au terbium<sup>37</sup>, à l'europium et au terbium<sup>92</sup>. Manzani dope au praséodyme ses verres  $\text{InF}_3$  pour des diodes bleues, avec des propriétés intéressantes pour des taux inférieurs au pour cent.<sup>56</sup> Si la propriété recherchée est magnétique, le dopant sera du gadolinium.<sup>77, 95</sup> Le dopage pourra permettre aussi le stockage des radionucléides (dopage à l'actinium-225<sup>90, 91</sup> ou au praséodyme<sup>96</sup>).

Les matériaux luminescents peuvent être considérés sous différentes formes. D'une part les cristaux, verres ou céramiques massifs, de taille millimétrique au moins, étudiés pour leur effet laser, et qui doivent donc être transparents, et d'autre part les matériaux en poudre de taille micronique ou nanométrique. Dans les deux cas, les propriétés (avec des applications dans les domaines de l'éclairage ou des écrans, des scintillateurs à rayons- $\text{X}^{31}$ ,...) dépendent à la fois du taux de dopage et de la distribution spatiale du dopant. Les céramiques transparentes cumulent deux difficultés : elles doivent être transparentes car elles ont le laser pour application principale mais voient leurs dopants s'accumuler aux joints de grains, comme le montre la Figure 1 - 1.

Les propriétés de luminescence des nanoparticules sont fortement dépendantes du taux de dopage et de la méthode de synthèse. Il est bien connu que le rendement de luminescence est plus faible dans une nanoparticule que dans un matériau massif.<sup>74</sup> La Figure 1 - 2 montre ainsi que, pour un même matériau ( $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ), selon qu'il est sous forme massique (c'est-à-dire sous forme de cristaux de taille micronique) ou sous forme colloïdale (solution dans laquelle sont dispersée des nanocristaux), le rendement quantique  $q$  se comporte différemment. Quand le matériau est massif,  $q$  atteint un maximum avec une quantité de dopant  $x = 5\%$  puis décroît très vite alors que lorsqu'il est sous forme de nanoparticules,  $q$  est faible mais reste constant. La concentration en ions dopants portée en abscisse est une valeur théorique, ou plus

exactement la valeur attendue pour la concentration compte tenu des quantités de précurseurs employés. En effet, celle-ci peut varier d'une synthèse à une autre selon, par exemple, la température de synthèse.

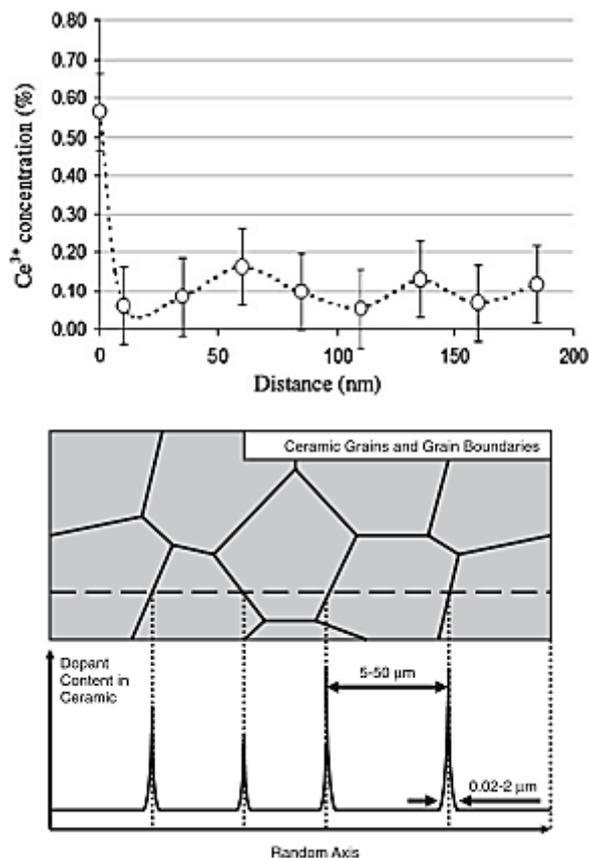


Figure 1 - 1 : concentration des ions cérium en fonction de la distance dans une matrice de  $(Gd,Y)_3Al_5O_{12}$  (en haut) et représentation schématique de la présence des ions dopants dans cette même matrice au niveau des joints de grains. Figure d'après Chani et coll.<sup>15</sup>

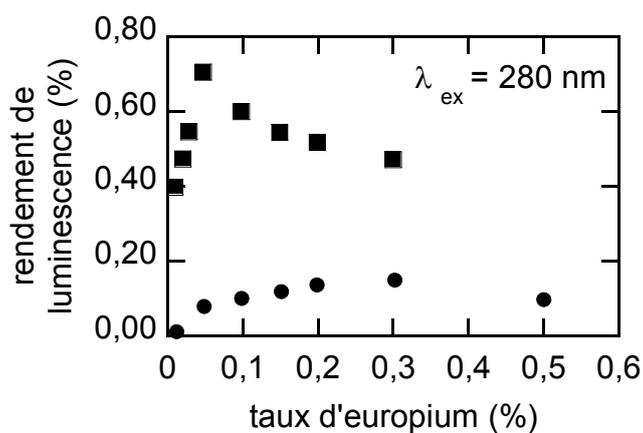


Figure 1 - 2 : rendement de luminescence de  $Y_{1-x}Eu_xVO_4$  selon la quantité  $x$  d'euporium pour la solution colloïdale (disques) et le matériau massif (carrés) à une longueur d'onde d'excitation de 280 nm.<sup>74</sup>

Cela a été confirmé au laboratoire par Huignard et coll. qui ont aussi observé que le rendement quantique variait selon la synthèse.<sup>41</sup> Un recuit hydrothermal ou un transfert dans l'eau deutérée effectué sur des particules de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  ont permis de distinguer deux types de défauts : ceux liés à la surface et ceux de volume. La Figure 1 - 3 résume ces résultats. Les défauts de surface sont dus en particulier à la présence de groupements hydroxyles, annihilateurs de luminescence. Le remplacement de l'hydrogène de l'eau (points cp de la Figure 1 - 3) par du deutérium (points cpd) limite cet effet et la luminescence s'en trouve améliorée. Lorsque les nanoparticules sont protégées par une silice fonctionnalisée (points sp de la Figure), le rendement quantique est là encore meilleur. Quant aux défauts de volume, ils peuvent s'éliminer par un recuit à 600 °C : celui-ci améliore la cristallinité des particules, et évite donc des distorsions structurales (points sp600 et cp600 de la Figure).

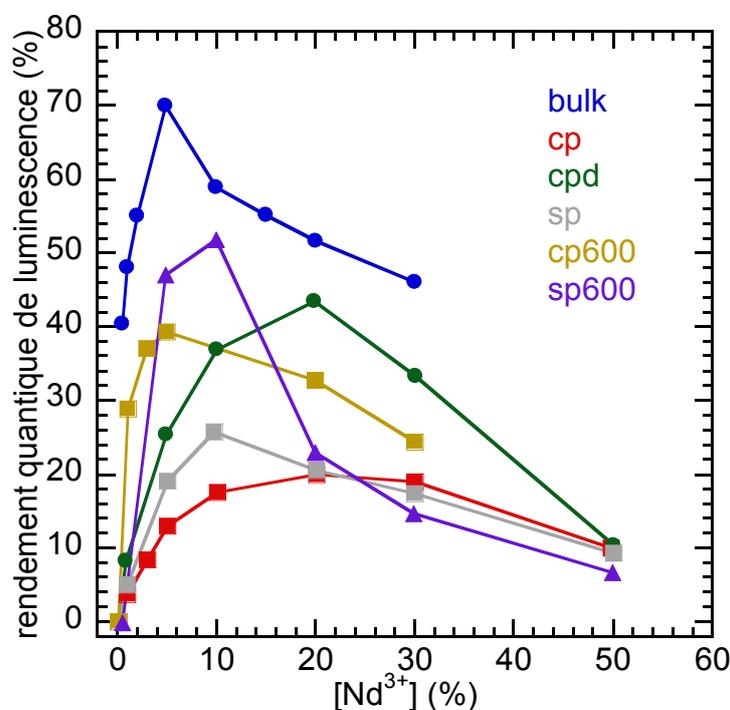


Figure 1 - 3 : évolution du rendement quantique en fonction de la quantité d'europium dans des particules de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  synthétisées par différentes voies (bulk : matériau massif ; cp : nanoparticules dans l'eau ; cpd : nanoparticules dans l'eau deutérée ; sp : nanoparticules encapsulées dans une matrice de silice ; cp600 : nanoparticules recuites à 600 °C ; sp600 : nanoparticules encapsulées recuites à 600 °C). Graphique tiré de Huignard et coll.<sup>42</sup>

Un autre phénomène peut faire décroître l'intensité de luminescence : la formation de clusters.<sup>4</sup> C'est ce qu'illustre le Tableau 1 - 1 dans lequel sont indiquées différentes propriétés optiques d'un verre de silice dopé. La section efficace d'émission ( $\sigma_{\text{emi}}$ ), proportionnelle à l'absorbance  $A = \log(I_0/I)$ , décroît avec le taux d'ytterbium incorporé. Cette diminution est corrélée par Barua et coll.<sup>4</sup> à la formation de clusters d'ions dopants dans le verre.

taux massique d'Yb <sup>3+</sup> (%)	section efficace d'absorption à 977 nm (pm <sup>2</sup> )	section efficace d'émission à 1 032 nm (pm <sup>2</sup> )
0,15	2,40	0,77
0,20	2,37	0,73
0,25	2,35	0,69
0,30	2,31	0,64
0,60	2,18	0,52
0,85	2,11	0,49

**Tableau 1 - 1 : sections efficaces d'absorption et d'émission d'un verre de silice dopé ytterbium. Tableau issu de Barua et coll.<sup>4</sup>**

Ces différentes observations montrent que la quantité d'ions dopants doit être optimisée, et donc connue, pour obtenir une absorption du matériau la plus élevée possible ou pour éviter d'avoir trop de dopants et une émission non radiative. Il est également important de connaître l'homogénéité de la répartition des dopants au sein d'une matrice car, pour une même concentration, l'intensité d'émission peut fortement diminuer en cas de formation de clusters.

## 2 Comment déterminer les taux de dopage et l'homogénéité des dopants ?

Un certain nombre de méthodes existent pour déterminer les taux de dopage. Parmi celles-ci, on développera dans ce manuscrit les plus courantes, car simples à mettre en œuvre, aisées à interpréter, qu'elles aient été utilisées ou non dans cette thèse. On en montrera également les défauts et les imprécisions. Il s'agit de la détermination des paramètres de maille à partir des mesures par diffraction des rayons-X (DRX)<sup>3, 9, 10, 32, 92</sup>, de la spectrométrie par torche à plasma<sup>3, 4, 11, 54, 67</sup> (*ICP* pour *Inductively Coupled Plasma*), couplée avec un spectromètre de masse (*MS* pour *mass spectrometry*). Une autre technique fréquente est l'analyse dispersive en énergie des rayons-X avec une source électronique<sup>28, 30, 33, 65, 66</sup> (EDX, ou *EDS* en anglais). Palke et Stebbins<sup>65</sup> d'une part et Montel<sup>62</sup> d'autre part sont les seuls à notre connaissance à avoir utilisé cette méthode mais avec une détection en longueur d'onde qui permet une meilleure précision que lorsque la détection se fait en énergie. Cette technique s'appelle selon les cas *EPMA*, microsonde de Castaing ou *WDX/WDS* et apporte une meilleure résolution que l'EDX. Enfin, d'autres méthodes ont été essayées dans la littérature comme celle, classique, de mesure de l'absorption, pour peu que le dopant soit la seule espèce absorbante,

en utilisant la loi de Beer-Lambert<sup>9, 89</sup>, ou encore la spectrométrie photoélectronique<sup>28, 33</sup> (*XPS* pour *X-ray Photoelectron Spectrometry*).

Relativement nombreux sont les moyens d'analyses élémentaires, mais rares sont les techniques qui permettent de déterminer l'homogénéité en dopant d'un échantillon. À notre connaissance, seules la mesure des temps de vie de fluorescence<sup>18</sup> et l'observation d'images le permettent.<sup>55, 65</sup> Quelques autres techniques ont été employées : la Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) par Géraldine Dantelle au cours de sa thèse<sup>21</sup>, ou la Résonance Magnétique Nucléaire par Sen<sup>79</sup> ou plus récemment par Levin.<sup>50</sup>

## 2.1 Détermination des paramètres de maille à partir de la DRX

Outre l'identification de phases cristallines, la DRX permet la détermination des paramètres de maille d'un cristal. Les conditions de diffraction sont fixées par la loi de Bragg

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

où  $n$  est un entier,  $\lambda$  la longueur d'onde ( $\lambda_{K\alpha} = 1,541\,874\,0\text{ \AA}$  pour notre anticathode en cuivre),  $d_{hkl}$  la distance entre chaque plan de diffraction et  $\theta$  l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. La connaissance de  $\theta$  permet de remonter aux paramètres de maille *via* l'identification des raies (hkl) du diagramme de diffraction.

Si les paramètres de maille respectent la loi de Vegard<sup>87</sup>, c'est-à-dire si ils varient linéairement avec le taux de dopage, alors le composé forme une solution solide : il y a incorporation statistique des dopants dans la maille. Avec la Figure 1 – 4, Zeng montre que le praséodyme s'insère dans la monazite en substitution du lanthane. Le praséodyme simule le neptunium (rayons ioniques proches et couche électronique équivalente) : cela nous permet d'affirmer que le neptunium peut être incorporé dans la monazite et que cette dernière peut servir de matrice pour stocker des déchets nucléaires.<sup>96</sup>

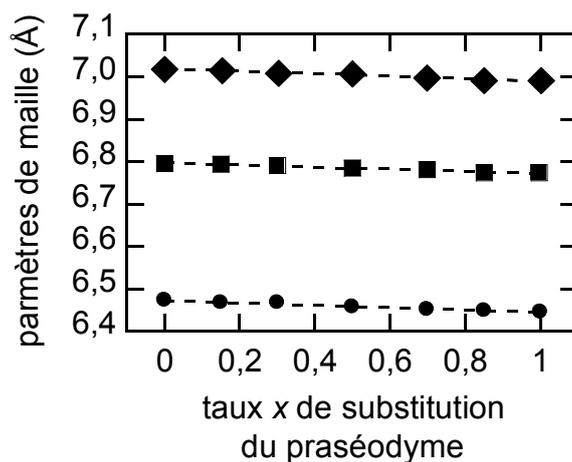


Figure 1 - 4 : évolution des paramètres de maille de  $\text{CePO}_4$  en fonction de la quantité de praséodyme introduite. Les droites en pointillés sont les ajustements linéaires de chacun des paramètres. Figure d'après Zeng et coll.<sup>96</sup>

Néanmoins, comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce manuscrit, cette méthode peut être entachée de fortes incertitudes, en particulier lorsque la quantité en dopant est faible (typiquement moins de 1 %). De plus, pour la mesure de DRX, l'échantillon doit être rigoureusement plan et sans aspérité. Dans le cas contraire, les positions des pics de diffraction sont modifiées, ce qui entraîne une erreur dans l'estimation des paramètres de maille. Le mélange de l'échantillon avec un composé de référence dont on connaît avec précision la position des pics de diffraction permet de pallier cette difficulté. Mais dans ce cas, la DRX passe d'une technique non destructrice à une technique destructrice.

Une autre limite, et non des moindres, est que la loi de Vegard ne peut s'utiliser que pour des échantillons cristallins, puisqu'une signature en diffraction est nécessaire.

## 2.2 Analyse élémentaire par ICP-MS

Il s'agit d'une méthode classique d'analyse élémentaire : les éléments sont analysés par spectrométrie de masse après avoir été ionisés par un plasma d'argon créé par une bobine d'induction générant un champ haute fréquence. L'argon permet d'ioniser la quasi-totalité des éléments du tableau périodique et ne forme pas de complexe stable avec les éléments ionisés.

Les échantillons sont sous forme solide, en poudre, et doivent préalablement être mis sous forme de fines particules. La technique la plus communément employée pour effectuer cette étape est l'ablation laser.

Hahn et coll. ont utilisé cette technique sur des alliages  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}$ . La Figure 1 - 5 montre qu'il y a parfait accord entre les résultats obtenus par ICP-MS et les concentrations nominales  $x$ , c'est-à-dire celles déduites des quantités mises en présence lors de la synthèse lorsque les concentrations sont comprises entre  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  en europium. Toutefois, il y a un facteur de l'ordre de 2,8 entre les mesures faites en différents points d'un même échantillon. Cet écart n'est pas représenté sur la Figure. Cela montre une inhomogénéité dans la répartition du dopant.<sup>38</sup>

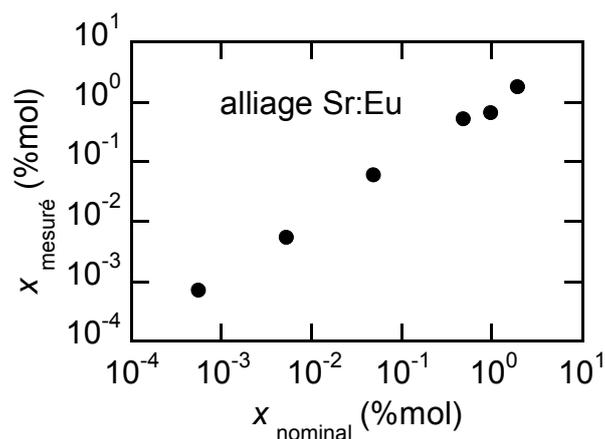


Figure 1 - 5 : comparaison entre la mesure donnée par ICP-MS et la valeur nominale d'un alliage  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}$  en échelle log-log. Figure d'après Hahn et coll.<sup>38</sup>

Cette technique d'analyse globale est destructrice et a une limite de sensibilité assez élevée (la quantité d'échantillon nécessaire est de l'ordre de 25 mg). Les auteurs d'autres publications emploient l'ICP-MS uniquement comme moyen de contrôle des concentrations.

### 2.3 Analyse élémentaire par EDX ou WDX

Souvent associée à un microscope électronique (à balayage ou à transmission), l'analyse par EDX ou WDX s'appuie sur la fluorescence-X générée par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de la dizaine de kiloélectronvolts. L'impact électronique sur l'échantillon provoque l'émission des rayons-X caractéristiques des éléments qui le constituent : cette fluorescence sera étudiée en énergie (cas de l'EDX) ou en longueur d'onde (cas du WDX). La quasi-totalité des éléments à partir de l'azote est détectable par ces techniques.

En EDX, la limite de détection peut aller jusqu'à 0,1 pour cent. Elle reste néanmoins fonction de la tension d'accélération des électrons (plus celle-ci est grande, plus faible est la limite, mais plus grande est la zone irradiée, communément appelée poire d'excitation). Elle

atteint l'ordre du ppm en WDX, pour peu que l'échantillon soit parfaitement poli. À noter que les erreurs sont plus grandes pour les éléments légers (en particulier pour l'oxygène et l'azote) que pour les éléments lourds. En effet, les photons X qu'ils émettent sont de faible énergie et sont absorbés par la fenêtre (en béryllium) qui protège le détecteur.

Utilisée par Palke<sup>65</sup> en 2011, cette technique lui permet de constater la présence de phases parasites riches en précurseurs oxydes non visibles par diffraction des rayons-X, mais sa faible résolution spatiale (une poire d'excitation de l'ordre du micromètre, c'est-à-dire d'une taille supérieure à celle des particules) lorsqu'elle est employée avec un microscope à balayage, n'en fait pas une technique précise. *A contrario*, lorsque l'émetteur d'électrons est un microscope très haute résolution du type STEM-HAADF (*Scanning Transmission Electronic Microscopy - High-Angular Annular Dark Field*), la zone à analyser peut être plus fine, de l'ordre du nanomètre, comme dans l'étude de Lyberis et coll.<sup>55</sup> Ainsi la Figure 1 - 6 montre que la concentration d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  peut être connue en des points bien déterminés et que le pourcentage de dopants, au lieu d'être constant à 6,4 %, varie entre 5 et 9 %. Mais cela reste une technique d'analyse de surface, en ce sens où l'objet ne doit pas faire plus d'une centaine de nanomètres d'épaisseur pour que le faisceau soit transmis.

## 2.4 Analyse élémentaire par XPS

L'*XPS* est une technique d'analyse élémentaire de surface, qui consiste en l'émission d'électrons de cœur d'un échantillon bombardé par des rayons-X sur quelques nanomètres d'épaisseur. Elle est utilisée par Glorieux et coll. qui comparent leurs résultats à ceux obtenus à partir de la loi de Vegard et à d'autres obtenus par EDX.<sup>33</sup> Les mesures sont répétées plusieurs fois sur un même échantillon : les résultats y sont reproductibles. Ils sont comparables, après normalisation, à ceux obtenus par ICP-MS et aux valeurs nominales (Tableau 1 - 2).

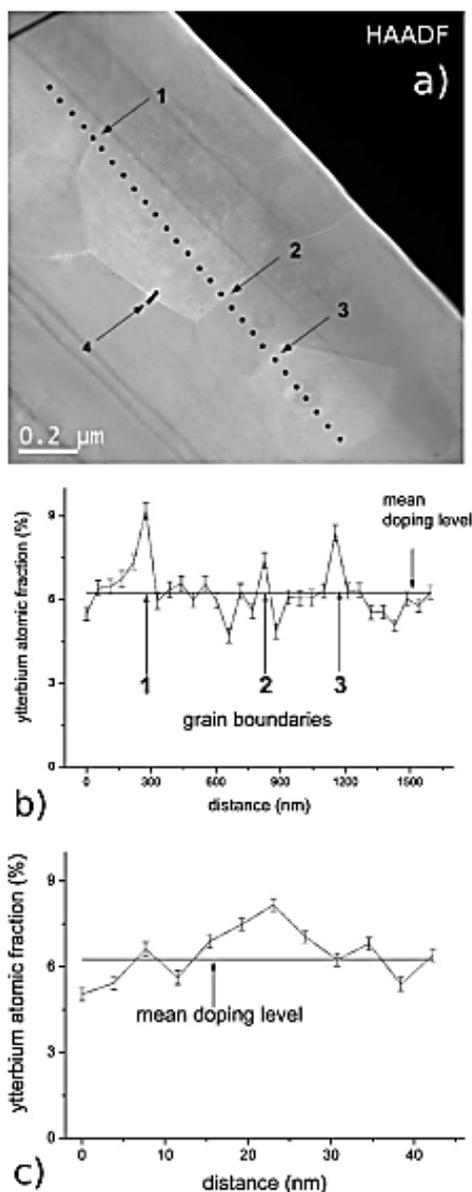


Figure 1 - 6 : a) : photo en mode HAADF d'un échantillon de CaF<sub>2</sub> dopé à 6,4 % en ytterbium. Une analyse EDX est faite le long de la ligne pointillée (b) et au niveau du joint de grain numéro 4 (c). D'après Lyberis et coll.<sup>55</sup>

échantillon	concentrations nominales						concentrations relatives obtenues par XPS						concentrations obtenues par ICP-MS					
	La	Ce	Gd	Nd	P	O	La	Ce	Gd	Nd	P	O	La	Ce	Gd	Nd	P	O
A	1				1	4	1				0,95	3,11	1				1,08	3,49
B	0,87	0,13			1	4	0,63	0,11			0,79	2,74	0,85	0,15			1,27	4,36
C			0,2	0,8	1	4			0,16	0,68	0,37	2,95			0,18	0,82	0,46	3,65

Tableau 1 - 2 : comparaison par Glorieux et coll. des valeurs trouvées par XPS et par ICP-MS de divers phosphates de terres rares.<sup>33</sup>

Cette technique nécessite des facteurs correctifs pour chaque pic. Ces facteurs dépendent non seulement de l'élément mais aussi de l'appareil de mesure. Les résultats obtenus par XPS, qui sont des analyses de surface, sont donc difficiles à exploiter et nécessitent beaucoup de précautions dans l'analyse.

*Les analyses élémentaires permettent d'accéder aux concentrations locales en dopants. Mais l'analyse de l'homogénéité nécessite l'emploi de techniques complémentaires.*

## 2.5 Détermination de l'homogénéité d'un échantillon par microscopie

L'enregistrement d'images peut se faire à partir de la collection d'électrons rétrodiffusés, produits par le bombardement d'électrons à la surface d'un échantillon. Ces images sont obtenues par microscopie électronique à balayage ou à transmission. Le rendement d'émission des électrons rétrodiffusés est proportionnel à la racine carrée du numéro atomique de l'élément. Ainsi, nous pouvons déterminer en observant le contraste des images si une zone est plus ou moins riche en un élément donné (Figure 1 - 7). Le contraste est également fonction de la rugosité de l'échantillon. Il faut donc polir l'échantillon pour que le contraste ne soit dû qu'au numéro atomique de l'élément observé.



**Figure 1 - 7 : image en électrons rétrodiffusés d'un alliage aluminium-nickel indiquant la présence de trois zones de compositions distinctes. Plus la zone est foncée, plus elle est riche en élément léger, ici l'aluminium.**

Il existe toutefois des microscopies au niveau atomique, comme le STEM. Deux modes existent dont l'un, le HAADF-STEM, est sensible à la composition chimique. Le mode Bright Field est lui sensible aux orientations des grains. Les grains d'un échantillon de céramique de  $\text{CaF}_2$  dopé en ytterbium sont visibles sur la Figure 1 - 8a) tandis que la distribution des ions le sont sur la Figure 1 - 8b). Les légères différences de contraste sur cette image permettent de se rendre compte de l'inhomogénéité de l'échantillon autour d'une valeur moyenne, ici de 6,4 %. L'inconvénient majeur est la taille de l'échantillon, qui ne doit pas dépasser la centaine de nanomètres d'épaisseur. Nous pouvons considérer ce mode comme une analyse de surface.

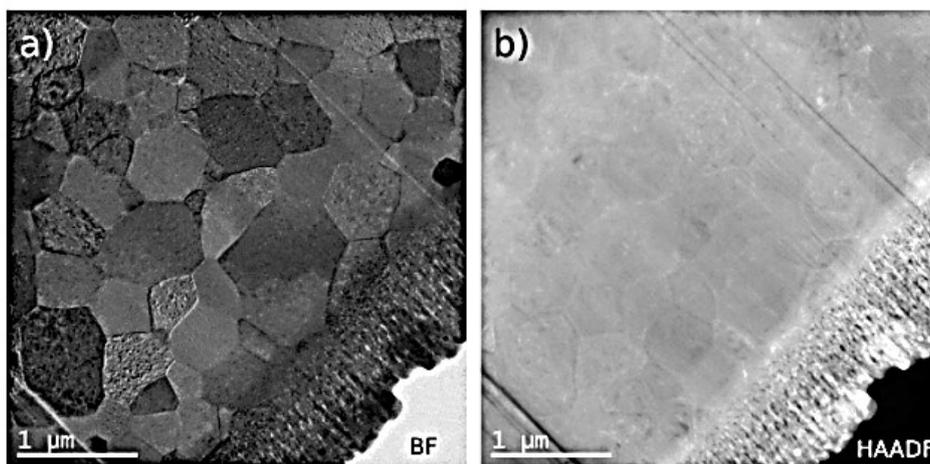


Figure 1 - 8 : images a) Bright Field Stem et b) STEM-HAADF d'un échantillon de céramique transparente de  $\text{CaF}_2$  dopé à 6,4 % en  $\text{Yb}^{3+}$ . D'après Lyberis et coll.<sup>55</sup>

## 2.6 Détermination de l'homogénéité d'un échantillon par mesure du temps de vie de fluorescence

Jennifer Czerepinski a montré pendant sa thèse que la mesure du temps de vie de fluorescence pouvait être un bon moyen pour déterminer l'homogénéité du dopage, ici des particules de  $\text{NdF}_3$  de taille nanométrique, dans une céramique,  $\text{LaF}_3$  (micronique).<sup>18</sup> Comme le rendement de luminescence de  $\text{LaF}_3:\text{Nd}$  est à son maximum pour un taux de 0,5 % et diminue fortement pour des quantités supérieures en dopant<sup>84</sup>, les mesures de temps de vie de fluorescence ont été faites à cette concentration.

Les particules de  $\text{LaF}_3$  et de  $\text{NdF}_3$  ont été soit mélangées (à sec ou en présence d'eau), soit non mélangées avant d'être recuites ensemble. Czerepinski montre que le temps de vie présente différents comportements selon le mode de mélange.<sup>15</sup> Lorsque le mélange se fait en présence d'eau, les ions  $\text{Nd}^{3+}$  n'ont qu'un seul environnement et il n'y a qu'un seul temps de vie ; au contraire, lorsqu'il n'y a pas de mélange, les ions néodyme voient des environnements différents, et il y a donc plusieurs temps de vie.

## 2.7 Emploi de la RPE pour déterminer l'homogénéité d'un échantillon

Le principe de la RPE est décrit en annexe. Cette technique, utilisée pour l'étude d'espèces paramagnétiques, peut servir à déterminer l'homogénéité d'un échantillon. Des vitrocéramiques dopés par des ions erbium à trois taux de dopage différents (0,02 ; 0,2 et 2 %) ont été étudiés par cet outil.<sup>21</sup> Le résultat est montré sur la Figure 1 - 9 où nous voyons que la quantité relative d'ions  $\text{Er}^{3+}$  est celle attendue lors du passage de la concentration en dopant

de 0,02 à 0,2 %, mais pas lorsque le taux de dopage passe de 0,2 à 2 % : G. Dantelle explique cela par la formation, à partir d'une certaine quantité, de clusters diamagnétiques (donc non détectables en RPE) d'ions erbium au sein de la matrice vitreuse.

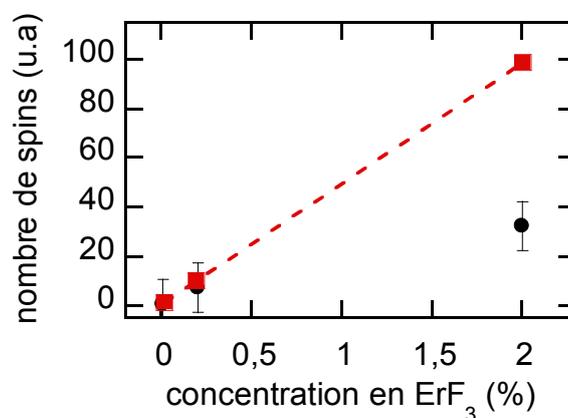


Figure 1 - 9 : nombre de spins détectés par RPE d'un verre vitrocéramique en fonction de la quantité d'ions  $\text{Er}^{3+}$  incorporé : en noir, points expérimentaux ; en rouge, points et courbe théoriques. Figure d'après Dantelle.<sup>21</sup>

Cette méthode s'applique parfaitement à notre cas car elle nécessite la présence d'ions paramagnétiques. Mais, dans le cas des terres rares qui sont l'objet de notre étude cela impose également d'être à basse température. Cela fait de la RPE une technique difficile à mettre en œuvre.

*Certaines méthodes d'analyses élémentaires permettent de remonter aux quantités des différents éléments, en particulier des dopants. Leur répartition au sein d'un matériau n'est pas facile à déterminer par des techniques simples.*

### 3 Problématique de la thèse

La détermination précise de la quantité de dopant dans une matrice est nécessaire. Or aucune technique ne permet, à notre connaissance, de connaître ni les faibles variations ni la répartition des dopants au sein de la matrice. Le but de ce travail est de proposer une technique permettant de déterminer avec précision le taux de dopage dans le cas d'un dopage par des ions paramagnétiques. La méthode est basée sur la mesure du temps de relaxation nucléaire  $T_1$ , dont on sait qu'il dépend fortement de la présence d'ions magnétiques. Un composé modèle, dans lequel l'incorporation de dopants paramagnétiques se fait parfaitement et qui est facilement observable par RMN est nécessaire pour tester la méthode. Le phosphate de lanthane dopé au néodyme répond à ces deux conditions : présence d'un noyau aisément observable par RMN, le phosphore-31 (de spin 1/2, à haut rapport gyromagnétique et abondant à 100 %), et substitution complète et homogène des ions  $\text{La}^{3+}$  par des ions  $\text{Nd}^{3+}$ . Le caractère paramagnétique du néodyme permettra aussi de faire de la RPE.

La fin de cette partie est consacrée à la description de la technique de RMN qui nous sera nécessaire pour comprendre les expériences faites par la suite, puis à la caractérisation du matériau modèle par des méthodes classiques (ATD/ATG, microscopies, analyse élémentaire, DRX). Ainsi, nous verrons que la substitution du lanthane par le néodyme est réalisée complètement.

La deuxième partie de cette thèse sera consacrée à l'étude du composé modèle par relaxation RMN, cet outil permettant *in fine* la détermination du taux de dopage. Les résultats seront ensuite comparés à la technique la plus communément employée, la diffraction des rayons-X. La dernière partie de la thèse sera, quant à elle, dédiée à l'application de l'outil de relaxation RMN à d'autres composés, cristallins ou amorphes, pour lesquels la substitution peut ne pas être complète. Cette troisième partie nous permettra éventuellement de généraliser la technique à l'ensemble des composés.

## 4 La RMN : principes, interactions et matériel

La Résonance Magnétique Nucléaire est la méthode principale utilisée pour ce travail. De nombreux ouvrages traitent de cette méthode. Parmi ceux-ci, le lecteur se référera utilement aux livres de Daniel Canet<sup>14</sup>, Anatole Abragam<sup>1</sup> ou Malcolm H. Levitt.<sup>51</sup> Mise au point en 1946 par Bloch et Purcell dans deux laboratoires différents, cette technique a connu un développement important durant les années 1980, avec des applications en chimie organique (et plus particulièrement en pharmacie), en médecine avec l'Imagerie par Résonance Magnétique<sup>78</sup> et en chimie des matériaux (études sur des matériaux poreux<sup>20</sup>, des clusters<sup>5</sup>). Dans un premier temps, les bases seront rappelées, puis les différentes interactions décrites. Ensuite, le phénomène de relaxation sera présenté, en ne considérant que la relaxation dipolaire. Pour finir, le matériel du laboratoire sera présenté et quelques travaux proches du notre détaillés.

### 4.1 Quelques rappels

Un noyau possède un spin nucléaire  $I$  qui peut prendre des valeurs nulle (cas du carbone-12), entières (comme le deutérium de spin 1) ou demi-entières (comme le carbone-13, le silicium-29, l'hydrogène ou le phosphore-31 de spin 1/2 ou l'oxygène-17 de spin 5/2). Un noyau de spin non nul possède un moment magnétique  $\vec{\mu}$ , colinéaire au spin  $\vec{I}$ , tel que

$$\vec{\mu} = \gamma \frac{\hbar}{2\pi} \vec{I} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1-1)$$

où  $\gamma$  et  $\hbar$  sont respectivement le rapport gyromagnétique du noyau considéré et la constante de Planck.

La levée de dégénérescence produite par un champ magnétique  $\vec{B}_0$ , parallèle à un axe  $z$  que l'on choisira vertical, fait que la différence d'énergie entre deux niveaux vaut

$$\Delta E = \gamma \hbar \|\vec{B}_0\|. \quad (1-2)$$

Si l'on irradie l'échantillon avec une onde de fréquence  $\nu_0$ , il y a alors résonance, c'est-à-dire absorption de l'onde lorsque  $h\nu_0$  est égal à  $\Delta E$ , et l'on a donc

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \|\vec{B}_0\|. \quad (1-3)$$

$\vec{\mu}$  subit un couple égal à  $\vec{\mu} \wedge \vec{B}$  :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \wedge \vec{B}. \quad (1 - 4)$$

En généralisant à un ensemble de spins  $\vec{M}$ , on a alors :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{M} \wedge \vec{B}, \quad (1 - 5)$$

avec  $\vec{B}$  le champ magnétique total.

L'aimantation  $\vec{M}$  est placée hors équilibre après excitation par un champ magnétique radiofréquence  $\vec{B}_1$ . Sa projection sur l'un des axes x ou y est appelée *fid* pour *free induction decay*, à savoir signal de précession libre.

On introduit alors deux temps,  $T_1$  et  $T_2$ , qui sont appelés respectivement temps de relaxation longitudinal et transverse et qui décrivent les temps de retour à l'équilibre de l'aimantation. Deux équations, appelées équations de Bloch<sup>6</sup>, décrivent ce phénomène :

$$\frac{d\vec{M}_{x,y}}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{B})_{x,y} - \frac{\vec{M}_{x,y}}{T_2} \quad (1 - 6)$$

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = \gamma(\vec{M} \wedge \vec{B})_z + \frac{(\vec{M}_0 - \vec{M}_z)}{T_1} \quad (1 - 7)$$

où les indices x, y et z représentent les projections des vecteurs selon les axes x, y et z et  $\vec{M}_0$  l'aimantation avant l'application du champ radiofréquence.

Si l'on fait basculer avec le champ radiofréquence l'aimantation dans le plan (x,y), alors la projection de  $\vec{M}$  sur l'axe z est nulle immédiatement après cette impulsion et la solution de (1 - 7) est

$$M_z(t) = M_0(1 - \exp(-t/T_1)). \quad (1 - 8)$$

Si l'on pose par ailleurs  $M_t = M_x + iM_y$ , avec i le nombre imaginaire tel que  $i^2 = -1$ , on peut alors résoudre l'équation (1 - 6) :

$$M_t(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \exp(2i \pi \nu' t) \quad (1 - 9)$$

où  $\nu'$  est la fréquence de résonance dans un référentiel tournant à la vitesse de  $\vec{B}_1$ .

Le champ magnétique  $\vec{B}_0$  n'étant pas homogène, on substitue au « vrai »  $T_2$  un temps  $T_2^*$  qui tient compte en particulier de ces inhomogénéités :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2 \text{ inhom}}} \quad (1 - 10)$$

L'expression (1 - 9) devient alors :

$$M_t(t) = M_0 \exp(-t/T_2^*) \exp(2i\pi\nu' t) \quad (1 - 11)$$

La transformée de Fourier de la *fid* est le spectre RMN. Si cette *fid* respecte l'équation (1 - 11), alors le spectre est une lorentzienne. Spectre et *fid* contiennent les mêmes informations, en particulier la fréquence de résonance (c'est-à-dire la position du pic sur le spectre) et la largeur de raie.

Outre l'interaction Zeeman, on doit tenir compte de l'interaction de déplacement chimique, du couplage scalaire entre noyaux, de l'interaction dipolaire et de l'interaction quadripolaire. Le déplacement chimique est une interaction entre le noyau et le champ magnétique local. La différence entre ce dernier et le champ magnétique appliqué,  $\vec{B}_0$ , résulte de l'écrantage de  $\vec{B}_0$  par les électrons. Le couplage scalaire est une interaction indirecte, due à la polarisation des nuages électroniques par les noyaux voisins. Le couplage dipolaire comprend deux termes : l'interaction dipolaire entre spins nucléaires et l'interaction entre spins nucléaire et électronique. Enfin, le couplage quadripolaire est une interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau et le gradient du champ électrique local ; elle ne concerne que les noyaux de spin supérieur à 1/2.

## 4.2 Les différentes interactions

Dans cette thèse, plusieurs noyaux peuvent être étudiés ; leurs propriétés nucléaires sont indiquées dans le Tableau 1 - 3. De tous les noyaux qui sont présents dans les matériaux fabriqués, seuls  $^{31}\text{P}$  et  $^{89}\text{Y}$  ont un spin égal à 1/2 : cela rend leurs spectres aisément exploitables. Mais le rapport gyromagnétique de l'yttrium-89 est faible : cela nécessite des sondes adaptées que nous ne possédons pas. Aucune mesure ne sera faite sur ce noyau et nous nous sommes concentré sur la RMN de  $^{31}\text{P}$ .

Les spins interagissent entre eux, ce qui peut être décrit par un hamiltonien sommant toutes les interactions :

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_z + \widehat{\mathcal{H}}_1 + \widehat{\mathcal{H}}_{\text{CS}} + \widehat{\mathcal{H}}_{\text{D}} + \widehat{\mathcal{H}}_{\text{Q}} + \widehat{\mathcal{H}}_{\text{J}}, \quad (1 - 12)$$

expression dans laquelle on retrouve l'hamiltonien des spins au contact du champ radiofréquence  $\vec{B}_1$  ( $\widehat{\mathcal{H}}_1$ ), celui de déplacement chimique ( $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{CS}}$ ), celui des couplages dipolaire ( $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{D}}$ ) et

quadripolaire ( $\widehat{\mathcal{H}}_Q$ ) et celui de couplage J dû aux interactions indirectes entre spins nucléaires *via* les liaisons électroniques entre atomes ( $\widehat{\mathcal{H}}_J$ ).  $\widehat{\mathcal{H}}_D$  est lui-même la somme de deux contributions : l'interaction entre spins nucléaires  $\widehat{\mathcal{H}}_{DD}$  et celle entre spins nucléaire et électronique  $\widehat{\mathcal{H}}_{De}$ . L'interaction Zeeman  $\widehat{\mathcal{H}}_Z$  est en général beaucoup plus grande que les autres. Ces dernières sont donc traitées par la méthode des perturbations : on ne garde de ces interactions que les termes commutant avec  $\widehat{\mathcal{H}}_Z$ .

noyau	spin $I$	abondance naturelle (%)	rapport gyro-magnétique $\gamma$ ( $\cdot 10^7$ rad/T/s)	fréquence de Larmor $\nu_0$ (MHz)	sensibilité relative $S_r^*$	sensibilité absolue $S_a^\dagger$
$^1\text{H}$	1/2	99,98	26,75	360	1	1
$^{17}\text{O}$	5/2	$3,7 \cdot 10^{-2}$	-3,63	49	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$
$^{31}\text{P}$	1/2	100	10,84	145	$6,63 \cdot 10^{-2}$	$6,63 \cdot 10^{-2}$
$^{89}\text{Y}$	1/2	100	-1,32	18	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$
$^{138}\text{La}$	5	0,089	3,56	48	$9,19 \cdot 10^{-2}$	$8,18 \cdot 10^{-5}$
$^{139}\text{La}$	7/2	99,91	3,81	50	$5,92 \cdot 10^{-2}$	$5,91 \cdot 10^{-2}$
$^{143}\text{Nd}$	7/2	12,17	-1,46	20	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$4,11 \cdot 10^{-4}$
$^{145}\text{Nd}$	7/2	8,3	-0,90	12	$7,86 \cdot 10^{-5}$	$6,52 \cdot 10^{-5}$
$^{155}\text{Gd}$	3/2	14,73	-0,82	11	$2,79 \cdot 10^{-4}$	$4,11 \cdot 10^{-5}$
$^{157}\text{Gd}$	3/2	15,68	-1,08	15	$5,44 \cdot 10^{-4}$	$8,53 \cdot 10^{-5}$

**Tableau 1 - 3 : caractéristiques nucléaires à un champ donné (8,48 T) de différents noyaux de l'étude. Les sensibilités sont ramenées à celles du proton, fixées à 1.**

#### 4.2.1 Interaction Zeeman

L'échantillon est placé dans un champ magnétique externe, statique et vertical,  $\vec{B}_0$ . L'interaction entre un moment magnétique  $\vec{\mu}$  d'un noyau et ce champ s'appelle l'effet Zeeman. L'hamiltonien qui le décrit vaut :

$$\widehat{\mathcal{H}}_Z = -\gamma \|\vec{B}_0\| \widehat{I}_z = 2\pi\nu_0 \widehat{I}_z \quad (1 - 13)$$

où  $\nu_0$  est la fréquence de Larmor et  $\widehat{I}_z$  la composante selon z du spin  $\vec{I}$ . Cette interaction provoque une levée de la dégénérescence du niveau énergétique fondamental en  $(2I+1)$  niveaux.

\*  $S_r = (\gamma_i/\gamma_H)^3 \cdot I(I+1)/(3/4)$ , celle du proton valant 1

†  $S_a = S_r \cdot \text{abondance naturelle}$

### 4.2.2 Déplacement chimique

Le déplacement chimique traduit la perturbation du champ magnétique autour du noyau par son environnement électronique. Il y a modification de la fréquence par rapport à celle de Larmor  $\nu_0$ . Le champ effectivement vu par le noyau s'écrit alors

$$B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma), \quad (1 - 14)$$

où  $\sigma$  est le coefficient d'écrantage. Il s'agit d'un tenseur qui s'écrit dans son système d'axes propres sous la forme

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1 - 15)$$

Par convention,  $|\sigma_{xx} - \sigma_{\text{iso}}| \leq |\sigma_{yy} - \sigma_{\text{iso}}| \leq |\sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}|$  où  $\sigma_{\text{iso}}$  est appelé déplacement chimique isotrope et vaut :

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}). \quad (1 - 16)$$

On définit également le rapport d'asymétrie  $\eta$  et l'anisotropie du tenseur d'écran  $\delta$  :

$$\eta = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{\text{iso}}} \text{ et } \delta = \sigma_{zz} - \sigma_{\text{iso}}. \quad (1 - 17)$$

L'hamiltonien de déplacement chimique prend ainsi la forme

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{CS}} = \gamma \hat{I}_z \sigma_{zz}^{\text{lab}} \|\vec{B}_0\|, \quad (1 - 18)$$

expression dans laquelle  $\sigma_{zz}^{\text{lab}}$  est la composante selon l'axe z du référentiel du laboratoire de la constante d'écran.

La modification de la fréquence se repère par rapport à un composé de référence, de constante d'écran  $\sigma_{\text{ref}}$ , et l'on définit alors le déplacement chimique isotrope par :

$$\delta_{\text{iso}} = \frac{\sigma_{\text{ref}} - \sigma}{1 - \sigma_{\text{ref}}} * 10^6, \text{ en ppm.} \quad (1 - 19)$$

On choisit comme référence des composés en phase liquide qui doivent répondre à plusieurs critères comme la miscibilité et la non-variation de déplacement chimique avec le pH. Les références sont communes aux échantillons solides et liquides.

### 4.2.3 Interaction dipolaire nucléaire

Le dipôle magnétique d'un noyau interagit avec le champ local créé par les noyaux voisins. L'hamiltonien d'interaction dipolaire homonucléaire entre deux spins  $\vec{I}_i$  et  $\vec{I}_j$  (de rapport gyromagnétique  $\gamma$ ) distants de  $\vec{r}_{ij}$ , vaut

$$\widehat{\mathcal{H}}_D = \frac{\mu_0 \gamma^2 \hbar^2}{4\pi r_{ij}^3} \frac{1}{2} (3\cos^2\beta - 1) \left\{ 2\widehat{I}_{iz}\widehat{I}_{jz} - \frac{1}{2}\widehat{I}_i^+\widehat{I}_j^- + \widehat{I}_i^-\widehat{I}_j^+ \right\}, \quad (1 - 20)$$

$\mu_0$  étant la perméabilité du vide,  $\beta$  l'angle entre  $\vec{r}_{ij}$  et  $\vec{B}_0$  et les opérateurs  $\widehat{I}^+$  et  $\widehat{I}^-$  valant respectivement  $\widehat{I}_x + i\widehat{I}_y$  et  $\widehat{I}_x - i\widehat{I}_y$ .<sup>\*</sup> Dans le cas d'une interaction hétéronucléaire, la partie séculaire de l'hamiltonien se réduit à

$$\widehat{\mathcal{H}}_D = \frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j \hbar^2}{4\pi r_{ij}^3} \frac{1}{2} (3\cos^2\beta - 1) \{ 2\widehat{I}_{iz}\widehat{I}_{jz} \}, \quad (1 - 20)'$$

$\gamma_i$  et  $\gamma_j$  étant les rapports gyromagnétiques respectifs des noyaux i et j. Cette interaction est en  $1/r^3$ . Nous définissons la fréquence de couplage nucléaire comme

$$\omega_D = \frac{\mu_0 \gamma_i \gamma_j}{4\pi r_{ij}^3} \hbar. \quad (1 - 20)''$$

$\widehat{\mathcal{H}}_D$  est proportionnel à  $\hbar\omega_D$ .

La rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning*, MAS) permet de diminuer la partie séculaire de l'hamiltonien dipolaire. Elle consiste à faire tourner l'échantillon à un angle  $\beta$  tel que  $3\cos^2\beta - 1 = 0$ , soit  $\beta = 54,7^\circ$ .

### 4.2.4 Interactions quadripolaire et scalaire

La première de ces interactions ne concerne que les éléments dont le spin est supérieur à 1/2. Le noyau que nous étudions,  $^{31}\text{P}$ , est de spin 1/2 : nous ne rencontrerons donc pas cette interaction dans notre problème. L'interaction scalaire, qui est aisément observable en phase liquide, peut aussi être observée en phase solide. En revanche, elle est bien plus petite que l'interaction de déplacement chimique (dans le cas du phosphore-31, quelques dizaines de hertz contre quelques dizaines de kilohertz).

<sup>\*</sup>  $\widehat{I}_x$  et  $\widehat{I}_y$  sont définis comme  $\widehat{I}_z$  : il s'agit des projections respectives du spin  $\widehat{I}$  selon les axes x et y.

### 4.3 Relaxation

Il existe de nombreuses sources de relaxation. Nous n'allons ici en détailler qu'une seule, celle due à l'interaction dipolaire avec des ions paramagnétiques fixes. Deux situations sont à considérer : celle de la relaxation directe et celle par l'intermédiaire de la diffusion de spin.

#### 4.3.1 Relaxation directe

Elle est donnée pour un spin nucléaire  $I = 1/2$  et un ion paramagnétique de moment  $J$ , espacés de  $r_{ij}$  par<sup>1</sup>

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{15} \omega_D^2 J(J+1) [3g^z(\omega_i) + 7g^+(\omega_j)]. \quad (1-21)$$

$g^z$  et  $g^+$  sont les fonctions d'autocorrélation des moments électroniques aux fréquences  $\omega_i$  et  $\omega_j$  :

$$\begin{cases} g^z(\omega_i) = \frac{2\tau_1}{1 + \omega_i^2 \tau_1^2} \\ g^+(\omega_j) = \frac{2\tau_2}{1 + \omega_j^2 \tau_2^2} \end{cases}, \quad (1-22)$$

où  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont les temps de relaxation électronique longitudinal et transverse des ions paramagnétiques.

1<sup>er</sup> cas : si  $g^+(\omega_j) \ll g^z(\omega_i)$ , alors (1-21) devient

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{5} \omega_D^2 J(J+1) \frac{\tau_1}{1 + \omega_i^2 \tau_1^2}. \quad (1-21)'$$

Ce cas se rencontre lorsque  $\omega_j \tau_2 \gg 1$ . Il s'agit du cas le plus fréquent.

2<sup>ème</sup> cas : si  $\tau_1 \ll 1/\omega_i$  et  $\tau_2 \ll 1/\omega_j$ , alors  $g^z(\omega_i)$  est proportionnel à  $2\tau_1$  et  $g^+(\omega_j)$  est proportionnel à  $2\tau_2$ . Si de plus  $\tau_2 \approx \tau_1$ , (1-21) devient alors

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4}{3} \omega_D^2 J(J+1) \tau_1. \quad (1-21)''$$

Ce cas sera celui d'un dopage au néodyme pour lequel les temps de relaxation électroniques sont courts et proches.

3<sup>ème</sup> cas :  $\tau_1 \gg 1/\omega_i$  et  $\tau_2 \ll 1/\omega_j$ . Ce cas est peu probable, car il impose que  $\tau_2 \ll 0,001 \tau_1$ .

4.3.2 Relaxation *via* la diffusion de spin

Comme  $\omega_D$  est proportionnel à  $1/r^3$ , la relaxation par couplage direct donnée par l'équation (1 - 21) est de la forme  $1/T_1 = C/r^6$ . Son rayon d'action évolue donc avec le temps en  $\sqrt[6]{Ct}$ . Cette relaxation par *couplage direct* est en compétition avec une relaxation *via* la *diffusion de spin* nucléaire dont le rayon d'action  $r$  évolue avec le temps en  $\sqrt{Dt}$ .<sup>1, 35</sup> La Figure 1 - 10 représente les deux fonctions  $\sqrt[6]{Ct}$  et  $\sqrt{Dt}$  pour  $C$  et  $D$  valant respectivement  $0,2 \text{ m}^6/\text{s}$  et  $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ . Ces deux fonctions se croisent en un temps  $t_1$  pour lequel elles valent toutes deux  $\sqrt[4]{C/D}$ . On peut ainsi définir une distance  $b_1 = \sqrt[4]{C/D}$  au-delà de laquelle la relaxation *via* la diffusion de spin est prédominante et en deçà de laquelle la relaxation par couplage direct l'emporte.

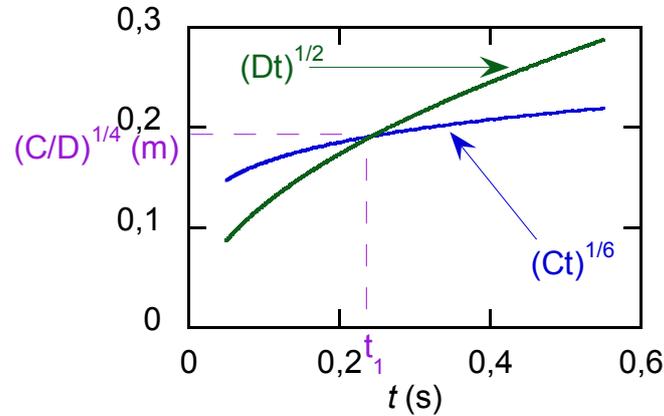


Figure 1 - 10 : représentation des fonctions  $\sqrt{2 \cdot 10^{-4}t}$  et  $\sqrt[6]{0,2t}$  pour  $0,025 \text{ s} < t < 0,6 \text{ s}$ .

Par ailleurs, il existe une distance  $b_2$ , appelée barrière de diffusion en deçà de laquelle la diffusion de spin n'agit plus, car les fréquences de résonances de deux spins nucléaires voisins, modifiées par le couplage avec le spin électronique, sont trop éloignées. Elle est définie comme étant égale à<sup>36</sup>

$$\gamma_I \left. \frac{dh_J}{dr} \right|_{r=b_2} a_0 = \Delta\omega_D. \quad (1 - 23)$$

$a_0$  est la distance entre spins I voisins (de rapport gyromagnétique  $\gamma_I$ ) et  $\Delta\omega_D$  est la largeur de raie dipolaire naturelle.  $h_J$  est le champ magnétique local créé par un ion paramagnétique J situé à une distance  $r$  de I qui provoque un déplacement de la fréquence de résonance nucléaire  $\gamma_I h_J$ . Ce champ est donné par :

$$h_J = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_J \hbar \langle J^z \rangle \frac{1}{r^3} \quad (1 - 24)$$

où  $\hbar\gamma_j\langle J^z \rangle$  est la moyenne temporelle du moment magnétique électronique local. Cette moyenne temporelle est donnée par la loi de Curie :

$$\gamma_j \hbar \langle J^z \rangle = \frac{(\hbar\gamma_j)^2 J(J+1)B_0}{3k_B T} \quad (1-25)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann.

La barrière de diffusion  $b_2$  vaut ainsi :

$$b_2 = \sqrt[4]{\frac{\mu_0 a_0 \gamma_I \gamma_j^2 \hbar^2 J(J+1)B_0}{4\pi k_B T \Delta\omega_D}}. \quad (1-26)$$

Ainsi, il existe une région  $r > b$  ( $b = \max(b_1, b_2)$ ) où la relaxation par diffusion de spin est à la fois plus efficace que la relaxation dipolaire directe ( $r > b_1$ ) et non inhibée par la dispersion des fréquences de résonance ( $r > b_2$ ). Il existe alors une température de spin nucléaire et le taux de relaxation nucléaire apparaît comme la moyenne des taux de relaxation de chacun des spins nucléaires, soit :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4}{3} \pi n_j \frac{C}{b^3} = \frac{C}{R^3 b^3} \quad (1-27)$$

avec  $C$  tel que :

$$C = \frac{2}{5} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 J(J+1) \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_j^2 \frac{\tau_1}{1 + \omega_I^2 \tau_1^2} \quad (1-28)$$

avec  $n_j$  la densité de spins en dopant  $J$ ,  $b$  le maximum de  $b_1$  et  $b_2$  et  $R$  le rayon de la sphère d'influence autour du dopant. Dans le cas où  $b = b_1$  (c'est-à-dire pour  $b_1 > b_2$ ), alors on a  $1/T_1 = C^{1/4} D^{3/4} R^{-3}$  : le coefficient  $D$  apparaît explicitement, on dit qu'on est dans le régime limité par la diffusion de spin. Si au contraire  $b = b_2$  (soit pour  $b_1 < b_2$ ), alors cette fois  $D$  n'apparaît plus dans l'expression du  $T_1$  :  $1/T_1 = C/R^3 b_2^3$ . On est dans le régime de diffusion de spin rapide.

Dans le proche environnement des ions magnétiques (pour  $r < b$ ), la diffusion de spin nucléaire est soit inhibée ( $r < b_2$ ), soit inefficace ( $r < b_1$ ), soit les deux. Elle n'est pas en mesure d'imposer une température de spin commune. On doit alors sommer les profils de relaxation de chaque noyau et la relaxation cesse d'être exponentielle. Cependant, cette contribution est souvent difficile à observer car (i) elle correspond à une faible fraction des noyaux en régime très dilué, (ii) la résonance de ces noyaux est déplacée hors de la raie principale et (iii) leur relaxation rapide peut échapper au protocole de mesure.

## 4.4 Mesures

Deux types de mesures ont été effectués : une acquisition simple de la *fid* et une mesure du temps de relaxation  $T_1$ . Ces deux types d'expériences sont détaillés ci-dessous.

### 4.4.1 Acquisition *one-pulse*

Il s'agit de l'acquisition classique en RMN : un champ radiofréquence est appliqué pendant une durée de l'ordre de quelques microsecondes de façon à faire basculer l'aimantation  $\vec{M}$  dans le plan (x,y). Après multiplication du signal *fid* par une exponentielle décroissante de largeur  $1/LB$  (pour *line broadening*) et transformée de Fourier, le spectre est obtenu.

### 4.4.2 Détermination du temps de relaxation spin-réseau

Pour déterminer une valeur du temps de relaxation longitudinal, il existe deux séquences : la première appelée inversion-récupération et la seconde saturation-récupération. Seule la dernière séquence a été utilisée au cours de la thèse pour les raisons exposées ci-après.

#### a) inversion-récupération

C'est la méthode habituelle pour mesurer  $T_1$  : une impulsion correspondant à une inversion de l'aimantation de façon à ce qu'elle soit selon l'axe  $-z$  est suivie, après un temps d'évolution  $\tau$  variable, d'une seconde impulsion d'une durée correspondant à un angle de rotation de  $90^\circ$ . La Figure 1 - 11 représente schématiquement cette séquence. Le temps  $D_0$  doit être au minimum égal à  $5 * T_1$  afin de permettre à l'aimantation de revenir entièrement selon  $z$ .

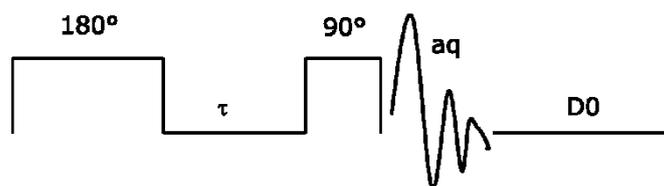


Figure 1 - 11 : séquence d'inversion-récupération.

L'aimantation vaut ainsi, pour chaque valeur de  $\tau$  :

$$M_z(\tau) = M_0(1 - 2 * \exp(-\tau/T_1)), \quad (1 - 29)$$

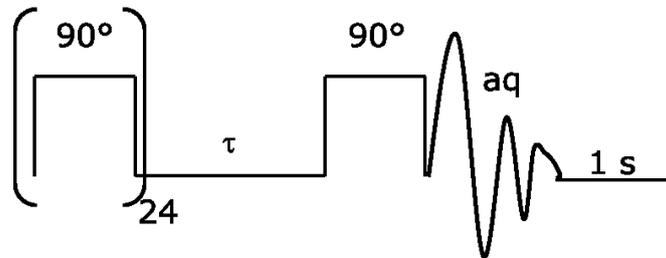
où  $M_0$  est l'intensité maximale de l'aimantation, obtenue à des temps  $\tau$  supérieurs à  $5 * T_1$ .

S'il n'y a qu'un seul type de spin, le tracé de  $\ln((M_0 - M_z) / 2 * M_0)$  en fonction de  $\tau$  est une droite dont la pente est égale à  $1 / T_1$ .

Cette séquence présente deux inconvénients majeurs : les longueurs des impulsions doivent être connues avec précision, tout comme une valeur approximative de  $T_1$ . Si les impulsions ne sont pas de la bonne longueur, alors le facteur 2 de l'équation (1 - 29) est à remplacer par un facteur ajustable  $\kappa$ . De plus, comme l'un des temps de la séquence doit durer  $5 \cdot T_1$ , cette séquence peut s'avérer très longue si la valeur de  $T_1$  est elle-même très grande. C'est cette raison qui nous a fait choisir la deuxième méthode, celle par saturation.

*b) saturation-récupération*

Son principe est de saturer l'aimantation, c'est-à-dire de l'annuler, en effectuant une série d'impulsions de  $90^\circ$  séparées entre elles par un temps très court puis, après un temps d'évolution  $\tau$  variable, appliquer une dernière impulsion de  $90^\circ$ . La Figure 1 - 12 représente schématiquement cette séquence.



**Figure 1 - 12 : séquence de saturation-récupération.**

L'avantage majeur de cette séquence est la durée de l'acquisition car le temps  $D_0$  de la séquence d'inversion (égal à  $5 \cdot T_1$ , donc variable d'un échantillon à un autre), est remplacé par un temps fixe (quel que soit l'échantillon) de l'ordre de la seconde. En effet, on souhaite que l'aimantation soit nulle en début de séquence (ce qui est réalisé par le train d'impulsions). De plus, la série d'impulsions (ici 24), permet de s'affranchir de la qualité de la précision dans les durées des impulsions. L'erreur estimée sur la valeur de  $T_1$  est de l'ordre de 5 %.

L'aimantation a pour valeur :  $M_z(\tau) = M_0 (1 - \exp(-\tau/T_1))$ . Le tracé de  $\ln(M_0 - M_z)/M_0$  en fonction de  $\tau$  est alors une droite de pente  $1/T_1$ . Afin de traduire un environnement qui diffère selon les spins, on préférera utiliser, au lieu d'une exponentielle simple, une exponentielle étirée, de forme  $\exp [(-\tau/T_1)^\beta]$  dans laquelle  $\beta$  prend une valeur comprise entre 0 et 1 : si  $\beta$  est proche de 1, le caractère exponentiel de la relaxation est avéré, ce qui signifie qu'il n'y a qu'un système homogène de spins.

## 4.5 Matériel

La totalité des mesures a été faite avec un spectromètre Apollo, fabriqué par Tecmag et vendu en France par RS2D, associé à un aimant supraconducteur Oxford de 8,48 T (valeur du champ  $B_0$ ), ce qui correspond à une fréquence de résonance du proton de 360 MHz et du phosphore-31 de 145 MHz. Une faible quantité d'échantillon sous forme de poudre (environ 200 mg) est placée dans un rotor en zircone de 4 mm de diamètre, fermé par un bouchon en Kel-f ®. Le tout est placé dans une sonde multinoyaux Bruker où le rotor peut tourner à l'angle magique à une vitesse allant jusqu'à 15 kHz. Les spectres ont été référencés par rapport à une référence externe : de l'acide phosphorique dilué à 15 % en masse dans l'eau.

## 4.6 Emploi de la RMN dans des études connexes

La RMN a été utilisée par d'autres auteurs. Nous ne citerons ici que quelques travaux, qui se rapprochent des nôtres. Ainsi, Palke et Stebbins ont, en 2011, étudié des phosphates de terres rares dopés en ions néodyme ou cérium.<sup>65</sup> Ils ont observé des pics qu'ils qualifient de paramagnétiques, c'est-à-dire des pics qui sont attribués à des atomes de  $^{31}\text{P}$  ayant un centre paramagnétique comme proche voisin. Ces pics sont repérables par un astérisque (\*) sur le spectre du haut de la Figure 1 - 13 pour lequel le temps de répétition  $D_0$  est très petit devant le temps de relaxation (typiquement, 50 ms pour un  $T_1$  d'environ 10 s pour un échantillon dopé à 1 % en  $\text{Nd}^{3+}$ ). Ce temps de répétition très court permet dans un temps équivalent de faire un nombre d'acquisitions beaucoup plus élevé que si l'on avait tenu compte du  $T_1$ . Dans ce cas, le pic principal, non perturbé par un centre paramagnétique, et donc non déplacé, n'a pas le temps de relaxer entièrement et son intensité est alors sous-estimée : le spectre n'est pas quantitatif, mais cela permet de visualiser les pics satellites des noyaux minoritaires proches des ions magnétiques et qui, de ce fait, relaxent rapidement.

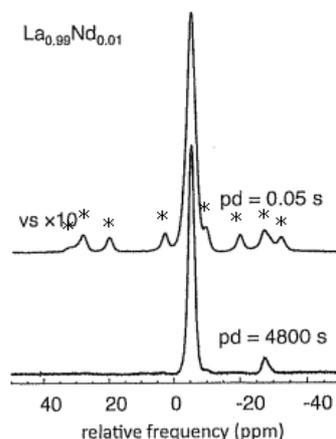


Figure 1 - 13 : spectres de  $\text{LaPO}_4:\text{Nd}$  1 % avec deux temps de répétition différents : 50 ms en haut et 4 800 s en bas. L'intensité relative du spectre du haut a été multipliée par 10 par rapport à celui du bas par les auteurs. Les astérisques (\*) indiquent les pics « paramagnétiques ». Spectres d'après Palke et coll.<sup>65</sup>

Levin et coll.<sup>49</sup> ont eux aussi utilisé la RMN, cette fois-ci en mesurant les temps de relaxation nucléaire du plomb-207 et du tellure-125 sur un matériau thermoélectrique ayant subi des traitements thermiques plus ou moins rapides. Sur la Figure 1 - 14 est tracée, pour ces deux noyaux, la mesure de l'aimantation en fonction du temps d'évolution  $t_{\text{rec}}$  sur une échelle semi-logarithmique : il y a deux temps de relaxation, ce qui est dû à une inhomogénéité dans le matériau des électrons libres, non détectable par les techniques classiques telles que l'effet Hall. Ce type de représentation sera également employé dans notre étude.

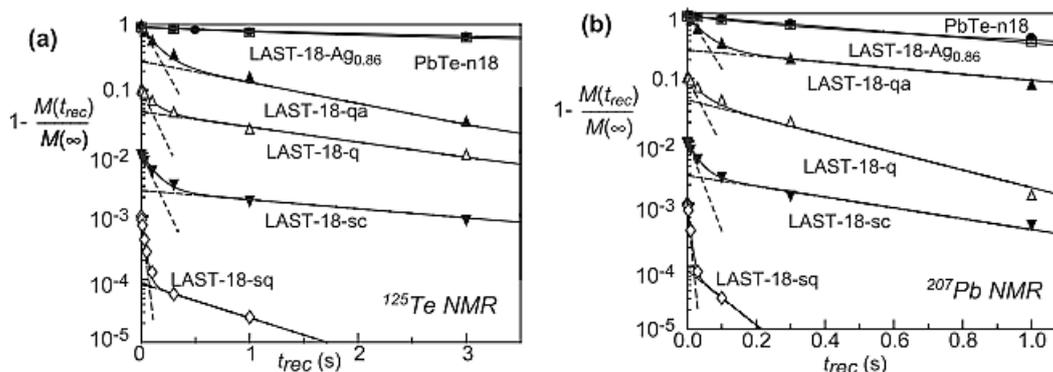


Figure 1 - 14 : obtention des temps de relaxation par saturation-récupération sur deux noyaux ( $^{125}\text{Te}$  à gauche et  $^{207}\text{Pb}$  à droite), sur différents thermoélectriques ayant subi des traitements thermiques différents. Figure d'après Levin et coll.<sup>49</sup>

*La RMN paraît être une technique adéquate à la caractérisation d'échantillons dopés, que ce soit qualitativement comme l'ont fait Palke et Stebbins ou avec les mesures de temps de relaxation longitudinaux que Levin a utilisées.*

## 5 Nos échantillons

Après avoir discuté des différentes techniques de détermination du taux de dopage, nous allons maintenant présenter notre matériau modèle : le phosphate de lanthane.

Le phosphate de lanthane est un composé étudié depuis quelques années au sein du groupe de chimie du solide du laboratoire pour ses applications comme luminophore et pour son utilisation dans le domaine de l'éclairage. La thèse de Valérie Buissette, effectuée au laboratoire<sup>9</sup>, a mis en évidence la possibilité d'obtenir le composé  $\text{LaPO}_4$  hydraté dopé par différents ions lanthanides ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ) sous la forme de nanoparticules grâce à une synthèse par coprécipitation à 90 °C. Cette synthèse nous servira de base pour élaborer notre composé de référence même si, nous le verrons par la suite, les conditions de synthèse doivent être modifiées. Les nanoparticules obtenues correspondent à la phase hydratée, appelée rhabdophane. Après un recuit effectué à haute température (à plus de 800 °C<sup>43, 53</sup>), la phase monazite, qui est déshydratée, peut être obtenue. Les propriétés structurales des formes hydratée et recuite du phosphate de lanthane sont rappelées Tableau 1 - 4.

Pour caractériser les matériaux obtenus, les méthodes classiques d'analyse par diffraction des rayons X seront employées (DRX), mais également les analyses thermogravimétrique et différentielle (ATG et ATD).

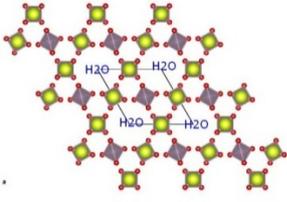
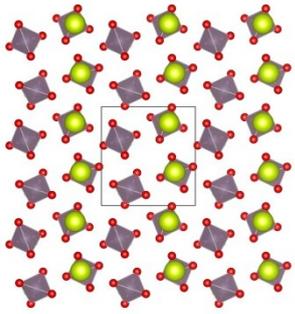
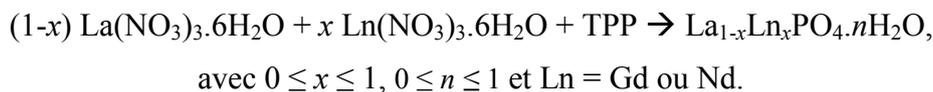
	rhabdophane	monazite
formule	$\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $0 \leq n \leq 1$ )	$\text{LaPO}_4$
structure		
système	hexagonal	monoclinique
groupe d'espace	$P6_22$ (180)	$P2_1/n$ (14)
fiche JCPDS	01-075-1881	01-083-0651
nombre $Z$ de formules par maille	3	4
paramètres de maille	$a = b = 7,0810 \text{ \AA}$ ; $c = 6,4680 \text{ \AA}$ ; $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$ $V = 280,86 \text{ \AA}^3$	$a = 6,8313 \text{ \AA}$ ; $b = 7,0705 \text{ \AA}$ ; $c = 6,5034 \text{ \AA}$ ; $\gamma = 103,27^\circ$ ; $\alpha = \beta = 90^\circ$ $V = 305,73 \text{ \AA}^3$
densité	$4,19 \text{ g/cm}^3$	$5,33 \text{ g/cm}^3$
distance La-O moyenne ( $\text{\AA}$ )	2,5	2,5
distance P-P moyenne ( $\text{\AA}$ )	4,1	4,2
distance P-La moyenne ( $\text{\AA}$ )	3,5	3,6
distance P-O moyenne ( $\text{\AA}$ )	1,6	1,5

 Tableau 1 - 4 : propriétés structurales des formes hydratée et recuite de  $\text{LaPO}_4$ .<sup>9</sup>

## 5.1 Synthèse

Il existe dans la littérature différentes méthodes de synthèse des phosphates de terre rare : par voie solide<sup>7, 19, 65, 90</sup>, par coprécipitation<sup>11, 33, 54, 73, 85, 94</sup>, par voie hydrothermale<sup>29, 75, 88, 97</sup> ou bien par flash-combustion.<sup>24</sup>

La synthèse par coprécipitation, que nous utiliserons, se fait en deux étapes. Nous nous référons aux travaux de Valérie Buissette effectués pendant sa thèse dans le laboratoire, permettant d'obtenir des nanoparticules colloïdales.<sup>12</sup> Ainsi, à des précurseurs de terre rare  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en quantités stœchiométriques, nous ajoutons un précurseur de phosphore dans les proportions de trois atomes de phosphore pour un atome de terre rare, le tripolyphosphate de sodium, qui par la suite sera noté TPP :



Ce mélange est maintenu sous agitation à 90 °C pendant 3 h puis dialysé pour enlever les sels restants. La dialyse dure jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de dialyse soit constante et de l'ordre de 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Après séchage à l'étuve, la phase rhabdophane  $\text{LaPO}_4 \cdot \text{Ln} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  est obtenue. Elle contient  $n$  molécules d'eau ( $n \approx 0,5$ ) situées dans des canaux<sup>63</sup>, ainsi que le montre la Figure 1 - 15.

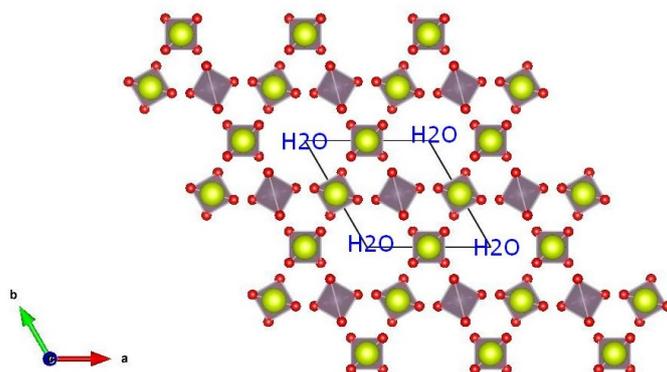
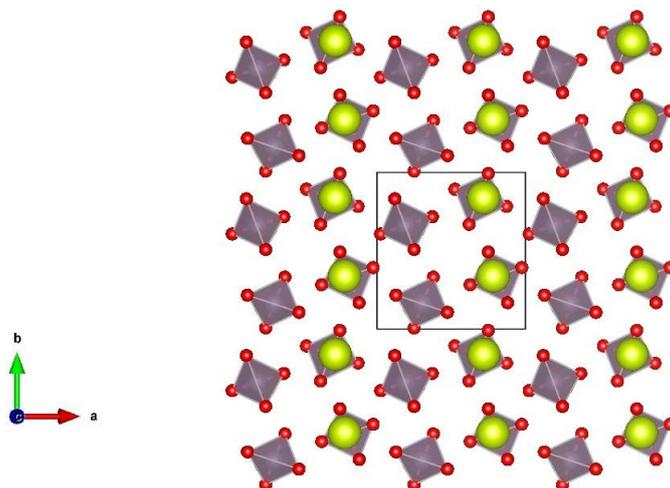


Figure 1 - 15 : représentation avec le logiciel Vesta<sup>61</sup> de la phase rhabdophane. Les terres rares sont en vert clair, les oxygènes en rouge et les tétraèdres de  $\text{PO}_4^{3-}$  en gris. Les canaux contiennent les molécules d'eau.

Les particules de rhabdophane issues de cette synthèse sont de taille nanométrique et parfaitement stables en solution aqueuse.<sup>10</sup> Cette stabilité colloïdale a été optimisée par Valérie Buissette qui a montré que la présence d'un excès de précurseur TPP permet d'augmenter cette stabilité en gardant des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  en surface des nanoparticules. Grâce à la

charge répulsive entre les nanoparticules, leur agrégation est très limitée. Ces particules de rhabdophane peuvent être recuites pendant 4 h à 1 000 °C pour donner la phase monazite (Figure 1 - 16). Bien entendu, après un tel recuit, l'aspect nanométrique est perdu puisqu'à de telles températures les nanoparticules coalescent et frittent pour donner des grains micro-niques.



**Figure 1 - 16 : représentation avec le logiciel Vesta<sup>61</sup> de la phase monazite avec les terres rares en vert clair, les oxygènes en rouge et les tétraèdres de  $\text{PO}_4^{3-}$  en grisés.**

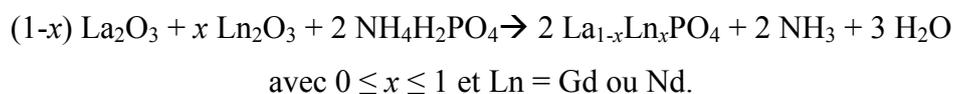
Cependant, comme nous le verrons par la suite, la présence de molécules d'eau dans la structure rhabdophane nous empêche d'utiliser la mesure des temps de relaxation de  $^{31}\text{P}$  pour déterminer le taux de dopage en espèces paramagnétiques. Nous nous concentrerons donc sur l'étude de la phase déshydratée, la monazite, obtenue après recuit. Dans ce contexte, nous n'avons pas à nous préoccuper de la taille des particules, ni de leur stabilité en solution. Les conditions de synthèse ont donc été légèrement modifiées par rapport au travail de Valérie Buissette :

- les précurseurs (TPP et nitrates de lanthane, de néodyme ou de gadolinium), préalablement dissous dans l'eau à 0,1 mol/L sont placés dans des pots en téflon hermétiquement fermés à l'étuve pendant 3 heures à 90 °C. Après dialyse et séchage à l'étuve, un recuit pendant 4 h à 1 000 °C permet d'obtenir la phase monazite.
- le rapport P:Ln, fixé à 3:1 pour garantir une bonne stabilité colloïdale a été ramené à 1:1 pour étudier l'influence d'un excès de phosphore.

En parallèle à la synthèse par coprécipitation, une autre méthode a été employée, celle par voie solide.<sup>7</sup> Elle permet l'obtention directe de la phase monazite. Les précurseurs, des

oxydes de terres rares  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  et du phosphate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , ont tout d'abord été mélangés en quantités stœchiométriques soit manuellement dans un mortier en agate, soit en utilisant un broyeur planétaire en zircone. Ils ont ensuite subi un traitement thermique sous atmosphère ambiante où un premier pallier assez court (typiquement 2 h) à 1 000 °C a permis d'éliminer l'ammoniac  $\text{NH}_3$ . Ensuite, après un nouveau mélange dans les mêmes conditions, le mélange a subi un traitement thermique à 1 400 °C pendant 8 heures. Dans le cas d'un broyage mécanique, la vitesse du bol du broyeur est de 250 tours/min appliqué pendant 20 min.

La réaction est donc la suivante :



## 5.2 Caractérisations structurales

Les différents composés obtenus ont été analysés par ATD/ATG, Microscopie Électronique à Balayage et à Transmission et DRX. Une analyse détaillée des résultats obtenus est donnée ci-après.

### 5.2.1 ATD/ATG

Les analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle de la phase rhabdophane montrent trois points notables (Figure 1 - 17) :

- tout d'abord, aux alentours de 120 °C, un premier pic endothermique correspondant à une perte de masse. Ce pic est attribué à la perte de l'eau adsorbée à la surface des nanoparticules.
- vers 300 °C, un second pic endothermique, également associé à une perte de masse, qui correspond à une deuxième perte d'eau, celle qui est incluse dans les canaux de la structure rhabdophane. Mooney la suppose zéolitique.<sup>63</sup> Nous pouvons ainsi déterminer le nombre  $n$  de molécules d'eau incluses dans la phase rhabdophane. Cette eau permet de stabiliser la phase.<sup>53, 54, 63</sup> Nous trouvons ici  $n \approx 0,5$  mol, résultat conforme à celui obtenu dans les publications de Lucas et Glorieux pour des synthèses par coprécipitation.<sup>54, 34</sup>
- enfin, vers 560 °C, un pic exothermique, sans perte de masse associée, montrant la transformation de la phase rhabdophane en monazite. Glorieux et coll.

trouve que les valeurs des températures de la transition de phases peuvent être comprises entre 400 et 900 °C. Cette dispersion en température est due selon eux à la rampe de température appliquée pour passer de la phase rhabdophane à la phase monazite.<sup>34</sup>

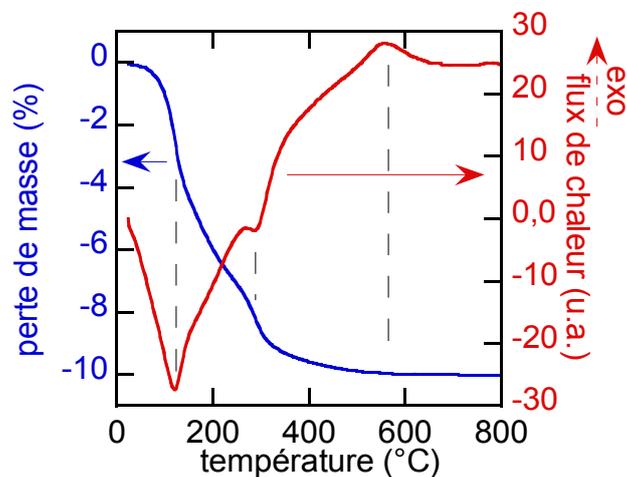
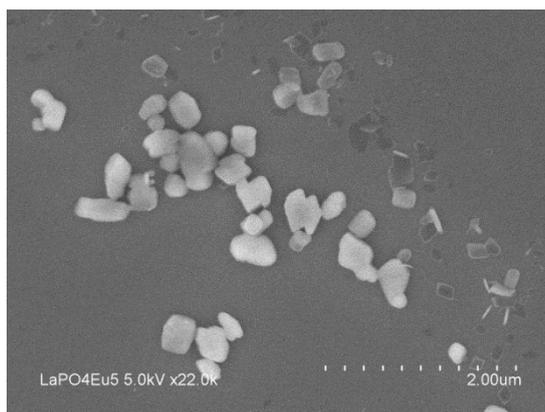


Figure 1 - 17 : ATD/ATG de la phase rhabdophane de  $\text{LaPO}_4$  entre 50 et 800 °C, avec une rampe de 10 °C/min.

Effectuer le recuit à 1 000 °C permet donc de s'assurer que la phase rhabdophane est entièrement transformée en monazite.

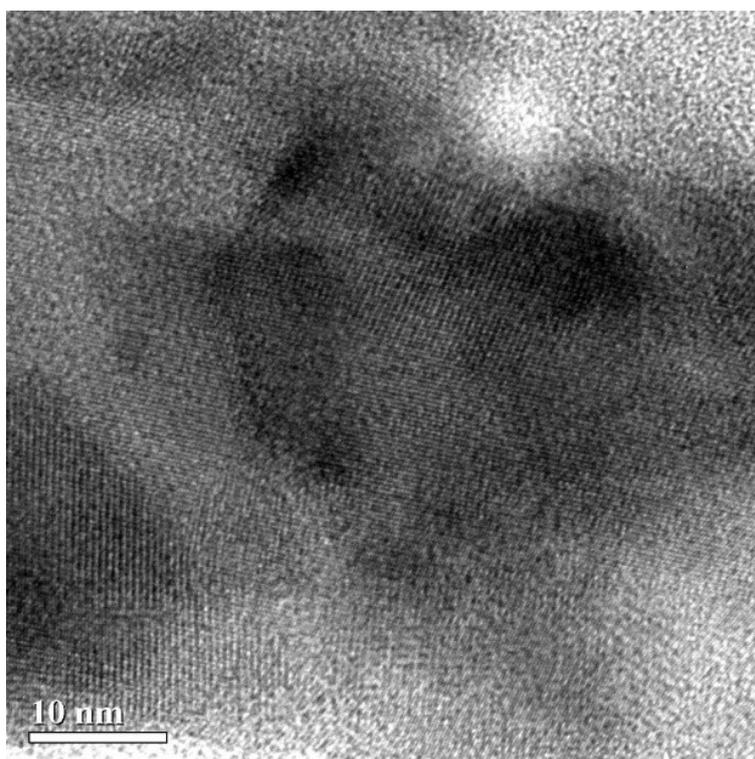
### 5.2.2 Microscopies

Les particules de la phase hydratée obtenues selon la méthode décrite au paragraphe 5.1 sont polyédriques, avec des facettes de l'ordre de la dizaine de nanomètres de long. Elles ont été observées au MEB (Figure 1 - 18).



**Figure 1 - 18 : image MEB de nanoparticules de LaPO<sub>4</sub>:Eu 5 % sous sa phase rhabdophane. Cliché de Mélanie Poggi.**

Une observation par microscopie électronique à transmission haute résolution a été faite sur les particules de la phase monazite. Une photo caractéristique est présentée Figure 1 - 19, sur laquelle des plans cristallins sont bien visibles.

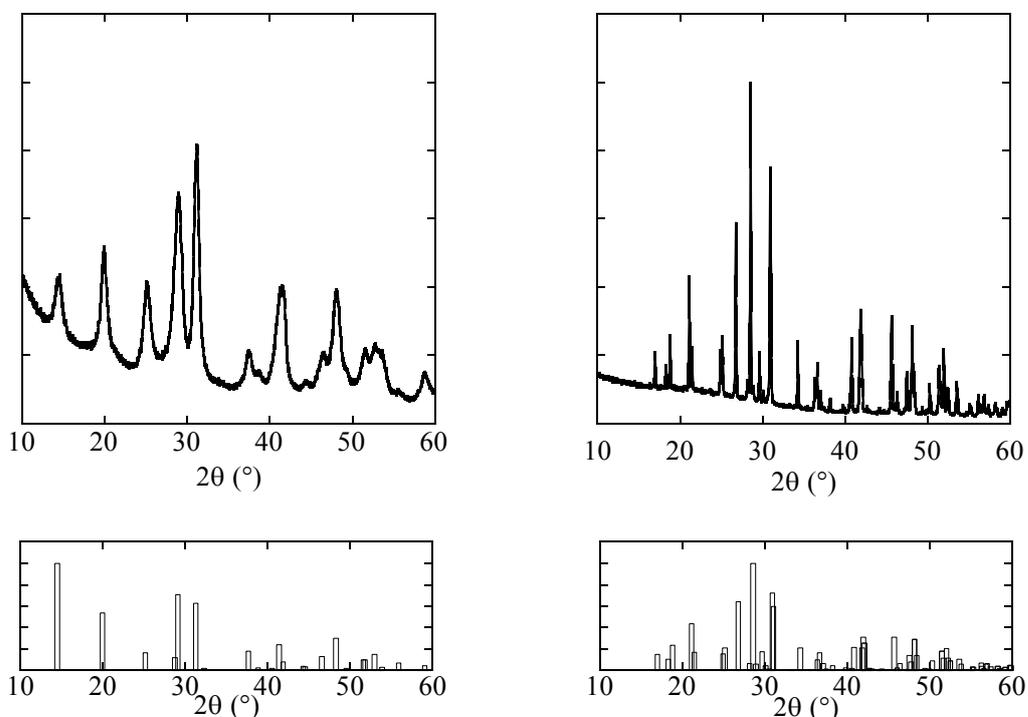


**Figure 1 - 19 : cliché de HR-MET sur un échantillon de LaPO<sub>4</sub>:Nd 1 % sous sa phase monazite. Photo prise par Éric Larquet.**

### 5.2.3 Diffraction des Rayons-X

La diffraction des rayons-X a été faite sur un diffractomètre sur poudre X'Pert (40 kV, 40 mA) avec en incidence la raie K<sub>α</sub> du cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,5418740 \text{ \AA}$ ).

La Figure 1 - 20 compare les diagrammes expérimentaux des mélanges des nitrates de terres rares et du TPP avant et après recuit 4 h à 1 000 °C aux fiches PDF du phosphate de lanthane dans sa phase rhabdophane (à gauche) et monazite (à droite). Elle confirme que nous obtenons le produit souhaité sans impureté.



**Figure 1 - 20 : diagrammes de diffraction de rayons-X du  $\text{LaPO}_4$  obtenu avant et après recuit à 1000 °C et fiches JCPDS des phases rhabdophane et monazite, respectivement numéro 01-075-1881 et 01-083-0651.**

Chaque diagramme de diffraction X est ajusté avec le logiciel Fullprof.<sup>71</sup> On en déduit les paramètres de maille de l'échantillon en utilisant la méthode de Le Bail.<sup>48</sup> On considère que les raies de diffraction sont de type pseudo-Voigt, et on affine par la méthode des moindres carrés l'ensemble du diagramme en ajustant en particulier les paramètres de maille du cristal. Un fichier d'affinement typique de nos particules de  $\text{LaPO}_4$  (fichier dit « .pcr ») est présenté en annexe. La Figure 1 - 21 montre que les paramètres de maille des deux phases suivent une loi linéaire décroissante en fonction de  $x$ , pour tout  $x$  compris entre 0 et 1. Le rayon du néodyme étant plus petit que celui du lanthane qu'il remplace (124,9 pm contre 130,0 pm lorsqu'ils sont tous deux en coordination 8), il y a contraction de la maille lorsque le taux de dopant augmente. Les paramètres de maille respectent la loi de Vegard<sup>87</sup> : l'incorporation des dopants paramagnétiques au sein de la matrice phosphate se fait bien par substitution, comme cela a déjà été montré dans la littérature pour les phosphates de lanthane dopés avec du néodyme<sup>68</sup> ou du gadolinium<sup>85</sup> mais aussi avec les autres ions terres rares (La-

Ce<sup>22, 39, 93</sup>, La-Sm<sup>46</sup>, La-Eu<sup>27, 28, 93</sup>). C'est pourquoi ce composé a été choisi comme référence pour notre étude.

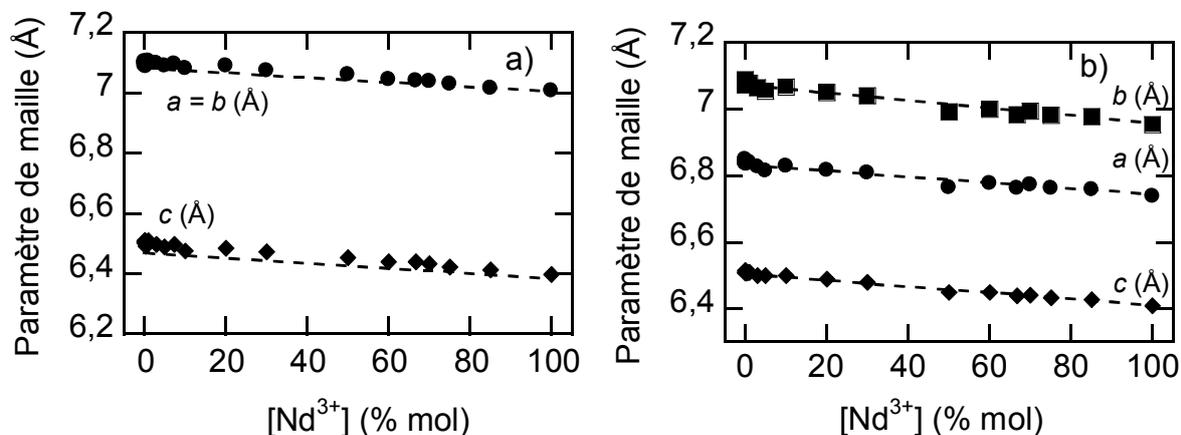


Figure 1 - 21 : paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  des phases rhabdophane (a) et monazite (b) en fonction du taux de néodyme. Sur les figures sont représentées en pointillés les droites reliant les paramètres de maille du LaPO<sub>4</sub> au NdPO<sub>4</sub>, avec comme fiches respectives 01-075-1881 et 00-050-0620 pour la phase rhabdophane et 01-083-0651 et 00-025-1065 pour la phase monazite.

La diffraction des rayons-X permet également d'obtenir une valeur de la longueur de cohérence  $L_c$ , qui correspond à la taille moyenne des domaines cristallins. Celle-ci est donnée par la formule de Scherrer<sup>76</sup> :

$$L_c = \frac{\kappa \lambda}{FWHM \cos \vartheta}$$

où  $\kappa$  est un facteur de forme, pris ici égal à 0,9,  $\lambda$  la longueur d'onde incidente du monochromateur, ici la raie K<sub>α</sub> du cuivre (1,5418740 Å) et FWHM la largeur à mi-hauteur (exprimée en radians) du pic à la position  $2\theta$ .

On trouve  $L_c \approx 13 \pm 3$  nm pour la phase rhabdophane (mesurée sur la raie (1,0,2) à  $2\theta = 31,2^\circ$ ) et  $130 \pm 20$  nm pour la phase monazite (mesurée sur la raie (0,2,0) à  $2\theta = 26,5^\circ$ ). Cette longueur pour la phase rhabdophane est comparable à celle obtenue par diffusion de la lumière (ddl), qui est de l'ordre de la dizaine de nanomètres (Figure 1 - 22). Nous avons donc pour la phase rhabdophane des monocristaux de taille nanométrique comme attendu pour ce type de synthèse.

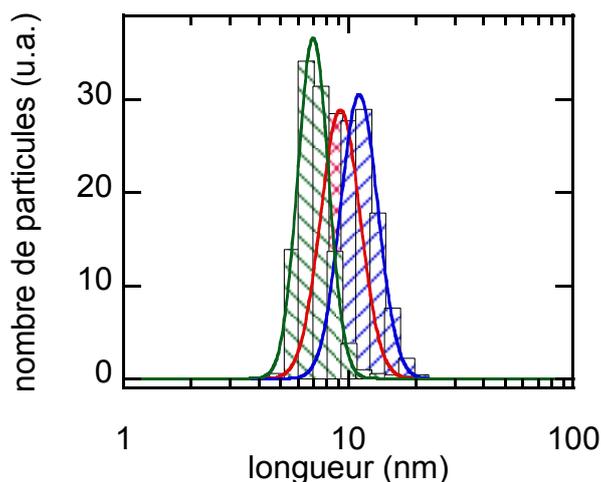


Figure 1 - 22 : ddl d'un échantillon dopé 1 % en néodyme et ajustement par une loi de distribution de type log-normale. \* En pratique, trois mesures sont faites successivement sur un même échantillon, toutes trois représentées ici.

#### 5.2.4 Analyse élémentaire

Huit échantillons dopés à 1 ou 5 % en néodyme ou en gadolinium en phase rhabdophane et monazite ont été envoyés au Service Central d'Analyses du CNRS à Vernaison (Rhône). Les résultats pour chacune des deux phases sont résumés dans le Tableau 1 - 5 :

échantillon	phase rhabdophane		phase monazite	
	$[\text{Ln}^{3+}]/[\text{La}^{3+}]$	$[\text{P}]/([\text{Ln}^{3+}] + [\text{La}^{3+}])$	$[\text{Ln}^{3+}]/[\text{La}^{3+}]$	$[\text{P}]/([\text{Ln}^{3+}] + [\text{La}^{3+}])$
$\text{La}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{PO}_4$	0,012	1,294	0,011	1,292
$\text{La}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{PO}_4$	0,053	1,450	0,049	1,424
$\text{La}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}\text{PO}_4$	0,011	1,205	0,01	1,111
$\text{La}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{PO}_4$	0,051	1,217	0,052	1,190

Tableau 1 - 5 : taux de dopage et quantité de phosphore effectivement mesurés dans les phases rhabdophane et monazite par ICP/MS.

Les rapports  $[\text{Ln}^{3+}]/[\text{La}^{3+}]$  sont en accord avec ceux attendus pour les huit échantillons. En revanche, le rapport  $[\text{P}]/[\text{TR}]^\dagger$  attendu pour  $\text{LaPO}_4$  est égal à 1. Or, les rapports expérimentaux sont systématiquement supérieurs à cette valeur et varient d'un échantillon à un autre. Cela peut s'expliquer par la non stœchiométrie entre les précurseurs des terres rares et du

\* c'est-à-dire de type :  $y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} e^{-\frac{(\ln x/x_c)^2}{2w^2}}$  où  $x_c$  est la valeur moyenne et  $w$  l'écart-type.

†  $\text{TR} = \text{La} + \text{Ln}$

phosphore nécessaire à la stabilité des colloïdes. Les phosphores excédentaires se retrouvent en surface comme le montreront les expériences RMN de la prochaine partie.

*Nous venons de voir que nous pouvons obtenir une solution solide de  $La_{1-x}Nd_xPO_4$ , pour  $0 \leq x \leq 1$ , de phase hydratée ou non, cristallisée dans les deux cas. La phase déshydratée, la monazite, est caractérisée par une longueur de cohérence de l'ordre de la centaine de nanomètres et sera employée dans la suite comme matériau modèle.*

## 6 Conclusion

Cette première partie nous a permis de voir en quoi la connaissance précise des taux de dopage et de leur homogénéité au sein d'une matrice est importante. Différentes méthodes de caractérisation ont été présentées, certaines ont été utilisées pour caractériser notre matériau modèle, et nous nous sommes particulièrement intéressé à l'une d'entre elles : la résonance magnétique nucléaire. C'est cette technique que nous allons mettre en œuvre dans la suite de ce manuscrit, et plus particulièrement l'étude du phénomène de relaxation. Enfin, le phosphate de lanthane a été caractérisé. Les courbes des analyses thermogravimétrique et différentielle montre que la transition entre les phases rhabdophane (hydratée) et monazite (non hydratée) se situe vers 600 °C. La microscopie à transmission haute résolution montre que la phase monazite est cristalline, ce qui est confirmé par la diffraction des rayons-X : l'incorporation de dopant néodyme fait évoluer les paramètres de maille qui suivent la loi de Vegard. Cette incorporation est homogène.



# APPLICATION À UN COMPOSÉ MODÈLE

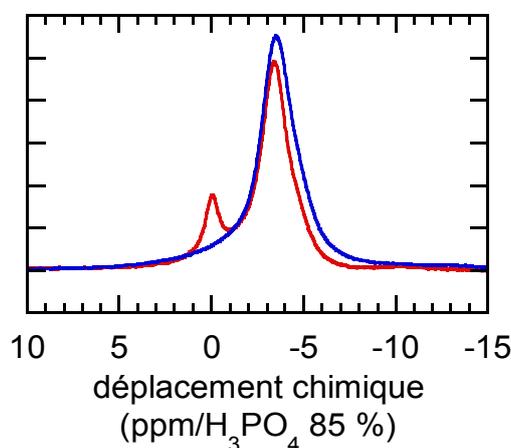
Comme expliqué précédemment, nous souhaitons montrer dans cette thèse qu'il est possible d'utiliser la RMN et plus précisément la dynamique de relaxation pour déterminer le taux de dopage en ions paramagnétiques d'une matrice diamagnétique. Notre intérêt se porte essentiellement sur les faibles taux de dopage pour lesquels les autres méthodes de caractérisation se montrent peu sensibles. Afin de démontrer la faisabilité de la méthode, nous avons choisi d'étudier dans un premier temps un composé modèle, le phosphate de lanthane  $\text{LaPO}_4$  dopé par des ions néodyme ou gadolinium. Nous l'avons choisi pour plusieurs raisons. Les ions magnétiques  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  sont connus pour se substituer aisément à l'ion  $\text{La}^{3+}$  diamagnétique dans cette matrice. Le phosphore-31 ( $^{31}\text{P}$ ) est un noyau très sensible en RMN avec une abondance isotopique de 100 % et un rapport gyromagnétique élevé. Enfin, ce composé a déjà été largement caractérisé dans la littérature et étudié au laboratoire PMC.

La synthèse et la caractérisation de  $\text{LaPO}_4$  ont été détaillées dans la première partie de ce manuscrit. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de nos expériences de RMN et de RPE sur  $\text{LaPO}_4$  à différents taux de dopage en  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$ . Ces expériences couplées nous apporteront des informations supplémentaires sur les mécanismes de relaxation. Les mesures de relaxation nucléaire et électronique sont confrontées à la théorie exposée dans le chapitre précédent.



## 1 Caractérisation du $\text{LaPO}_4$ par spectroscopie RMN

Le spectre de RMN du solide du phosphore-31 de nanoparticules de la phase rhabdophane de  $\text{LaPO}_4$ , en rotation à l'angle magique à 15 kHz, présente trois pics (tracé rouge de la Figure 2 - 1). Le premier, majoritaire, se situe à -3,9 ppm et correspond au phosphore de  $\text{LaPO}_4$ .<sup>11, 34</sup> L'identification des deux autres, une raie relativement fine à 1,6 ppm et une raie plus large située vers -12 ppm n'est pas évidente. Buissette et Moreau<sup>11</sup> les attribuent à des espèces polymériques, le premier au lanthane – pyrophosphate et le second au lanthane – tripolyphosphate. Ces deux pics disparaissent après mise à l'étuve de l'échantillon à 110 °C pendant 2 h (tracé bleu de la Figure 2 - 1), ce qui laisse à penser qu'il s'agit d'espèces hydratées de surface.



**Figure 2 - 1 : spectres RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique ( $\omega_{\text{rot}} = 15$  kHz) de  $\text{LaPO}_4$  en phase rhabdophane, brut de synthèse (en rouge) ou étuvé à 110 °C (en bleu).**

Après transformation de la phase rhabdophane en monazite par un recuit de 4 h à 1 000 °C, on observe un déplacement de la raie principale, qui passe de -3,9 à -4,2 ppm (Figure 2 - 2a), ce qui est conforme à la littérature.<sup>34</sup> La phase monazite présente également une raie large aux environs de -20 ppm, absente de la phase hydratée. Cette raie a déjà été observée et notée AM (sûrement pour phase amorphe) par Palke et Stebbins sans toutefois qu'une identification précise lui soit attribuée.<sup>65</sup> Elle peut représenter jusqu'à 90 % de la raie principale à -4,2 ppm. On observe également sur certains échantillons (Figure 2 - 2b) des pics à -36 et -46 ppm qui correspondent à la phase  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ .<sup>7</sup> Ces deux variations entre échantillons sont probablement dues au mode de synthèse. En effet, la dialyse est arrêtée au moment où la conductivité de l'eau de dialyse est de 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , ce qui n'est pas la valeur de la conductivité à l'intérieur des membranes. Quelques mesures effectuées dans ces membranes montrent que la conductivité peut aller jusqu'à 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , signe que la dialyse n'aurait pas dû être stoppée.

La phase  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  est difficilement détectable en diffraction des rayons-X, car sa raie de diffraction la plus intense est proche de celles de  $\text{LaPO}_4$ .

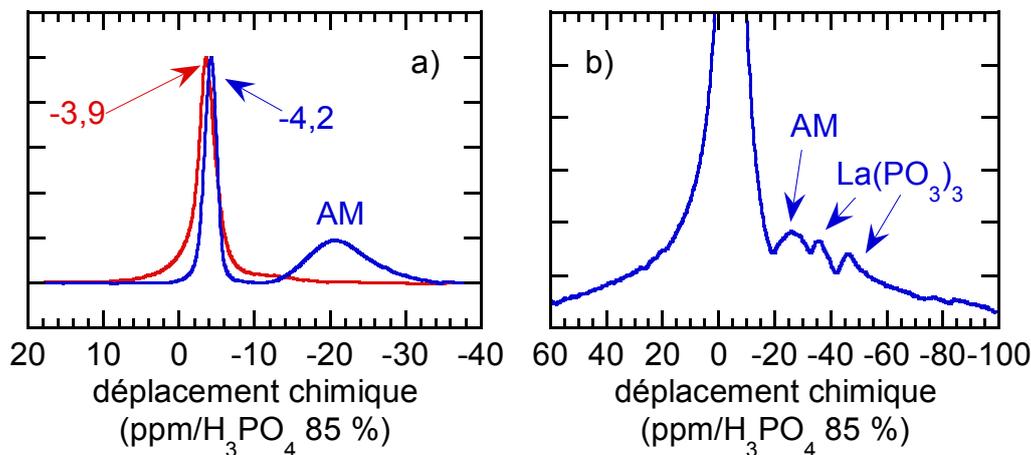


Figure 2 - 2 : a) spectres RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique ( $\omega_{\text{rot}} = 15 \text{ kHz}$ ) des phases rhabdophane (en rouge) et monazite (en bleu) de  $\text{LaPO}_4$ . b) : zoom sur le spectre en rotation de la phase monazite de  $\text{LaPO}_4$  dopé à 1 % en  $\text{Nd}^{3+}$ .

Pour déterminer l'origine du pic AM, nous avons effectué des recuits à plus hautes températures (1 200 et 1 400 °C). Les spectres RMN de ces échantillons recuits sont présentés sur la Figure 2 - 3a) : la phase AM et les différentes traces d'impuretés de  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  disparaissent lorsque la température de recuit augmente ; il semble donc que la température d'évaporation de ces composés soit comprise entre 1 000 et 1 200 °C, en accord qualitatif avec Colomer et Mosa qui indiquent une température d'évaporation de 1 220 °C pour  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ .<sup>17</sup>

Nous avons également synthétisé du phosphate de lanthane en utilisant des proportions stœchiométriques de phosphore et de terres rares. Dans ces conditions, le pic AM n'apparaît pas, comme le montrent les spectres de la Figure 2 - 3b). Ce résultat suggère que le pic AM est dû à la présence de phosphore en excès. Il pourrait provenir d'espèces de surface et correspondre à une phase  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Nous avons donc été capable de synthétiser des particules de monazite de  $\text{LaPO}_4$  sans phase parasite. Nous avons néanmoins conservé pour la plupart des mesures de temps de relaxation la synthèse utilisant un excès de phosphore qui permet la préparation de nanoparticules stables, après avoir vérifié que les temps de relaxations mesurés sont les mêmes, indépendamment des proportions utilisées.

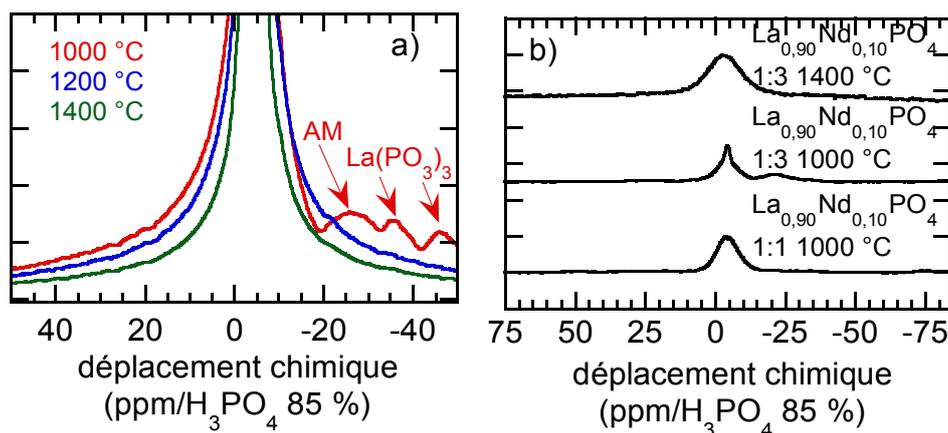


Figure 2 - 3 : spectres RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\omega_{\text{rot}} = 15 \text{ kHz}$ ) de la phase monazite de  $\text{LaPO}_4\text{:Nd 1 \%}$ . a) : pour des recuits à différentes températures et b) : en fonction de la température de recuit et de la proportion de terres rares et de phosphore lors de la synthèse (la notation 1:3 correspond à un atome de terre rare pour trois atomes de phosphore).

Le spectre RMN d'un échantillon de monazite dopé à 1 % en  $\text{Nd}^{3+}$  est présenté sur la Figure 2 - 4, avec un temps de répétition entre chaque acquisition de 50 ms. Un temps de répétition aussi court permet, à nombre d'impulsions constant, de favoriser l'apparition de raies qui relaxent rapidement. Outre les raies à -4,2 ppm et -20 ppm, on observe des pics supplémentaires, désignés par les lettres A à F, conformément à la notation de Palke et Stebbins.<sup>65</sup> Ils correspondent à des  $^{31}\text{P}$  ayant pour seconds voisins des ions  $\text{Nd}^{3+}$ . Ils sont qualifiés de « paramagnétiques » car la position de leur raie de résonance est décalée par rapport aux phosphores « diamagnétiques » du fait d'un couplage hyperfin avec les néodymes voisins par super échange *via* les atomes d'oxygène. On pourrait s'attendre à observer, à d'autres déplacements chimiques, les  $^{31}\text{P}$  ayant deux ions néodyme comme seconds voisins. Ils ne sont pas visibles à cause, d'une part, de leur trop faible concentration (le taux de dopage en néodyme n'est ici que de 1 %) et, d'autre part, de leur trop court temps de relaxation.

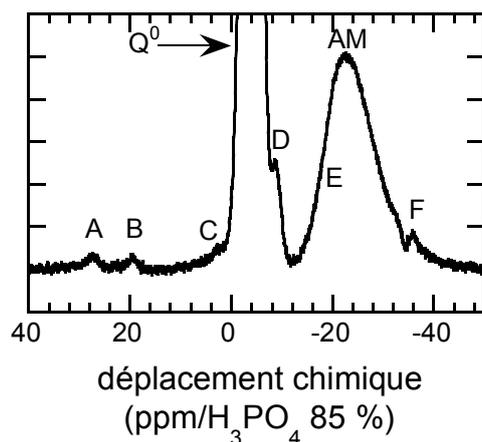


Figure 2 - 4 : spectre RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique ( $\omega_{\text{rot}} = 15 \text{ kHz}$ ) de la phase monazite de  $\text{LaPO}_4:\text{Nd} 1 \%$  obtenu avec un temps de répétition de 50 ms. Les notations sont celles de Palke et Stebbins.<sup>65</sup>

La Figure 2 - 5a) présente l'évolution des spectres de  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4$  sous sa forme monazite, pour  $x$  allant de 0 (en haut,  $\text{LaPO}_4$ ) à 1 (en bas,  $\text{NdPO}_4$ ). Les spectres ont été obtenus avec un temps d'échantillonnage  $d\omega$  de 2  $\mu\text{s}$  et un temps de répétition au moins égal à  $5 \cdot T_1$  pour que l'acquisition reste quantitative. Les spectres présentés ont été normalisés en masse et en nombre d'acquisitions, variable selon les échantillons. On remarque d'une part un élargissement croissant du spectre dû à la forte anisotropie du déplacement paramagnétique et d'autre part une modification du déplacement chimique isotrope de -4,2 ppm pour  $\text{LaPO}_4$  à environ -260 ppm pour  $\text{NdPO}_4$ . Le déplacement isotrope de  $\text{NdPO}_4$  a été obtenu en faisant varier la vitesse de rotation de l'échantillon (Figure 2 - 5b) : il ne correspond pas, contrairement à ce que nous pourrions attendre, à la raie la plus intense du spectre. Il est aussi important de noter pour la suite de l'étude que la ligne de base est très mal définie aux taux de dopage intermédiaires.

*La solution solide de  $\text{LaPO}_4$  sous sa forme monazite caractérisée à la fin de la première partie voit un élargissement de son spectre RMN en fonction du taux de dopage. Lorsque nous travaillons de façon non-stœchiométrique, la monazite présente une phase supplémentaire attribuée à des phosphores en surface de la particule. Cette phase amorphe disparaît quand le recuit est fait à une température plus élevée, ou bien lorsque nous travaillons dans des conditions stœchiométriques. Les phosphores proches des ions  $\text{Nd}^{3+}$  sont également bien visibles.*

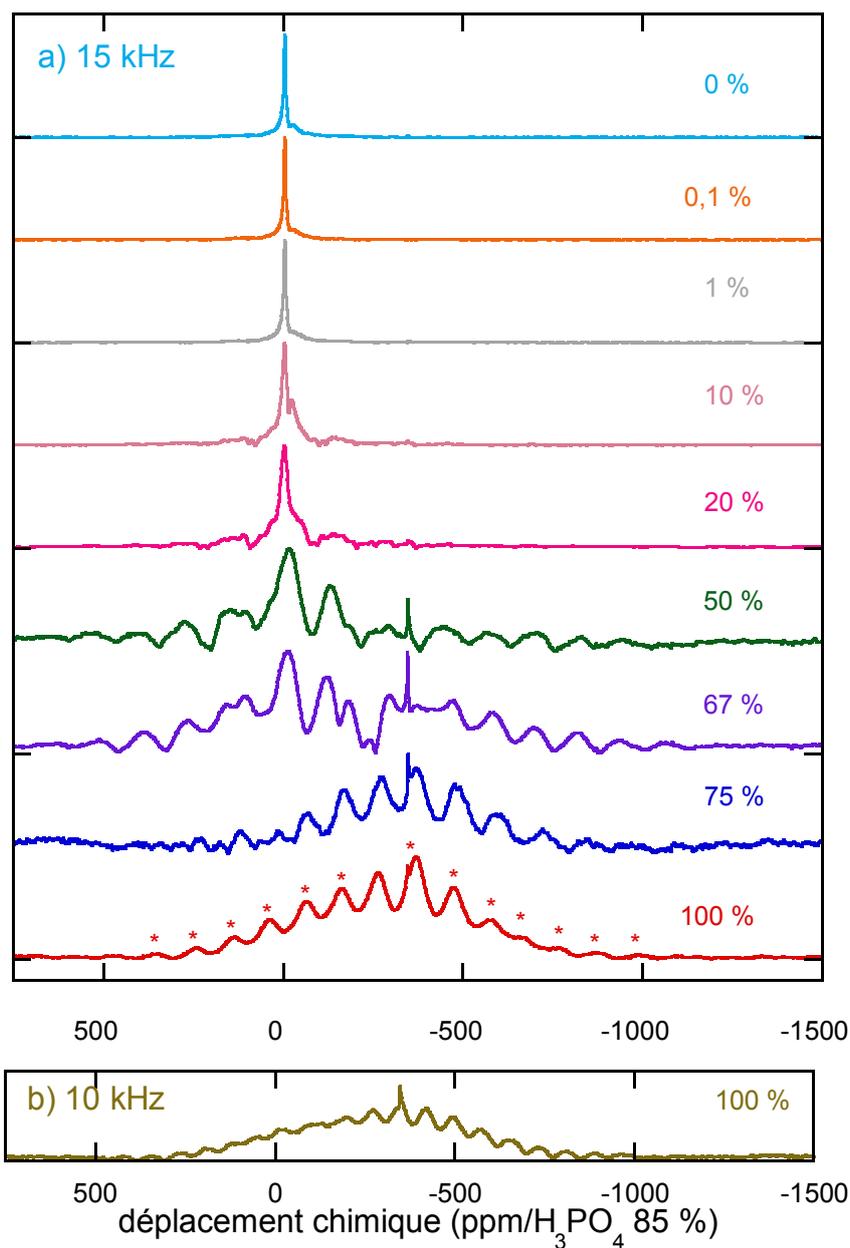


Figure 2 - 5 : a) évolution des spectres RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  ( $\omega_{\text{rot}} = 15$  kHz) dans la phase monazite de  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4$  en fonction de la proportion  $x$  d'ions  $\text{Nd}^{3+}$ . Sur le spectre de  $\text{NdPO}_4$  (100 %), les étoiles (\*) représentent les bandes de rotation. b) : spectre de  $\text{NdPO}_4$  à  $\omega_{\text{rot}} = 10$  kHz permettant d'identifier la raie isotrope par comparaison au spectre à 15 kHz.

## 2 Relaxation RMN

L'objet de l'étude est de montrer qu'il existe une relation entre le taux de dopage et le temps de relaxation nucléaire, ou plus précisément que l'on peut, à partir du taux de relaxation longitudinal  $1/T_1$ , remonter à la concentration en dopant dans la matrice. Comme nous l'avons indiqué précédemment, le phosphate de lanthane présente deux phases dont l'une, la rhabdophane, est hydratée. Sa teneur en eau peut être déterminée par les méthodes classiques d'analyses thermogravimétrique et différentielle. Mais, comme les protons de l'eau sont une

source de relaxation pour les  $^{31}\text{P}$  de la matrice qui s'ajoute à celle due aux dopants paramagnétiques, nous étudierons exclusivement la phase recuite, la monazite, dopée par des ions néodyme  $\text{Nd}^{3+}$  ou gadolinium  $\text{Gd}^{3+}$ .

## 2.1 Principe de la mesure

Pour tous les échantillons, quels que soient le taux de dopage et le dopant, les mesures ont été faites par saturation-récupération, de la façon décrite Figure 1 - 12. On utilise une série d'impulsions de  $90^\circ$  (ici, 24 impulsions de  $2,1 \mu\text{s}$ ) séparées de  $5 \mu\text{s}$  suffisamment nombreuses pour annuler la composante selon  $z$  de l'aimantation. On dit que l'on sature le signal. On laisse ensuite évoluer l'aimantation pendant des temps  $\tau$  variables de 0 à plus de  $5 \cdot T_1$ . Une dernière impulsion de  $90^\circ$  est appliquée, pour projeter l'aimantation dans le plan  $(x,y)$  et récupérer la *fid*. Un temps de répétition d'une seconde est introduit entre chaque mesure. Ce temps relativement court (à la différence de la séquence classique de mesure de  $T_1$  par inversion-récupération) ne gêne en rien car la série des 24 impulsions permet de préparer le système dans un état bien défini d'aimantation nulle.

Pour chaque valeur de  $\tau$ , la *fid*  $F(t)$  obtenue est multipliée par une exponentielle décroissante  $\exp(-50\pi t)$  afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Le spectre est obtenu par transformation de Fourier. On intègre l'ensemble du spectre pour obtenir l'aimantation  $M(\tau)$  qui est normalisée à sa valeur maximale  $M_0$ . La variation de l'aimantation « réduite »  $(M_0 - M(\tau))/M_0$  en fonction de  $\tau$  permet de déterminer le temps de relaxation. Les mesures sont faites soit en rotation à 15 kHz à l'angle magique, soit en statique.

## 2.2 Mesures en rotation

Dans un premier temps, les mesures de relaxation ont été faites en rotation à l'angle magique à 15 kHz car le rapport signal sur bruit y est bien meilleur qu'en statique.

### 2.2.1 Échantillon non dopé

La Figure 2 - 6a) montre que, en rotation, le retour à l'équilibre de l'aimantation de  $\text{LaPO}_4$  non dopé suit un comportement proche d'une exponentielle en  $M = M_0 \cdot (1 - \exp(-\tau/T_1))$ , avec une valeur de  $T_1$  de l'ordre de 600 s. Relativement long, le temps de relaxation est dû aux impuretés paramagnétiques présentes dans les précurseurs (chrome, cuivre et fer essentiellement). Des mesures RPE présentées ultérieurement confirment la présence d'impuretés magnétiques en faibles quantités (Figure 2 - 17). Si les précurseurs ne contenaient aucune

impureté et si les conditions de synthèses étaient idéales (creusets de recuits et pots en téflon ® uniques et non pollués), le temps de relaxation devrait être infini. La valeur observée d'un  $T_1$  de 600 s est compatible avec le temps de répétition de 4 800 s utilisé par Palke et Stebbins pour l'acquisition de spectres de RMN de  $^{31}\text{P}$  dans des composés semblables.<sup>65</sup>

Le caractère quasi-exponentiel de la relaxation est *a priori* assez surprenant (Figure 2 - 6a et b). En effet, la rotation à l'angle magique annule la partie séculaire de l'hamiltonien dipolaire responsable de la diffusion de spin. Or, en l'absence de diffusion de spin, la relaxation directe vers des impuretés magnétiques diluées doit donner lieu à un retour à l'équilibre de l'aimantation en  $1 - \exp(-\alpha\sqrt{t})$  comme l'ont montré Tsé et Hartmann.<sup>86</sup> Ce comportement résulte de la sommation des profils de relaxation individuelle des noyaux situés à des distances variables du centre paramagnétique qui les fait relaxer. Cette prédiction a été vérifiée expérimentalement par Stebbins et Kelsey<sup>81</sup> pour des aluminosilicates contenant du fer et généralisé par Devreux et coll.<sup>23</sup> à des aérogels de silice présentant une structure fractale. Dans ce dernier cas, la variation aux temps courts en  $\sqrt{t}$  est remplacée par une variation en  $t^{D/6}$ , où  $D$  est la dimension fractale des aérogels.

Une raison possible pour justifier que nous n'observons pas ce type de comportement réside dans la nature du noyau considéré. Dans les études de Stebbins et coll.<sup>81</sup> et de Devreux et coll.<sup>23</sup>, il s'agit de  $^{29}\text{Si}$  dont l'abondance isotopique est faible (4 %) et le rapport gyromagnétique petit. Il est donc facile de supprimer l'hamiltonien dipolaire par rotation à l'angle magique. Dans notre cas,  $^{31}\text{P}$  est un noyau abondant (100 %) et de rapport gyromagnétique élevé. Il se pourrait donc qu'une diffusion de spin résiduelle permette de maintenir une relaxation quasi-exponentielle.

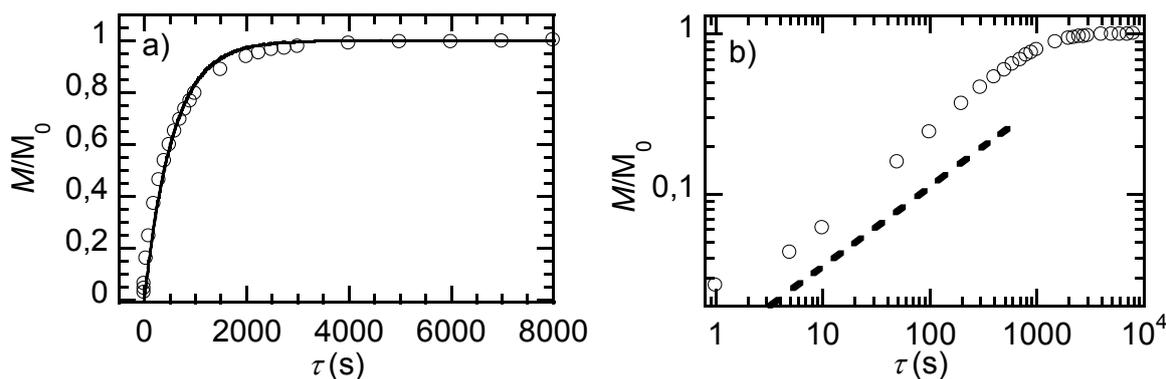


Figure 2 - 6 : profil de relaxation en rotation à 15 kHz d'un échantillon de  $\text{LaPO}_4$  non dopé. (a) : tracé en échelle linéaire et ajustement par une exponentielle. (b) tracé en échelle log-log ; la droite en pointillés est une loi de puissance en  $\tau^{0.5}$ .

### 2.2.2 Échantillons dopés au néodyme

Tout comme dans l'échantillon non dopé, la relaxation en rotation à l'angle magique ne suit pas aux temps courts une loi de puissance en  $\sqrt{\tau}$ . Nous avons discuté ce point dans la section précédente, mais il faut noter que le comportement en  $\sqrt{\tau}$  ne peut être observé qu'en régime suffisamment dilué, car il suppose une large distribution des distances entre les spins nucléaires et l'ion magnétique qui les fait relaxer. La distribution des distances n'est sans doute pas suffisante pour observer cet effet, même pour nos taux de dopage les plus faibles (1 ‰). La Figure 2 - 7 montre que le retour à l'équilibre de l'aimantation peut être raisonnablement reproduit par une exponentielle, aussi bien pour les faibles taux de dopage (Figure 2 - 7a) et b) que pour  $\text{NdPO}_4$  (Figure 2 - 7c) et d). Ceci indique que la répartition des dopants magnétiques est globalement homogène dans nos échantillons. Néanmoins, une exponentielle étirée du type  $M/M_0 = 1 - \exp[-(\tau/T_1)^\beta]$  avec un coefficient  $\beta$  compris entre 0,8 et 0,9 permet un meilleur ajustement. Cet écart à l'exponentielle reflète une légère dispersion des  $T_1$  qui pourrait résulter précisément de la distribution des distances entre les spins nucléaires et les sources de relaxation. Pour pouvoir comparer avec le plus de précision possible les valeurs de  $T_1$  d'un échantillon à l'autre, nous avons fixé le coefficient d'élongation  $\beta$  à 0,83. Cette valeur arbitraire correspond à celle obtenue en effectuant un ajustement par une exponentielle étirée avec un  $\beta$  libre pour un échantillon faiblement dopé (Figure 2 - 7a) et b).

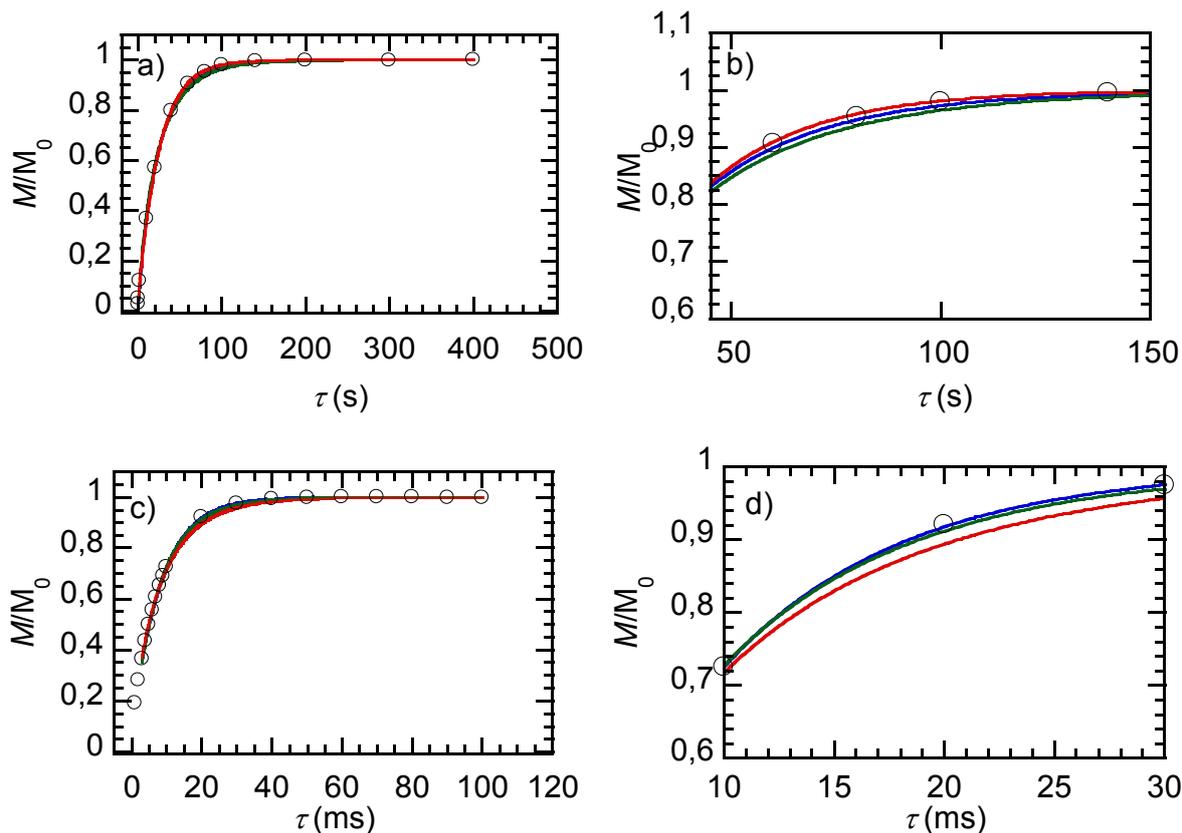


Figure 2 - 7 : profils de relaxation en rotation d'un échantillon de LaPO<sub>4</sub> dopé à 0,5 % (a et b) et à 100 % (c et d) en Nd<sup>3+</sup>. Ajustements par une exponentielle (en bleu), une exponentielle étirée avec un coefficient  $\beta$  libre (en vert) ou égal à 0,83 (en rouge). Les graphiques b) et d) sont les zooms respectifs de a) et c) au niveau des cassures de l'exponentielle.

La Figure 2 - 8 représente l'évolution de  $1/T_1$  avec le taux de dopage  $x$ , pour  $x$  compris entre 0 et 1 (Figure 2 - 8a) et  $x$  compris entre 0 et 0,1 (Figure 2 - 8b).

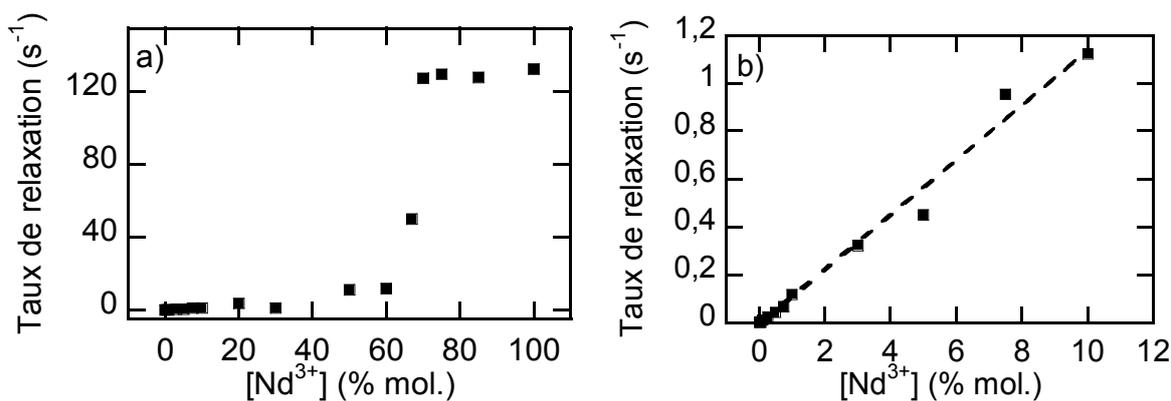


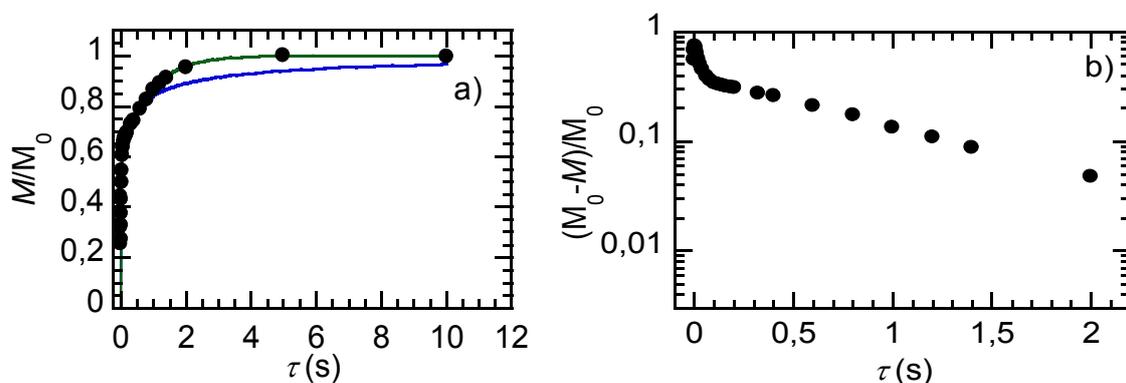
Figure 2 - 8 : évolution du taux de relaxation mesuré en rotation à  $\omega_{rot} = 15$  kHz en fonction du taux  $x$  de néodyme dans LaPO<sub>4</sub> sous la forme monazite pour  $x$  compris entre 0 et 1 (a), et  $x$  allant de 0 à 0,1 (b).

Trois zones sont à distinguer selon le taux de dopage :

- Un premier domaine pour  $x$  inférieur à 10 % où la variation du taux de relaxation est linéaire (Figure 2 - 8b). L'ajustement par une droite passant par l'origine donne :  $1 / T_1 \text{ (s}^{-1}\text{)} = 11,5 x$ . Comme indiqué précédemment, le  $T_1$  d'un échantillon non dopé est de 580 s. Cela correspond donc à un taux de dopage équivalent en néodyme de 150 ppm et fixe la limite de sensibilité de notre technique.
- Pour des taux de dopage compris entre 70 et 100 %, le taux de relaxation est quasi-constant avec une légère augmentation quand la proportion de néodyme s'accroît. Dans cette région, la relaxation est dominée par les phosphores « paramagnétiques » fortement couplés aux ions néodyme et relaxant de ce fait très rapidement. Comme l'objet de notre étude concerne les faibles taux de dopage, nous n'avons pas poursuivi une étude plus détaillée dans cette gamme de concentration.
- La troisième zone est le saut brutal intervenant aux alentours de  $x = 60$  % qui marque la transition entre la région où la relaxation est dominée par les phosphores « diamagnétiques » (la raie centrale  $Q^0$  de la Figure 2 - 4) et celle où elle l'est par les phosphores « paramagnétiques » (les pics notés A à F sur la Figure 2 - 4). La Figure 2 - 9 montre que dans cette zone, la relaxation est biexponentielle, en accord avec l'existence de deux types de phosphore. Pour un taux de dopage en  $Nd^{3+}$  de 50 %, on observe deux temps de relaxation valant respectivement 130 ms pour 60 % des spins et 880 ms pour les 40 % restants. Si l'on cherche à ajuster le profil de relaxation avec une exponentielle étirée, on trouve  $\beta = 0,27$ , confirmant le caractère fortement non-exponentiel de la relaxation dans cette région. Les valeurs des taux de relaxation portées sur la Figure 2 - 8 et obtenues en forçant  $\beta$  à être égal à 0,83 sont donc biaisées ; elles n'en mettent pas moins en évidence la transition entre les deux régimes.

Cette transition devrait néanmoins intervenir beaucoup plus tôt. En effet, près de la moitié des  $^{31}\text{P}$  ont déjà statistiquement au moins un néodyme en second voisin dès un taux de dopage de 10 %. Notre mesure sous-estime donc très fortement le poids des phosphores « paramagnétiques ». Cela tient à deux raisons : (i) leurs raies sont larges et décalées par rapport au signal des phosphores « diamagnétiques » et (ii) leurs temps de relaxation très courts (de l'ordre de 10 ms pour  $NdPO_4$ ) sont mal pris en compte par notre protocole de

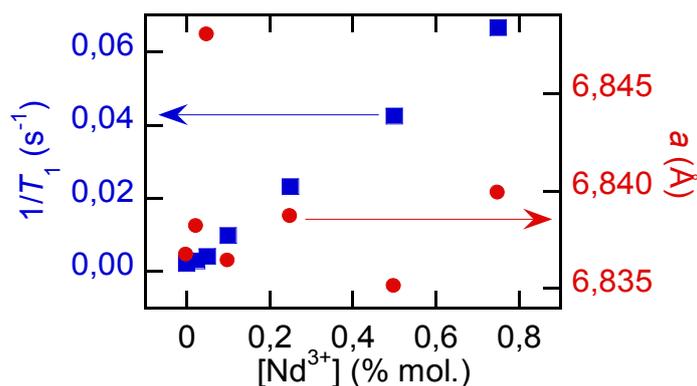
mesure et par notre ajustement par une exponentielle étirée. Ce n'est que lorsqu'ils sont massivement majoritaires qu'ils imposent leurs temps de relaxation très courts. Par ailleurs, il faut noter que la mauvaise définition de la ligne de base du spectre entache les mesures d'une forte imprécision dans la zone de transition (Figure 2 - 5).



**Figure 2 - 9 : profil de relaxation de  $^{31}\text{P}$  dans  $\text{LaPO}_4:\text{Nd}$  50 %. a) : évolution de l'aimantation normalisée  $M/M_0$  en fonction du temps d'évolution  $\tau$  et ajustement par une biexponentielle (en bleu) et une exponentielle étirée avec un coefficient d'étirement  $\beta$  libre (en vert). b) : représentation de l'aimantation réduite  $(M_0 - M)/M_0$  en fonction du temps d'évolution  $\tau$  en échelle semi-logarithmique, mettant en évidence le caractère biexponentiel de la relaxation.**

### 2.2.3 Comparaison avec la mesure du taux de dopage par DRX

La Figure 2 - 10 regroupe sur un même graphique les valeurs d'un des paramètres de maille déterminé par diffraction des rayons-X ( $a$ ) et celle du taux de relaxation nucléaire de  $^{31}\text{P}$  pour de faibles taux de dopage de  $\text{LaPO}_4:\text{Nd}$  en phase monazite. Les valeurs de  $a$  sont très dispersées, et donc inexploitable, tandis que celles de  $1/T_1$  présentent une variation linéaire bien caractérisée. Nous avons pourtant rapporté, dans la partie précédente, la variation linéaire des paramètres de maille en fonction du taux de substitution du néodyme au lanthane dans  $\text{LaPO}_4$  (Figure 1 - 21). Cela est vrai en pleine échelle, de 0 à 100 %, mais l'incertitude sur la détermination du paramètre de maille devient importante pour de faibles variations de concentrations (de l'ordre de 20 %), comparativement à celle relative à la détermination de  $T_1$  qui est de 5 %. La mesure du temps de relaxation nucléaire permet donc de mieux déterminer les faibles taux de dopage en ions magnétiques que la variation des paramètres de maille.



**Figure 2 - 10 : comparaison entre les mesures de taux de relaxation de  $^{31}\text{P}$  dans  $\text{LaPO}_4:\text{Nd}$  en rotation (carrés bleu) et celles d'un des paramètres de maille (disques rouges) pour des taux de dopage en néodyme compris entre 0 et 0,8 %.**

*Nous venons de voir que la détermination des faibles taux de dopage est bien plus précise à partir de la mesure du taux de relaxation (variation linéaire en fonction de x) qu'en utilisant la technique classique de mesure des paramètres de maille par DRX (qui présente une forte dispersion pour de faibles variations du taux de dopage).*

## 2.3 Mesures en statique

### 2.3.1 Dopage au néodyme

Jusqu'à présent, les mesures présentées ont été réalisées en rotation à l'angle magique, ce qui apporte un meilleur rapport signal sur bruit par rapport à des mesures statiques mais a pour conséquence de perturber la relaxation en réduisant l'interaction dipolaire. Aussi, des mesures ont également été effectuées sans rotation pour des taux de dopage compris entre 0 et 1 %. La Figure 2 - 11 montre que le taux de relaxation nucléaire est systématiquement plus élevé (ici d'un facteur 1,6) en statique qu'en rotation. Cela s'explique par le fait que la rotation à l'angle magique inhibe partiellement la diffusion de spin nucléaire et, de ce fait, ralentit la relaxation des spins nucléaires vers les ions magnétiques.

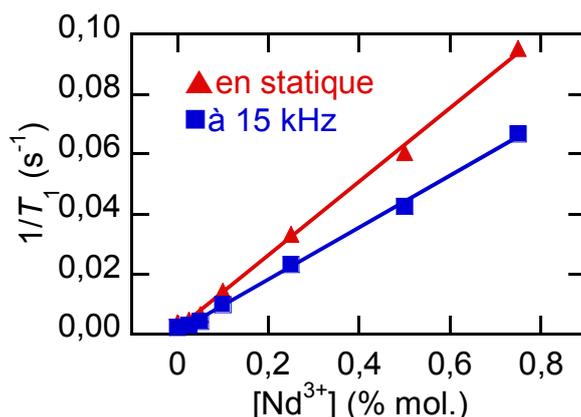


Figure 2 - 11 : évolution des taux de relaxation  $1/T_1$  en fonction du taux de dopant néodyme en statique (triangles rouges) et en rotation à 15 kHz (carrés bleus).

### 2.3.2 Dopage au gadolinium

Outre les échantillons dopés  $\text{Nd}^{3+}$ , des phosphates de lanthane dopés au gadolinium ont été synthétisés par voie colloïdale pour quelques taux de dopage inférieurs ou égaux au pour cent. Nous verrons par la suite qu'une étude de relaxation *électronique* par RPE est importante pour comprendre les mécanismes de relaxation *nucléaire*. Or, le gadolinium se prête mieux à ce genre d'étude en permettant des mesures jusqu'à la température ambiante, à la différence du néodyme. La Figure 2 - 12 présente les taux de relaxation de  $^{31}\text{P}$  obtenus pour les deux dopants, en statique. La variation de  $1/T_1$  dans l'échantillon dopé au gadolinium est, en première approximation, linéaire avec le taux de dopage comme celle du composé dopé au néodyme.

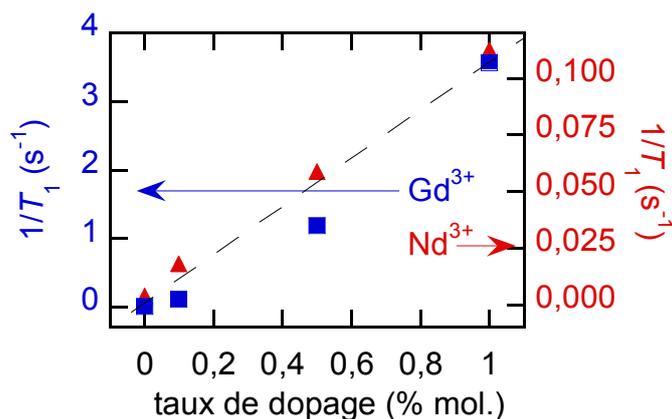


Figure 2 - 12 : taux de relaxation longitudinaux en statique pour une matrice de  $\text{LaPO}_4$  dopée au gadolinium (carrés bleus) ou au néodyme (triangles rouges). La droite en pointillés noirs n'est là que pour guider l'œil du lecteur.

Les temps de relaxation sont beaucoup plus courts pour les échantillons dopés au gadolinium que pour ceux dopés au néodyme. Nous avons vu (Équation 1 – 21 et suivantes) que le temps de relaxation nucléaire est fonction des temps de relaxation électronique des dopants. Nous montrerons par la suite que la *relaxation nucléaire plus rapide* observée dans  $\text{LaPO}_4:\text{Gd}$  résulte d'un temps de *relaxation électronique plus long* pour les ions  $\text{Gd}^{3+}$  que pour les ions  $\text{Nd}^{3+}$ .

*Nous venons de voir dans ce chapitre l'intérêt de la mesure du temps de relaxation nucléaire pour déterminer les faibles concentrations de dopants. La mesure du taux de dopage est bien plus précise que celle obtenue à partir de la détermination des paramètres de maille par DRX. Nous avons également vu que nous ne sommes pas dans un régime dilué, même pour de faibles concentrations en ions dopants. Enfin, les mesures de  $T_1$  en statique et en rotation sont différentes, ce qui s'explique par l'inhibition de la diffusion de spin par la rotation à l'angle magique.*

### 3 Application de l'outil pour étudier l'homogénéité du dopage

Les échantillons étudiés jusqu'à présent ont été synthétisés par coprécipitation (c'est-à-dire par réaction en phase liquide) suivi d'un recuit à 1 000 °C. Cependant, la phase monazite de  $\text{LaPO}_4$  peut également être obtenue par voie solide, en utilisant des oxydes comme précurseurs.<sup>7</sup> Nous allons étudier ici l'influence de la méthode de préparation sur les mesures de relaxation nucléaire. Pour cela, les précurseurs oxydes ont été broyés et mélangés de deux façons différentes, soit manuellement dans un mortier en agate soit mécaniquement en utilisant un broyeur planétaire en zircone.

#### 3.1 Échantillons non dopés

La Figure 2 - 13 présente l'évolution de l'aimantation réduite en rotation pour un échantillon non dopé dont les précurseurs ont été broyés et mélangés manuellement au mortier (disques). La relaxation est monoexponentielle, mais le temps  $T_1$  mesuré est de l'ordre de 2 000 s, c'est-à-dire près de 3,5 fois plus long que celui trouvé lors de la synthèse colloïdale. Cela peut s'expliquer par le fait que les précurseurs sont différents entre la voie solide et la voie colloïdale mais aussi, comme nous allons le voir, parce que le mélange des précurseurs n'a pas été effectué correctement.

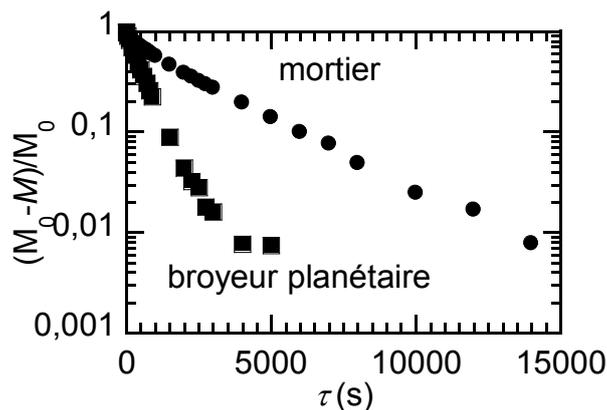


Figure 2 - 13 : évolution de l'aimantation réduite d'un échantillon de  $\text{LaPO}_4$  synthétisé par voie solide, les précurseurs étant mélangés au mortier (disques) ou au broyeur planétaire (carrés).

Un deuxième échantillon non dopé a été synthétisé, en utilisant les mêmes précurseurs, mais en effectuant cette fois-ci le mélange avant traitement thermique au broyeur planétaire (deux séquences de 10 min à 250 tours/min espacées d'une pause de 30 s). Le mélange y est plus intime que lors d'un broyage manuel au mortier et doit permettre une meilleure homogénéité de l'échantillon. Représenté en carrés sur la Figure 2 - 13, le temps de relaxation décroît fortement à 580 s, valeur équivalente à celle trouvée par voie colloïdale et nettement plus courte que celle obtenue pour l'échantillon dont les précurseurs ont été mélangés manuellement. Ceci est une première indication que le temps de relaxation est sensible à l'homogénéité de l'échantillon.

### 3.2 Échantillons dopés

Deux échantillons dopés à 1 % en  $\text{Nd}^{3+}$  ont été fabriqués par voie solide en mélangeant entre chaque pallier de température les précurseurs soit au mortier, soit au broyeur planétaire. La Figure 2 - 14 compare les évolutions des aimantations réduites  $(M_0 - M)/M_0$  avec celle d'un échantillon également dopé à 1 % et synthétisé par voie colloïdale. La relaxation est quasi exponentielle dans ce dernier cas (disques violets), ainsi que pour l'échantillon dont les précurseurs ont été mélangés au broyeur planétaire (triangles rouges). Elle s'en écarte nettement quand le mélange des précurseurs est effectué manuellement dans le mortier (carrés verts).

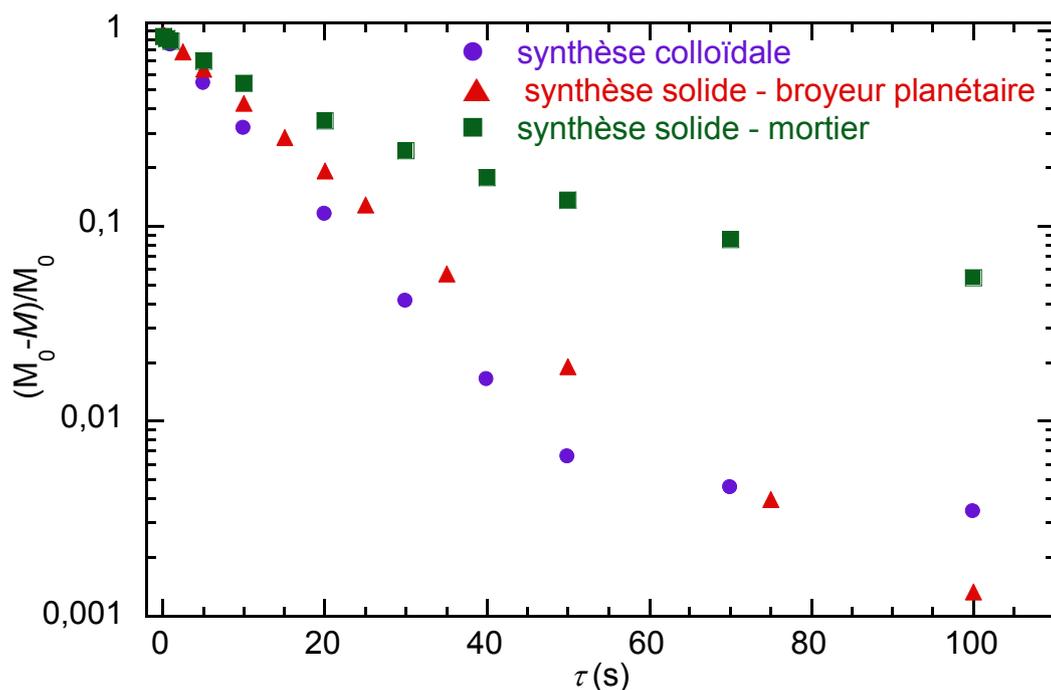


Figure 2 - 14 : évolution de l'aimantation réduite selon le temps d'évolution  $\tau$  d'un échantillon de  $\text{LaPO}_4:\text{Nd}$  1 % selon qu'il est fait dans les conditions de synthèse colloïdale (par coprécipitation, cercles violets) ou par voie solide avec un broyage soit au mortier (carrés verts), soit au broyeur planétaire (triangles rouges).

Les temps de relaxation obtenus en ajustant les courbes de la Figure 2 - 14 avec une exponentielle étirée dont le coefficient  $\beta$  est fixé à 0,83 sont indiqués sur la deuxième ligne du Tableau 2 - 1 : les  $T_1$  des échantillons préparés par voie colloïdale ou dont les précurseurs sont préalablement mélangés au broyeur planétaire sont voisins, tandis que celui du composé dont les précurseurs ont été préalablement mélangés au mortier est deux fois plus long.

	$T_1$ mortier (s)	$T_1$ broyeur planétaire (s)	$T_1$ colloïdale (s)
0 %	2 000	580	600
1 %	20	11	8,9
0,5 %	1 450 + 21	23	23,5

Tableau 2 - 1 : comparaison en fonction du mode de synthèse des temps de relaxation longitudinaux obtenus en rotation à l'angle magique à 15 kHz pour trois échantillons de  $\text{LaPO}_4$  : non dopé, dopé à 1 % et résultant du mélange en proportions égales des échantillons non dopé et dopé à 1 % (soit un taux de dopage théorique de 0,5 %).

Une hypothèse pour expliquer cette différence est l'inhomogénéité des dopants paramagnétiques au sein de la matrice de  $\text{LaPO}_4$  en cas d'un mélange insuffisant des précurseurs oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . En effet, la coprécipitation en phase liquide assure une répartition homogène des ions  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$ , tandis que la voie solide peut conduire à une distribution

inhomogène si les précurseurs ne sont pas bien mélangés initialement et si la température de traitement thermique n'est pas suffisante pour permettre aux ions de diffuser à travers la structure.

Pour compléter cette étude, nous avons mélangé en proportions égales les poudres d'un échantillon dopé à 1 % en néodyme et d'un échantillon non dopé, tous deux synthétisés par voie solide. Le mélange est effectué soit manuellement dans le mortier, soit mécaniquement au broyeur planétaire. Ce mélange est suivi d'un traitement thermique à 1 400 °C pendant 10 h. La Figure 2 - 15 présente les profils de relaxation ; les valeurs des temps de relaxation correspondants sont indiqués sur la dernière ligne du Tableau 2 - 1. Pour l'échantillon obtenu après broyage mécanique des précurseurs, la relaxation est monoexponentielle avec un temps  $T_1$  égal à 23 s, double de celui mesuré pour l'échantillon dopé à 1 % et exactement le même que celui résultant de la synthèse par voie colloïdale pour un taux de dopage de 0,5 %. À l'opposé, l'échantillon obtenu après broyage manuel des précurseurs présente une relaxation biexponentielle avec deux composantes qui correspondent approximativement aux taux de relaxation des échantillons non dopé et dopé à 1 %.

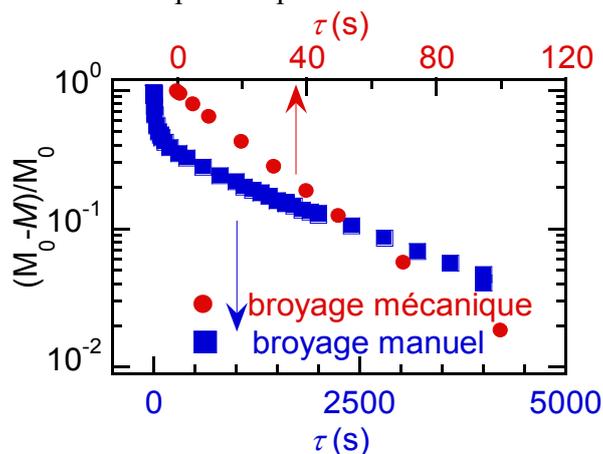


Figure 2 - 15 : évolution de l'aimantation réduite avec le temps d'un échantillon de  $\text{LaPO}_4\text{:Nd } 0,5 \%$  obtenu à partir d'un mélange entre un échantillon non dopé et un échantillon dopé à 1 %, le mélange ayant été fait manuellement (carrés bleus) ou mécaniquement (disques rouges).

Finalement, nous avons cherché à améliorer l'homogénéité par un traitement thermique à plus haute température. La Figure 2 - 16 montre que, même avec une température de 1 550 °C pendant 60 h, l'échantillon obtenu par mélange au mortier de  $\text{LaPO}_4$  et de  $\text{LaPO}_4$  dopé à 1 % reste fortement inhomogène.

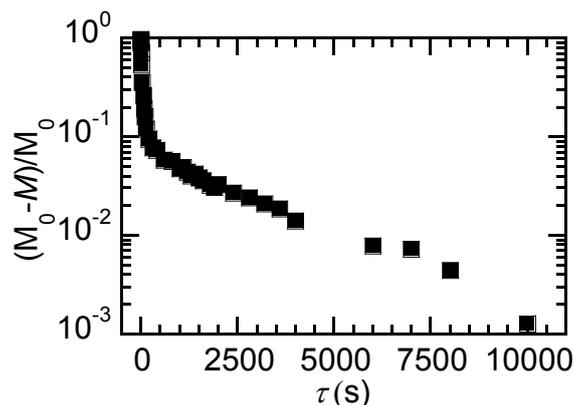


Figure 2 - 16 : évolution de l'aimantation réduite d'un échantillon de  $\text{LaPO}_4:\text{Nd}$  0,5 % obtenus après traitement thermique de 60 h à 1 550 °C d'un mélange de  $\text{LaPO}_4$  et de  $\text{LaPO}_4:\text{Nd}$  1 % obtenus par voie solide, tous deux broyés au mortier.

*Nous venons de montrer que, grâce à la méthode de mesure de la relaxation nucléaire, nous pouvons aisément déterminer si la répartition des ions dopants s'est faite de manière homogène dans le matériau. Cette méthode, facile à mettre en œuvre et d'une plus grande précision que la diffraction des rayons X pour les faibles taux de dopage, est adaptable pour optimiser les processus de synthèse. Ainsi, le mode de mélange et de broyage des poudres a un rôle capital pour s'assurer d'une bonne distribution en ions magnétiques : même avec un traitement thermique de longue durée à haute température (1 550 °C pendant 60 h), la distribution des ions dopants reste inhomogène si le mélange initial n'a pas été réalisé avec une efficacité suffisante.*

## 4 Approche théorique de la valeur de $T_1$

Nous avons vu que la relaxation nucléaire suit, pour de faibles concentrations en dopant, une loi linéaire avec le taux de dopage. Dans cette section, nous allons essayer d'évaluer théoriquement la valeur des temps de relaxation nucléaire. Comme ils dépendent des temps de relaxation électronique des ions dopants, nous avons effectué des expériences de RPE sur les mêmes composés que ceux étudiés par RMN.

### 4.1 Mesures de Résonance Paramagnétique Électronique

Les mesures de relaxation paramagnétique électronique ont été réalisées au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI – UMR 7642 conjointe au CNRS, au CEA et à l'École polytechnique) et à l'INSP (Institut des Nanosciences de Paris, UMR 7588 conjointe au CNRS et

à l'Université Pierre-et-Marie-Curie) sur des spectromètres Bruker EMX fonctionnant en bande-X (soit 9,4 GHz) équipés d'un cryostat Oxford à flux continu d'hélium pour les mesures à température variable. Un rappel théorique et succinct des principes de la RPE est présenté en annexe, et les principales caractéristiques électroniques des ions  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  sont indiquées dans le Tableau 2 – 2.

	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$
configuration électronique	$[\text{Xe}]4f^3$	$[\text{Xe}]4f^7$
terme spectroscopique	$^4I_{9/2}$	$^8S_{7/2}$
nombre quantique principal L	6	0
nombre quantique de spin S	3/2	7/2
moment cinétique total $J = L + S$	9/2	7/2
$g_J$	8/11	2

**Tableau 2 - 2 : caractéristiques électroniques des noyaux  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$ .**

Mais rappelons tout d'abord en quoi cette technique peut nous servir. Comme cela a été précisé dans la première partie, le temps de relaxation nucléaire  $T_1$  dépend des temps de relaxation électronique par la relation déduite de la relaxation par couplage dipolaire entre spins nucléaires<sup>1</sup>

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{15} \omega_D^2 J(J+1) \{3g^z(\omega_P) + 7g^+(\omega_e)\}$$

où  $\omega_D$ , la constante de couplage dipolaire entre atomes de phosphore et ions magnétiques, est inversement proportionnelle au cube de la distance  $r$  :

$$\omega_D = \frac{\mu_0 \gamma_P \gamma_e}{4\pi r^3} \hbar$$

et où

$$g^z(\omega_P) = \frac{2\tau_1}{1 + \omega_P^2 \tau_1^2}$$

et

$$g^+(\omega_e) = \frac{2\tau_2}{1 + \omega_e^2 \tau_2^2}$$

sont les transformées de Fourier des fonctions de corrélations normalisées des moments magnétiques électroniques. Ces expressions font intervenir les temps de relaxation électronique longitudinal et transversal  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . Il est donc utile de les connaître pour interpréter les me-

sures de relaxation nucléaire. Dans la suite, nous noterons  $\rho_1 = 1 / \tau_1$  et  $\rho_2 = 1 / \tau_2$  leurs inverses, les taux de relaxation électronique.

Pour mesurer  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , on pourrait envisager des expériences de RPE pulsée mais les valeurs attendues des temps de relaxation électronique sont trop faibles (en particulier pour le néodyme) pour que cette technique soit utilisable.<sup>60</sup> Nous avons donc eu recours à la méthode de saturation qui consiste à étudier l'évolution du spectre RPE des composés en fonction de la puissance micro-onde utilisée. Comme nous allons le voir, cette méthode permet de remonter au produit  $\tau_1 \tau_2$ .

Dans un premier temps, nous présentons les résultats obtenus sur les composés dopés au  $Gd^{3+}$ . Ce dopant présente l'avantage, contrairement aux autres ions lanthanides, d'avoir une signature RPE jusqu'à la température ambiante du fait de son faible couplage spin-orbite qui conduit à des temps de relaxation relativement longs. Les résultats obtenus sur les composés dopés au néodyme sont exposés par la suite.

#### 4.1.1 Échantillons dopés au gadolinium

La Figure 2 - 17 présente l'ensemble des spectres de RPE, obtenus entre 500 et 5 500 G à température ambiante pour des échantillons dopés au gadolinium, avec des taux de dopage compris entre 0 et 10 %. Plus la quantité de dopant est importante, plus le spectre s'élargit. Pour mettre en évidence les quelques impuretés paramagnétiques du composé non dopé (essentiellement du fer issu des précurseurs), l'échelle verticale a été multipliée par 2 000.

APPLICATION À UN COMPOSÉ MODÈLE

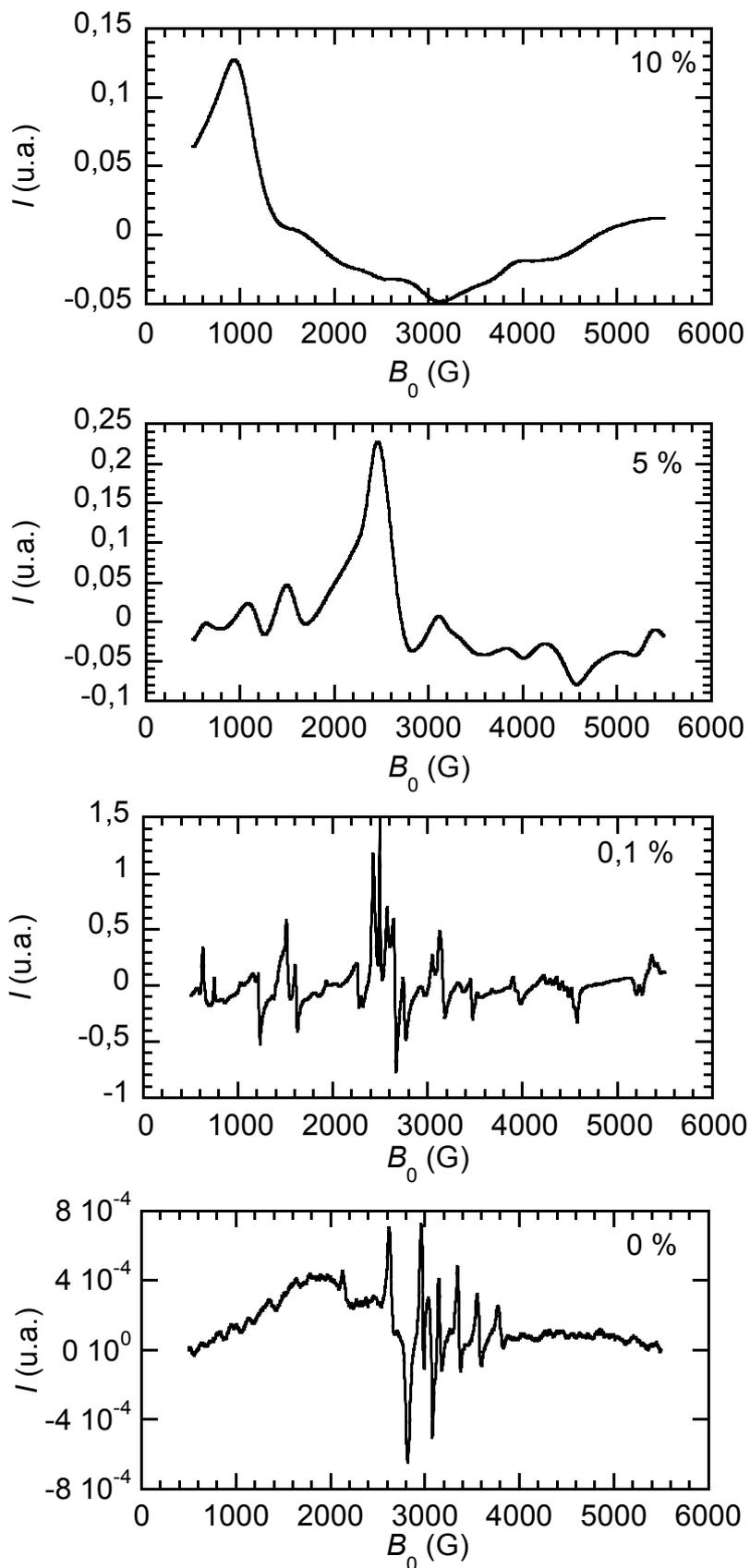


Figure 2 - 17 : spectres RPE non normalisés de  $\text{LaPO}_4:\text{Gd}$  pour différentes valeurs du taux de dopage. De bas en haut : non dopé, dopés 0,1, 5 et 10 %. Tous les spectres ont été faits à 10 dB (19,7 mW) à température ambiante. L'échelle verticale du spectre de l'échantillon non dopé a été multipliée par 2 000.

Les spectres sont observables de 4 K jusqu'à la température ambiante. Le terme spectroscopique de  $Gd^{3+}$  est  $^8S_{7/2}$ . Ce spin élevé ainsi que la faible symétrie de la phase monazite expliquent la structure complexe des spectres RPE. Il est néanmoins possible de les simuler comme le montre la Figure 2 - 18 en utilisant les paramètres proposés par Rappaz.<sup>70</sup> Ce dernier fait une analyse en fonction de l'orientation sur un monocristal de  $LaPO_4:Gd$ . Il en déduit ainsi les valeurs propres du tenseur  $\tilde{g}$  et les paramètres  $E$  et  $D$  qui décrivent le *zero-field splitting* (ou dédoublement des niveaux d'énergie en l'absence de champ extérieur).

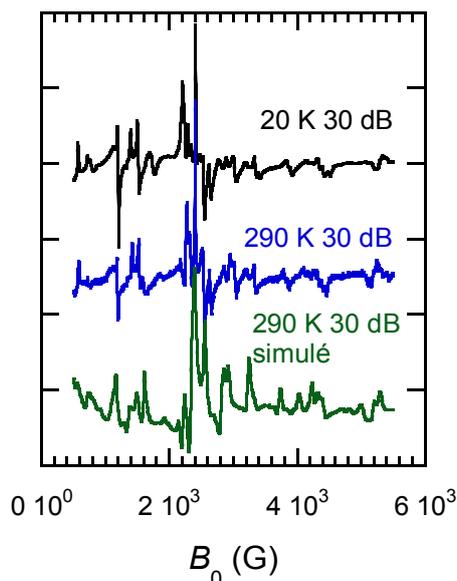


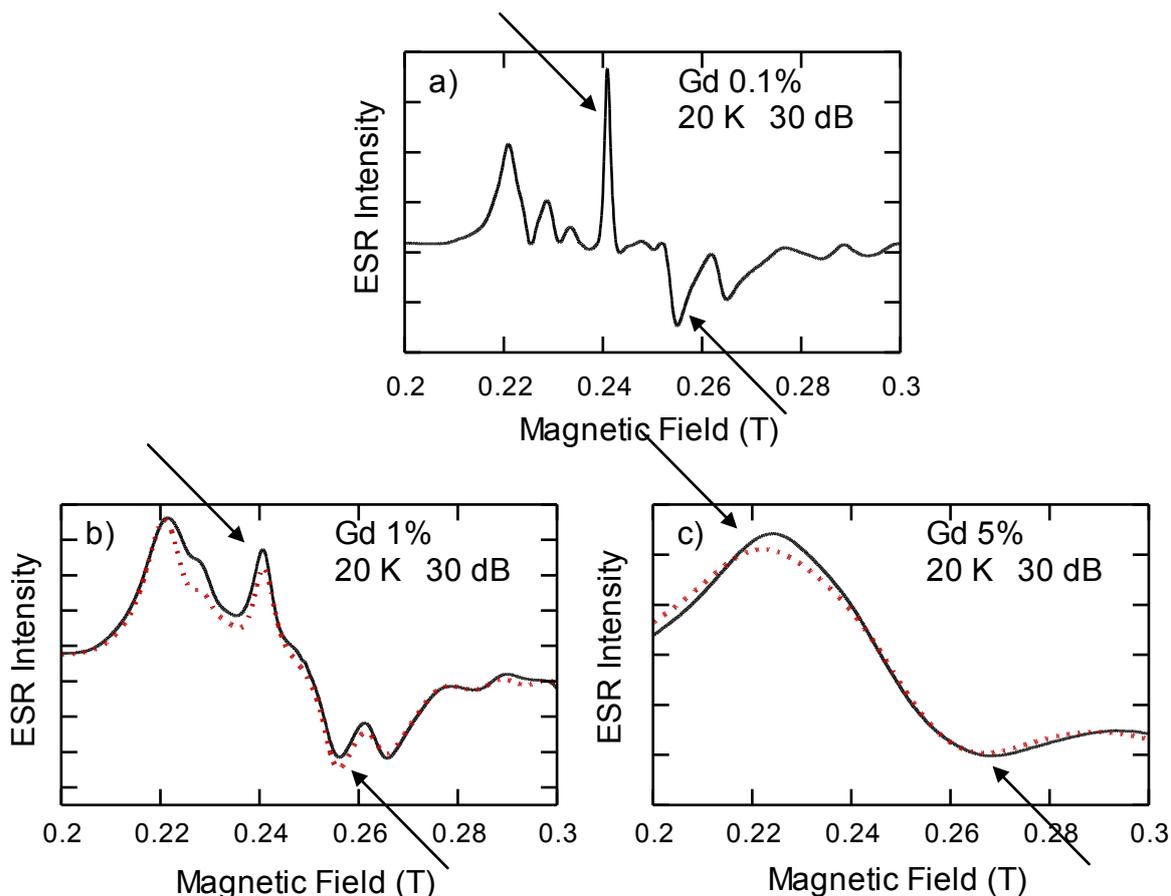
Figure 2 - 18 : spectres RPE de  $LaPO_4:Gd$  1% à basse (en noir) et haute (en bleu) températures, et simulation (en vert) avec le logiciel Easyspin<sup>82</sup>, en prenant comme valeurs  $g = 1,994$ ,  $D = 2\,491$  MHz et  $E = 407$  MHz.<sup>70</sup>

Par ailleurs, on constate sur la Figure 2 - 18 que le spectre reste inchangé quelle que soit la température : cela implique que la largeur des raies n'est pas contrôlée par la relaxation spin-réseau dont on sait qu'elle varie fortement avec la température puisqu'elle met en jeu les phonons.<sup>2</sup> En revanche, les Figures 2 - 19 et 2 - 17 montrent que les raies s'élargissent avec la concentration en  $Gd^{3+}$ . Cet élargissement est dû à l'interaction dipolaire entre les spins électroniques. On peut l'évaluer en utilisant l'expression proposée par Abragam pour des spins (nucléaires) dilués<sup>1</sup>

$$B_D = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4\pi^2}{9} \hbar \gamma_{Gd^{3+}} \sqrt{S(S+1)} n_{Gd^{3+}} \quad (2 - 1)$$

dans laquelle  $S$  est le spin électronique de  $Gd^{3+}$  ( $7/2$ ) et  $n_{Gd^{3+}}$  la densité volumique d'ions gadolinium. Cette dernière est égale à  $Zx/V$  où  $Z$  est le nombre de gadolinium par maille (4),  $x$  la concentration en  $Gd^{3+}$  et  $V$  le volume de la maille ( $306 \text{ \AA}^3$  pour la maille de monazite de

LaPO<sub>4</sub>). On trouve ainsi des valeurs de  $B_D$  de 0,4, 4 et 21 mT pour des taux  $x$  de 0,1, 1 et 5 % en Gd<sup>3+</sup>. Pour comparer ces valeurs théoriques aux résultats expérimentaux, le spectre de l'échantillon le moins dopé en gadolinium (0,1 %, Figure 2 - 19a) a été convolué par des lorentziennes de largeur variable. On parvient à reproduire les spectres expérimentaux obtenus pour  $x = 1$  et 5 % en utilisant des lorentziennes de largeurs respectivement égales à 2,5 et 16 mT (pointillés rouges), en assez bon accord avec les estimations théoriques de  $B_D$  exprimées à partir de l'équation (2 - 1).



**Figure 2 - 19 : détails des spectres RPE de LaPO<sub>4</sub>:Gd entre 0,2 et 0,3 T à température ambiante pour trois taux de dopage différents. Les deux derniers sont simulés (pointillés rouges) en convoluant le spectre à 0,1 % par des lorentziennes de largeur 2,5 mT pour l'échantillon dopé à 1 % et 16 mT pour celui dopé à 5 %. Les flèches indiquent la position des pics utilisés pour obtenir les courbes de saturation à  $B_0 = 2,4$  kG.**

Des expériences de saturation ont été réalisées sur ces échantillons pour caractériser la relaxation. Pour obtenir les courbes de saturation, on mesure la variation de l'intensité du signal à un champ  $B_0$  donné (plus précisément la différence d'intensité entre deux singularités du spectre autour de  $B_0$ ) en fonction de la puissance micro-onde appliquée. Ainsi, pour  $B_0 = 2,4$  kG, on étudie la variation de la différence entre les pics désignés par les flèches sur la Figure 2 - 19. Les courbes sont présentées sur la Figure 2 - 20 à deux valeurs différentes du

champ  $B_0$  (1,3 et 2,4 kG) pour l'échantillon dopé à un pour mille en  $Gd^{3+}$  et pour différentes températures (seules quelques températures sont représentées pour ne pas alourdir la Figure). Le champ hyperfréquence  $B_1$  est proportionnel à la racine carrée de la puissance. Il a été calibré sur un échantillon de temps de relaxation connu : 0 dB (197 mW) correspond pour les cavités utilisées à un champ  $B_1$  de 0,07 mT (0,7 G). Il est possible d'obtenir des champs  $B_1$  supérieurs à cette valeur et jusqu'à 1,1 G en déverrouillant le contrôleur de puissance de la source micro-onde. Nous avons également tenu compte d'une correction pour les mesures à température variable, car nous avons constaté (en effectuant des mesures de saturation à température ambiante avec et sans cryostat) que la présence du cryostat concentre les lignes de champ et amplifie le champ  $B_1$  sur l'échantillon pour une puissance micro-onde donnée.

Les courbes de saturation de la Figure 2 - 20 sont ajustées par l'expression<sup>2</sup>

$$S(B_1) = S_0 \frac{B_1}{1 + (B_1/B_S)^2} \quad (2 - 2)$$

où  $B_S$  est le champ de saturation, défini par

$$B_S = \frac{1}{\sqrt{\tau_1 \tau_2} \gamma_{Gd}} \quad (2 - 3)$$

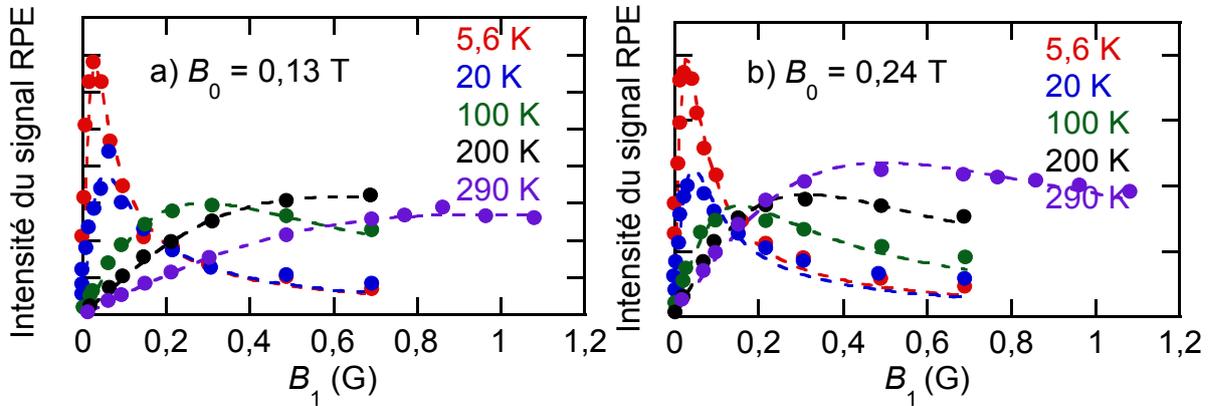


Figure 2 - 20 : courbes de saturation à deux champs  $B_0$  pour différentes températures de  $LaPO_4:Gd$  1 ‰. Les points sont ajustés à l'aide de la formule (2 - 2) établie par Abragam et Bleaney.<sup>2</sup>

On peut ainsi déduire la variation du produit  $\sqrt{\rho_1 \rho_2} = 1/\sqrt{\tau_1 \tau_2} = \gamma_{Gd} B_S$  en fonction de la température  $T$ . Les résultats sont présentés sur la Figure 2 - 21 pour trois échantillons dopés à 0,1, 1 et 5 % en  $Gd^{3+}$ . On note que la relaxation est systématiquement plus rapide à 0,13 T qu'à 0,24 T. Cela s'explique aisément : la relaxation dépend du couplage spin-orbite, lequel est d'autant plus fort que l'on s'éloigne de la position de résonance des électrons libres ( $g = 2$ , soit ici 0,34 T, pour 9,4 GHz).

Pour l'échantillon dopé à 1 % en gadolinium, il est possible de mesurer le produit  $\rho_1\rho_2$  jusqu'à la température ambiante. Ce n'est pas le cas pour les échantillons dopés à 1 et 5 %. En effet,  $\rho_1\rho_2$ , et par conséquent le champ de saturation  $B_S$ , augmente avec la température, mais aussi avec la concentration en gadolinium. Or, pour pouvoir utiliser l'équation (2 - 2) pour déterminer  $B_S$ , il est nécessaire de disposer d'un champ  $B_1$  supérieur à  $B_S$  ou, en d'autres termes, de passer le maximum des courbes de saturation de la Figure 2 - 20. À la puissance maximale de notre spectromètre avec le contrôleur de puissance déverrouillé, le champ maximum disponible n'excède pas 1,1 G. De ce fait, les courbes de saturation restent dans le régime linéaire initial et ne permettent pas de déterminer  $B_S$  pour des températures supérieures à 50 et 20 K pour les échantillons dopés à 1 et 5 % respectivement.

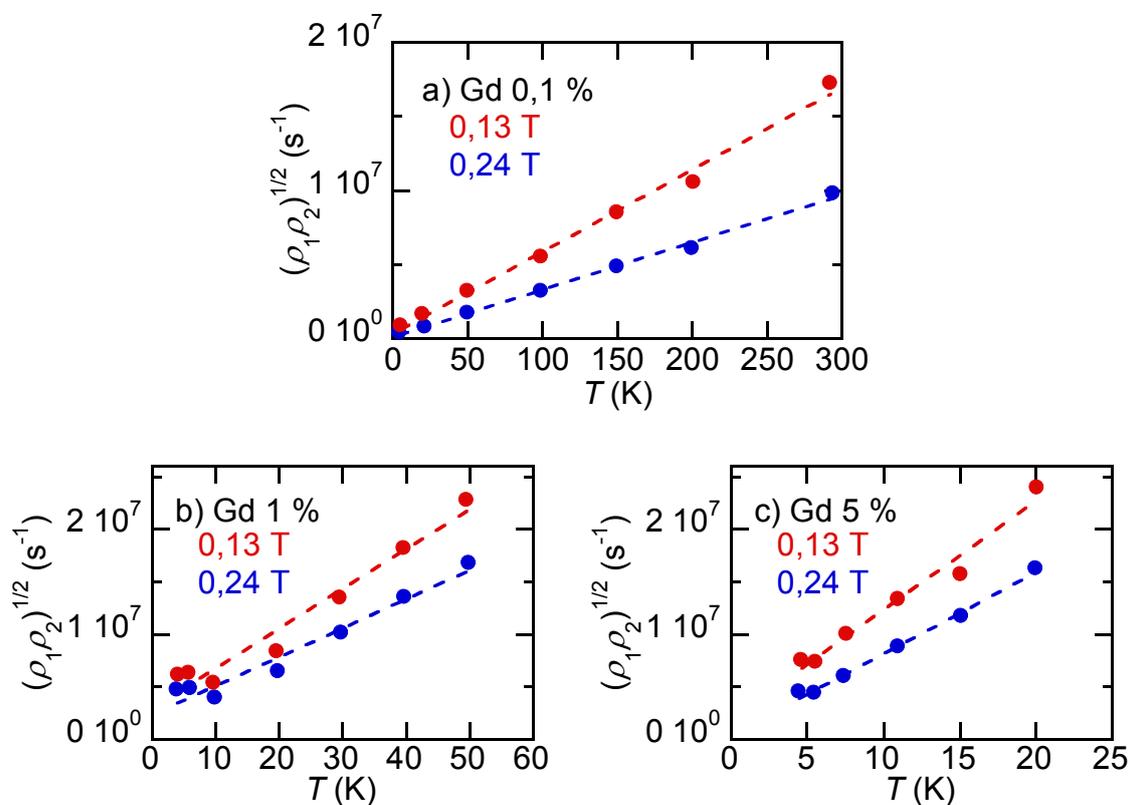


Figure 2 - 21 : représentation des produits  $\sqrt{\rho_1\rho_2}$  en fonction de la température pour des échantillons de  $\text{LaPO}_4:\text{Gd}$  à deux champs magnétiques  $B_0$  différents. Ces points ont été obtenus en ajustant les courbes telles que celles de la Figure 2 - 20 par l'équation (2 - 2).

Le produit  $\sqrt{\rho_1\rho_2}$  varie linéairement avec la température (sauf à très basse température, inférieure à 5 K) pour les trois taux de dopage étudiés ; par ailleurs il augmente avec la concentration en gadolinium. Il est tentant d'attribuer la variation thermique au temps de relaxation spin-réseau  $\tau_1$  et la variation avec la concentration au temps de relaxation spin-spin

$\tau_2$ . Si nous adoptons cette hypothèse,  $\rho_1$  devient proportionnel à  $T^2$ , variation caractéristique d'un processus de relaxation de type Raman à haute température, mettant en jeu deux phonons.<sup>2</sup>

*Les échantillons de LaPO<sub>4</sub> dopés par des ions Gd<sup>3+</sup> sont observables par RPE jusqu'à la température ambiante. La largeur des raies est indépendante de la température mais croît avec la concentration en gadolinium ce qui indique qu'elle est contrôlée par les interactions spin-spin. Les mesures de saturation ont permis de ne déterminer que le produit  $\tau_1\tau_2$  mais non les valeurs individuelles des temps de relaxation électronique  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . Le processus de relaxation spin-réseau semble obéir à un mécanisme de type Raman.*

#### 4.1.2 Échantillons dopés au néodyme

Contrairement aux composés dopés au gadolinium, les échantillons de LaPO<sub>4</sub> dopés au néodyme ne sont détectables par RPE que pour des températures inférieures à 40 K environ. Au-delà, le spectre s'élargit tellement qu'il en devient inobservable. En revanche, le spectre est beaucoup plus simple comme l'atteste la Figure 2 - 22a) qui montre qu'à basse température le système électronique du néodyme se réduit à un pseudo-spin 1/2 avec un facteur  $g$  anisotrope. La position des singularités permet de déterminer facilement les trois composantes principales du tenseur  $\tilde{g}$  :  $g_x = 3,52$ ,  $g_y = 2,95$  et  $g_z = 0,98$ . Avec ces valeurs, l'ensemble du spectre est très bien reproduit par le logiciel Easyspin<sup>82</sup> (dont un exemple de programme est joint en annexe) :

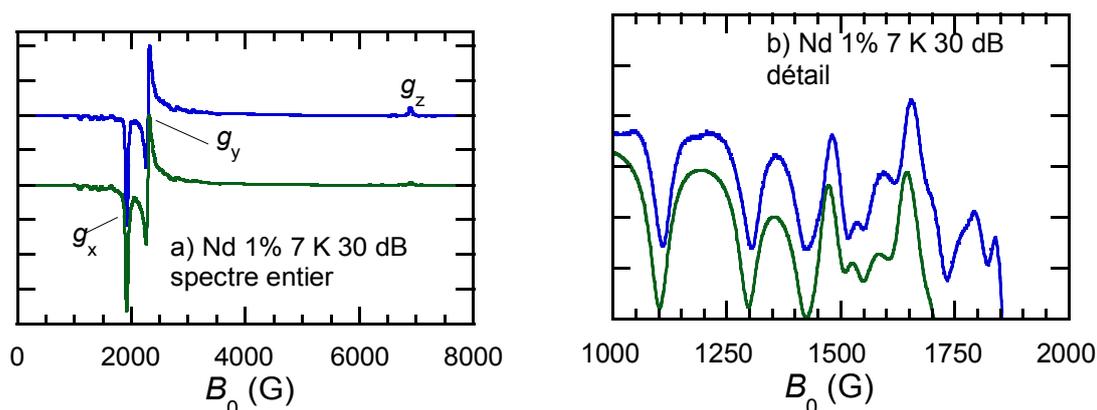


Figure 2 - 22 : a) ensemble du spectre RPE de  $\text{LaPO}_4:\text{Nd}$  1 % à 7 K. b) : détail de la structure hyperfine à gauche de la raie principale. Le spectre expérimental est en bleu, la simulation avec Easyspin<sup>82</sup> en vert. Elle est obtenue en prenant comme valeurs principales du tenseur  $\tilde{g}$  :  $g_x = 3,52$ ,  $g_y = 2,95$  et  $g_z = 0,98$  et comme constante de couplage hyperfin commune aux deux isotopes  $A = 1\,027$  MHz.

En dilatant l'échelle des ordonnées, le spectre fait apparaître des structures complexes de part et d'autre de la raie principale (Figure 2 - 22b). Ces raies satellites sont dues au couplage hyperfin du moment magnétique électronique avec les spins nucléaires des noyaux du néodyme. En effet, le néodyme possède outre cinq isotopes à spin nucléaire nul deux isotopes à spin nucléaire  $7/2$  :  $^{143}\text{Nd}$ , d'abondance 12,2 % et  $^{145}\text{Nd}$  d'abondance 8,3 % et dont les facteurs de Landé valent respectivement  $^{143}g = -0,308$  et  $^{145}g = -0,190$ . Comme les hamiltoniens Zeeman  $\vec{B} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{J}$  et hyperfin  $\vec{I} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{J}$  ont la même symétrie, le tenseur hyperfin  $\tilde{A}$  est colinéaire à  $\tilde{g}$  et donc :  $A_x / g_x = A_y / g_y = A_z / g_z$ .<sup>2</sup> Par ailleurs, les tenseurs hyperfins des deux isotopes du néodyme sont dans le rapport de leurs facteurs de Landé. Une seule constante scalaire  $A$  est suffisante pour décrire les deux tenseurs hyperfins :  $^{143}\tilde{A} = ^{143}gA\tilde{g}$  et  $^{145}\tilde{A} = ^{145}gA\tilde{g}$ . La Figure 2 - 22b) montre que l'on reproduit très correctement les structures complexes des raies satellites en prenant  $A = 1\,027$  MHz.

La Figure 2 - 23a) présente l'évolution de la partie centrale du spectre de  $\text{LaPO}_4$  dopé à 1 % en néodyme en fonction de la température entre 8 et 30 K. La puissance micro-onde (20 dB) a été choisie pour éviter la saturation du signal. On observe que la raie s'élargit considérablement avec la température et cesse d'être observable au-delà de 40 K. Cet élargissement, noté  $B_2$ , est inversement proportionnel au temps de relaxation transverse  $\tau_2$  :  $B_2 = 1 / (\gamma_{\text{Nd}} \tau_2) = \rho_2 / \gamma_{\text{Nd}}$ . Afin d'évaluer  $B_2$ , nous avons convolué la raie fine observée à 8 K par des lorentziennes de largeur variable en vue de reproduire la forme des spectres aux températures plus élevées. La Figure 2 - 23b) montre que la convolution avec une lorentzienne de 3 mT de large permet de reconstituer très fidèlement la forme du spectre expérimental à 20 K. Les valeurs de  $B_2$  qui permettent de reproduire au mieux les spectres pour des températures

comprises entre 12 et 30 K sont regroupées dans le Tableau 2 - 3, ainsi que les valeurs de  $\rho_2$  et  $\tau_2$  qui s'en déduisent. À 12 K, l'élargissement est très faible, mais nous constatons qu'il croît ensuite très rapidement avec la température.

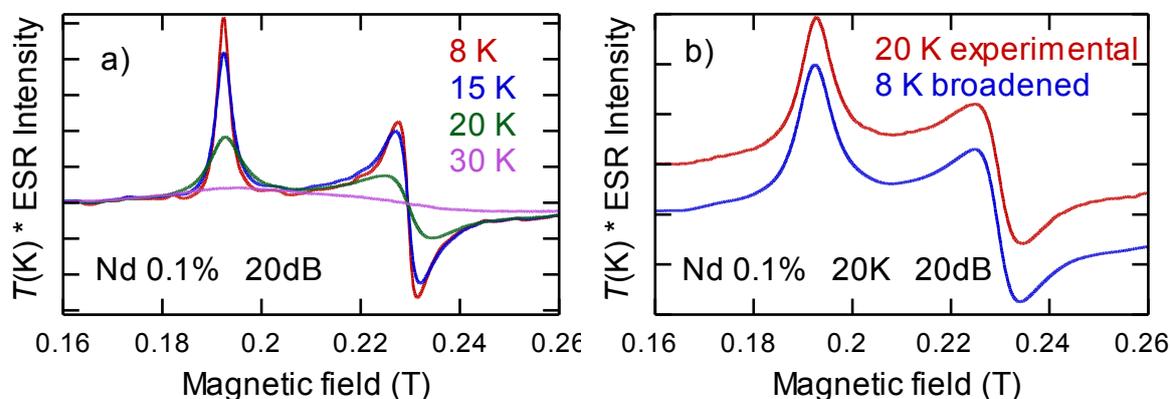


Figure 2 - 23 : a) spectres RPE de  $\text{LaPO}_4:\text{Nd}$  1% à différentes températures et b) comparaison du spectre expérimental à 20 K avec un spectre de synthèse obtenu en convoluant le spectre expérimental à 8 K par une lorentzienne de largeur 3 mT.

$T$ (K)	12	15	20	30
$B_2$ (mT)	$\sim 0,1$	0,6	3	18
$\rho_2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\sim 6,5 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^9$
$\tau_2$ (ns)	$\sim 160$	26	5,3	0,89

Tableau 2 - 3 : largeur  $B_2$  de la lorentzienne convoluée avec le spectre expérimental de  $\text{LaPO}_4:\text{Nd}$  0,1 % à 8 K pour reproduire les spectres à 12, 15, 20 et 30 K ; les valeurs de  $\rho_2$  et  $\tau_2$  se déduisent par la relation  $\rho_2 = 1/\tau_2 = \gamma_{\text{Nd}} B_2$ .

Des mesures en saturation ont également été effectuées, en utilisant la variation de l'intensité du spectre à 2,3 kG ( $g = g_y = 2,95$ ). La Figure 2 - 24 présente les courbes de saturation pour l'échantillon dopé à 1 %. Dès la température de 15 K, la saturation ne peut plus être atteinte avec la puissance micro-onde dont nous disposons et il est donc impossible de déterminer le champ de saturation  $B_S$ . Les valeurs de  $B_S$ ,  $\sqrt{\rho_1 \rho_2}$  et  $\sqrt{\tau_1 \tau_2}$  sont regroupées dans le Tableau 2 - 4 pour des températures comprises entre 4,6 et 12 K, pour lesquelles les mesures ont pu être réalisées.

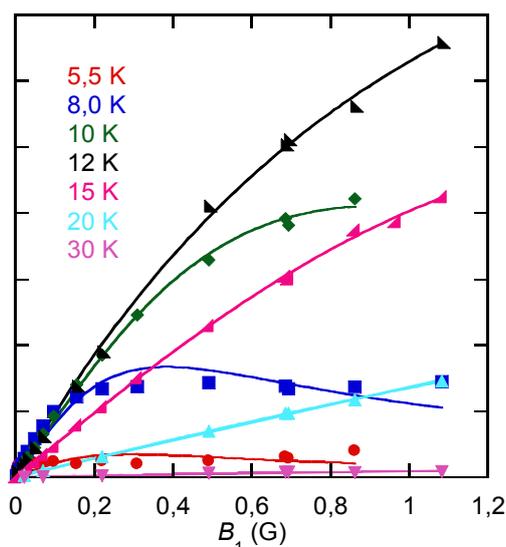


Figure 2 - 24 : courbes de saturation de LaPO<sub>4</sub>:Nd 0,1 % à différentes températures, ajustées d'après l'équation (2 - 2).

$T$ (K)	4,6	5,5	8,0	10	12
$B_s$ (mT)	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,010	0,047	0,084
$\sqrt{\rho_1 \rho_2}$ (s <sup>-1</sup> )	$3,9 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^6$	$5,3 \cdot 10^6$
$\sqrt{\tau_1 \tau_2}$ (ns)	$2,6 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$	330	190

Tableau 2 - 4 : valeurs du champ de saturation  $B_s$  obtenues à partir de l'équation (2 - 2) pour LaPO<sub>4</sub>:Nd 0,1 %. Les valeurs de  $\sqrt{\rho_1 \rho_2}$  et  $\sqrt{\tau_1 \tau_2}$  s'en déduisent par la relation  $\sqrt{\rho_1 \rho_2} = 1/\sqrt{\tau_1 \tau_2} = \gamma_{Nd} B_s$ .

Nous avons porté sur la Figure 2 - 25 la variation en fonction de la température des valeurs de  $\rho_2$  obtenues par l'étude de l'élargissement de la raie du signal entre 12 et 30 K (Tableau 2 - 3) ainsi que la variation de  $\sqrt{\rho_1 \rho_2}$  résultant des expériences de saturation entre 4 et 12 K (Tableau 2 - 4). On constate que les deux mesures s'alignent sur une même droite et se recoupent à la température de 12 K, où les deux déterminations sont possibles. On en déduit que  $\rho_1 = \rho_2$  et que, par conséquent, la relaxation transverse est dominée par la relaxation spin-réseau. Cela résulte du fait que la relaxation spin-réseau est extrêmement rapide pour l'ion Nd<sup>3+</sup> par suite du fort couplage spin-orbite lié à l'existence d'un moment orbital non nul ( $L = 6$ ). Cette situation contraste avec celle du Gd<sup>3+</sup> de moment orbital nul, où la relaxation spin-réseau est relativement lente (ce qui nous a permis d'effectuer des mesures jusqu'à la température ambiante) et où la relaxation transverse est dominée par les interactions spin-spin.

Par ailleurs, la Figure 2 - 25 met en évidence une variation extrêmement rapide du taux de relaxation avec la température, ce qui explique que nos mesures de saturation ne vont

pas au-delà de 12 K et que le signal RPE n'est plus observable au-dessus de 40 K. On peut ajuster la variation thermique par une loi de puissance en  $T^x$ , avec un exposant  $x$  compris entre 5 et 6. De telles lois de puissance sont prévues pour des processus de relaxation de type Raman à basse température.<sup>2</sup>

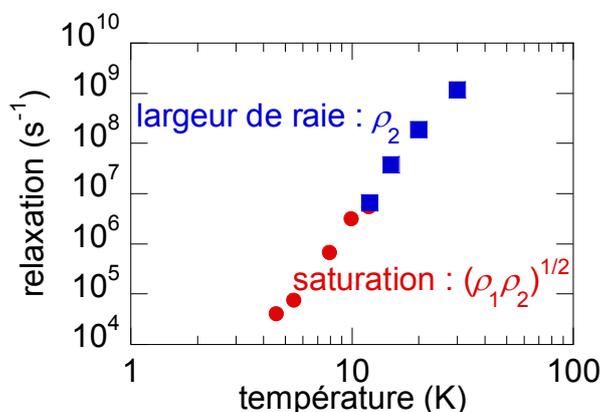


Figure 2 - 25 : valeurs de  $\sqrt{\rho_1\rho_2}$  (disques rouges) et  $\rho_2$  (carrés bleus) en fonction de la température obtenues soit par saturation (de 4,6 à 12 K), soit par estimation de la largeur de raie (de 12 à 30 K).

*Contrairement au cas du gadolinium, le spectre RPE de  $\text{LaPO}_4$  dopé au néodyme est très simple, mais il ne peut être observé qu'à basse température. En combinant des mesures de largeur de raie et des expériences de saturation, il a été possible de montrer que  $\tau_1 \approx \tau_2$ . La relaxation spin-réseau varie très rapidement avec la température. L'extrapolation de cette variation jusqu'à la température ambiante, où sont effectuées nos mesures RMN, paraît toutefois assez hasardeuse.*

## 4.2 Comparaison entre les mesures de relaxation nucléaire et électronique

Nous avons vu que le temps de relaxation nucléaire  $T_1$  dépendait des deux temps de relaxation électronique longitudinal et transverse,  $\tau_1$  et  $\tau_2$  (Équations (1 – 21) et (1 – 22)) mais qu'il était le plus souvent uniquement fonction de  $\tau_1$ . Il est donc possible, sous certaines conditions, d'évaluer celui-ci à partir des mesures de  $T_1$ . Dans cette section, nous allons comparer cette évaluation indirecte avec l'évaluation directe, résultant des mesures de RPE. Il faut néanmoins préciser dès à présent les limites de cette comparaison. Les mesures de RMN sont réalisées à température ambiante et en champ élevé (8,5 T). Celles de RPE sont effectuées en champ faible (environ 0,3 T) et elles ne donnent pas toujours accès à des résultats univoques à température ambiante.

Pour éviter les difficultés liées à la suppression (partielle) de la diffusion de spin par la rotation à l'angle magique, nous nous baserons sur les mesures de  $T_1$  en statique. Il importe d'abord de savoir si l'on se trouve dans le régime de diffusion rapide ou de diffusion lente (voir la section 4.3 de la 1<sup>ère</sup> partie). Dans le premier cas, la relaxation est uniquement contrôlée par l'interaction dipolaire des spins nucléaires avec les ions magnétiques ; dans le second, elle est limitée par la diffusion de spin et le taux de relaxation dépend à la fois de l'interaction avec les ions et du coefficient de diffusion de spin. Le régime de diffusion rapide est obtenu lorsque la barrière de diffusion  $b_2$  est supérieure à  $b_1$ , distance au-delà de laquelle la diffusion de spin devient plus efficace que la relaxation directe.

La distance  $b_2$  est donnée par l'équation (1 – 26). À température ambiante, pour un champ de 8,5 T et avec une largeur de raie de 4 kHz et une distance moyenne entre les phosphores proches voisins  $a_0 = 0,43$  nm,  $b_2$  vaut 1,5 nm pour  $Gd^{3+}$  et 1 nm pour  $Nd^{3+}$ . La distance  $b_1$  est donnée par  $\sqrt[4]{C/D}$ , où  $C$  est défini par l'équation (1-28) et où  $D$ , le coefficient de diffusion de spin, est donnée par<sup>1</sup>

$$D = \frac{1}{30} \sqrt{M_2^{PP}} a_0^2, \quad (2 - 4)$$

expression dans laquelle  $M_2^{PP}$  est la contribution du couplage dipolaire  $^{31}P$ - $^{31}P$  au second moment de la raie de résonance. Avec  $M_2^{PP} = 1,0 \cdot 10^7$  (rad/s)<sup>2</sup>, on obtient  $D = 1,9 \cdot 10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s.  $C$  n'est pas connu exactement car il dépend de  $\tau_1$ , le temps de relaxation électronique longitudinal. On peut toutefois en calculer un majorant puisque la relation  $\omega_1 \tau_1 / (1 + \omega_1^2 \tau_1^2)$  qui intervient dans l'équation (1 – 28) est toujours inférieure à 0,5. Il s'avère que pour les deux ions étudiés, on se trouve en condition de diffusion rapide,  $b_1 < b_2$ , ce qui n'est pas très surprenant pour un noyau d'abondance 100 % et de rapport gyromagnétique élevé.

Dans ces conditions, en utilisant les équations (1 - 27) et (1 – 28), le taux de relaxation nucléaire se met sous la forme

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi n_j C}{3 b_2^3} = E x \frac{\tau_1}{1 + \omega_i^2 \tau_1^2}, \quad (2 - 5)$$

où  $n_j$ , la densité volumique d'ions magnétiques, est égale à  $Z x / V$  (avec  $Z = 4$  et  $V = 306 \text{ \AA}^3$  pour  $LaPO_4$ ) et où la constant  $E$  vaut

$$E = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \pi \frac{8}{15} \frac{Z}{V} \frac{\hbar^2 \gamma_i^2 \gamma_j^2}{b_2^3} J(J+1). \quad (2-5)'$$

La situation est différente selon la nature de l'ion. Pour évaluer (2 - 5), il faut en effet comparer le temps de relaxation électronique  $\tau_1$  à l'inverse de la fréquence de Larmor nucléaire, soit  $1 / \omega_1 = 1,1$  ns pour 145 MHz.

L'ion  $\text{Nd}^{3+}$  a un temps de relaxation très court. On est donc dans le cas où  $\omega_1 \tau_1 \ll 1$  et l'équation (2 - 5) devient

$$\frac{1}{T_1} = E x \tau_1. \quad (2-6)$$

La pente de la variation linéaire du taux de relaxation nucléaire en fonction de  $x$  (Figure 2 - 11) permet de calculer  $\tau_1 = 4,6$  ps, ce qui justifie *a posteriori* l'hypothèse  $\omega_1 \tau_1 \ll 1$ . Les mesures de RPE montrent que  $\tau_1 \approx \tau_2 \approx 1$  ns à  $T = 30$  K (Figure 2 - 25). Si l'on extrapole la loi de puissance en  $T^x$  (avec  $x$  de l'ordre de 5 à 6) observée sur cette figure jusqu'à la température ambiante, on trouve un temps  $\tau_1$  de l'ordre de  $10^{-15}$  s, valeur trop faible. On peut raisonnablement penser que la loi en  $T^x$ , valable à basse température lorsque l'on explore le début de la courbe de dispersion des phonons, se transforme en une loi en  $T^2$ , caractéristique d'un processus Raman à deux phonons à haute température. En faisant cette hypothèse et en partant de la valeur de 1 ns à 30 K, on obtient 10 ps à 300 K, en accord qualitatif avec l'évaluation RMN.

Au contraire, dans le cas d'un dopage au gadolinium, le temps de relaxation électronique est long :  $\omega_1 \tau_1 \gg 1$ . L'équation (2 - 5) devient alors

$$\frac{1}{T_1} = E x \left\{ \frac{1}{\omega_1^2 \tau_1} \right\}. \quad (2-7)$$

En utilisant la valeur du temps de relaxation nucléaire en mode statique pour l'échantillon dopé à 0,1 % en gadolinium (8,5 s), on peut en déduire que  $\tau_1 \approx 42$  ns ce qui, là aussi, justifie *a posteriori* l'hypothèse de départ ( $\omega_1 \tau_1 \gg 1$ ). Les mesures de RPE donnent une valeur du même ordre de grandeur, 50 à 100 ns pour  $\sqrt{\tau_1 \tau_2}$  à température ambiante pour l'échantillon dopé à 1 ‰ en  $\text{Gd}^{3+}$  (Figure 2 - 21a). Toutefois, comme on a nécessairement  $\tau_1 \geq \tau_2$ , cela implique une valeur de  $\tau_1$  supérieure ou égale à 50 ou 100 ns, et donc plus grande que celle qui résulte de l'estimation par RMN. Ce désaccord pourrait s'expliquer par la différence entre les champs magnétiques auxquels les mesures ont été réalisées (8,5 T en RMN et de 0 à 0,8 T en RPE).

*Les mesures de RMN et de RPE sont en accord qualitatif sur la détermination du temps de relaxation électronique  $\tau_1$ . La variation du temps de relaxation nucléaire  $T_1$  en fonction de  $\tau_1$  est inversée pour les échantillons de  $\text{LaPO}_4$  dopés au gadolinium et au néodyme : alors que  $T_1 \propto \tau_1$  pour  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $T_1 \propto 1/\tau_1$  pour  $\text{Nd}^{3+}$ .*

## 5 Échantillons codopés au gadolinium et au néodyme

Nous avons également étudié, tant par RMN que par RPE, quelques échantillons de  $\text{LaPO}_4$  codopés au gadolinium et au néodyme. Cette étude nous a été suggérée par certains résultats de la thèse de Markus Schöffel<sup>77</sup> qui s'est intéressé à l'utilisation de nanoparticules de  $\text{EuVO}_4$  dopées au gadolinium comme agents de contraste en imagerie par résonance magnétique (IRM). Dans ce travail, il a été constaté que des particules codopées en  $\text{Gd}^{3+}$  et en  $\text{Eu}^{3+}$  présentaient une efficacité supérieure comme agent relaxant à des particules contenant uniquement du gadolinium en concentration identique. Nous avons voulu savoir si l'on pouvait reproduire cet effet dans nos échantillons et s'il était possible d'en proposer une explication. On notera que nous mesurons la relaxation du noyau constitutif du matériau de la particule ( $^{31}\text{P}$ ) et non, comme en IRM, celle d'un noyau du milieu extérieur ( $^1\text{H}$ ).

La synthèse des échantillons codopés a été réalisée par voie colloïdale. La concentration en  $\text{Gd}^{3+}$  est maintenue constante et égale à 5 ‰ et celle de néodyme est variable de 0 à 7,5 ‰. Les temps de relaxation spin-réseau de  $^{31}\text{P}$  à température ambiante et en rotation à l'angle magique sont rapportés dans le Tableau 2 - 5 :

$y$ (‰)	$T_1$ en rotation (s)
0	3,7
2,5	2,1
5,0	1,6
7,5	1,5

**Tableau 2 - 5 : temps de relaxation de  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique en fonction de la concentration en néodyme pour des échantillons codopés  $\text{La}_{0,995-y}\text{Gd}_{0,005}\text{Nd}_y\text{PO}_4$ .**

On constate qu'un faible ajout de  $\text{Nd}^{3+}$  entraîne une diminution significative du temps de relaxation par rapport à celui d'un échantillon dopé uniquement au  $\text{Gd}^{3+}$ . Nous observons donc un effet similaire à celui signalé par M. Schöffel.<sup>77</sup> Or cette diminution ne peut s'expliquer par la contribution directe du néodyme à la relaxation des  $^{31}\text{P}$ , puisque les temps

de relaxation d'échantillons monodopés en  $\text{Nd}^{3+}$  sont beaucoup plus longs (24 s à 0,5 % et 6 s à 1 %). Il s'agit donc d'un effet plus complexe.

La Figure 2 - 26 présente les spectres RPE à 4,6 K d'échantillons codopé et monodopés en gadolinium ou en néodyme. À basse température, le spectre RPE du composé codopé comprend les contributions des ions  $\text{Gd}^{3+}$  et, plus modestement,  $\text{Nd}^{3+}$ . Au-delà de 40 K, il se réduit à celui du gadolinium, puisque le néodyme n'est plus observable.

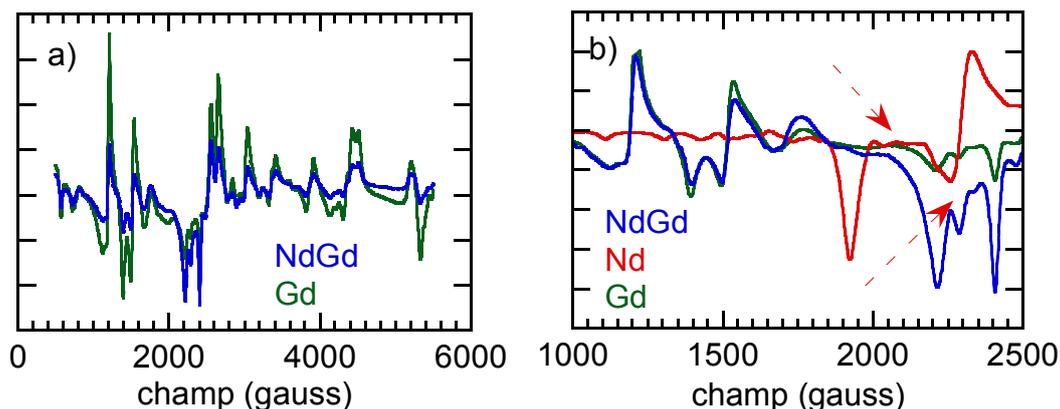


Figure 2 - 26 : a) spectres RPE de  $\text{La}_{0,990}\text{Nd}_{0,005}\text{Gd}_{0,005}\text{PO}_4$  (en bleu) et de  $\text{La}_{0,995}\text{Gd}_{0,005}\text{PO}_4$  (en vert) à 30 dB (0,197 mW) et 4,6 K. b) : élargissement entre 1 000 et 2 500 G des deux précédents spectres et de celui de  $\text{La}_{0,995}\text{Nd}_{0,010}\text{PO}_4$  (en rouge). Les flèches indiquent les composantes  $g_x$  et  $g_y$  du tenseur  $\tilde{g}$  du néodyme dans le composé codopé.

Le Tableau 2 - 6 présente les résultats des mesures de saturation sur les échantillons codopés à deux températures. Les mesures ont été effectuées sur un pic du gadolinium à un endroit où le signal du néodyme est négligeable. Nous observons donc uniquement la relaxation de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ . On constate qu'aux deux températures considérées, l'addition du néodyme accélère notablement la relaxation du gadolinium (augmentation d'un facteur 3 à 4 du produit  $\sqrt{\rho_1\rho_2}$  pour un ajout de 2,5 % de  $\text{Nd}^{3+}$ ). *A priori*, cette augmentation peut aussi bien provenir de  $\rho_1$  que de  $\rho_2$ . Nous savons que, pour le gadolinium, la relaxation transverse  $\rho_2$  est contrôlée par les interactions spin-spin. La présence de néodyme pourrait contribuer à les augmenter par couplage dipolaire entre les moments magnétiques de  $\text{Nd}^{3+}$  et de  $\text{Gd}^{3+}$ . L'examen de la Figure 2 - 26b) montre que ce n'est pas le cas au moins pour un taux de dopage en  $\text{Nd}^{3+}$  de 5 % : on n'observe aucun élargissement des raies du gadolinium entre l'échantillon monodopé et l'échantillon codopé. L'effet semble donc plutôt dû à une augmentation de la relaxation longitudinale  $\rho_1$ . Ce n'est, en réalité, pas très surprenant. Le néodyme, très couplé au réseau par sa forte interaction spin-orbite, relaxe rapidement. Par couplage dipolaire avec le gadolinium, il va accélérer la relaxation de celui-ci qui est, lui, relativement faiblement couplé au réseau et relaxe lentement.

$y$ (‰)	$\sqrt{\tau_1\tau_2}$ (ns), 4,6 K	$\sqrt{\tau_1\tau_2}$ (ns), 20 K
0	294	155
2,5	70	51
5,0	57	43
7,5	48	28

**Tableau 2 - 6 : mesures de  $\sqrt{\tau_1\tau_2}$  à deux températures de  $\text{La}_{0,995-y}\text{Nd}_y\text{Gd}_{0,005}\text{PO}_4$ . Les mesures sont déduites du pic à  $B_0 = 2,4$  kG, correspondant au pic principal du gadolinium.**

Or, nous avons vu (section 4.2) que, pour les échantillons dopés au gadolinium (et contrairement aux échantillons dopés au néodyme), le taux de relaxation nucléaire de  $^{31}\text{P}$  est proportionnel au taux de relaxation longitudinal électronique. L'augmentation de la vitesse de relaxation électronique des  $\text{Gd}^{3+}$  induite par la présence des ions  $\text{Nd}^{3+}$  (Tableau 2 - 6) a donc pour conséquence l'augmentation des taux de relaxation nucléaire (Tableau 2 - 5).

Ce résultat pourrait trouver une application en IRM où l'on recherche des agents de contraste augmentant la relaxation des spins nucléaires des tissus biologiques. En ajoutant une petite quantité de néodyme (ou éventuellement d'une autre terre rare à relaxation rapide) à une particule contenant du gadolinium (agent de contraste le plus couramment employé), on augmente la vitesse de relaxation de  $\text{Gd}^{3+}$  et par suite celle des noyaux observés en IRM (en général les protons de l'eau). On pourrait même envisager d'optimiser le contraste en ajustant la nature et la quantité des codopants pour réaliser la condition  $\omega_1\tau_1 \approx 1$  qui, d'après l'équation (2 - 5), maximise le taux de relaxation nucléaire.

*Nous avons non seulement montré que, comme en IRM, la présence de néodyme accélérerait la relaxation nucléaire induite par les ions gadolinium, mais nous avons de plus fourni l'explication de ce résultat en effectuant des mesures de relaxation électronique : le néodyme augmente la vitesse de relaxation électronique des ions gadolinium, ce qui se répercute directement sur la relaxation nucléaire. Ce résultat pourrait avoir des applications pour optimiser le contraste en IRM en ajustant la composition de nanoparticules utilisées comme agents relaxants.*

## 6 Conclusion

Nous avons travaillé dans cette partie sur un matériau modèle, le phosphate de lanthane, dans lequel l'incorporation de terres rares magnétiques (néodyme et gadolinium) se fait de manière complète par substitution au lanthane. Nous avons montré que le taux de relaxation nucléaire est une fonction linéaire avec le taux de dopage et que la variation du temps de relaxation  $T_1$  permet une détermination beaucoup plus précise des faibles concentrations en dopant que les techniques classiques telles que la diffraction des rayons-X. En variant les protocoles de synthèse, nous avons également montré que la relaxation nucléaire constituait un outil capable de détecter le caractère homogène ou non de la répartition des dopants dans la matrice.

Nous avons effectué des mesures de RPE pour mieux comprendre les mécanismes de relaxation nucléaire. Cela nous a conduit à comparer le temps de relaxation électronique  $\tau_1$  obtenu de manière directe par saturation de la raie RPE à celui que l'on peut calculer à partir des mesures de  $T_1$ . Compte tenu des conditions expérimentales, la comparaison ne peut être que semi-quantitative, mais elle nous a permis de mettre en évidence la différence de comportement entre les relaxations induites par les ions gadolinium et néodyme :  $T_1$  est proportionnel à  $\tau_1$  dans le premier cas, alors qu'il est proportionnel à  $1 / \tau_1$  dans le second.

Nous avons vu également que l'ajout d'une faible quantité de néodyme à un échantillon préalablement dopé en gadolinium augmente le taux de relaxation nucléaire. Des expériences de RPE complémentaires nous ont permis de comprendre l'origine de cet effet : la présence de néodyme accélère la relaxation du gadolinium qui, à son tour, accélère la relaxation nucléaire. Ce phénomène est susceptible d'avoir des applications en IRM en améliorant les performances des agents de contraste.

Nous allons voir maintenant si, sur d'autres échantillons de composition et de structures différentes, nous retrouvons la même loi de variation du taux de relaxation nucléaire en fonction de la concentration d'ions magnétiques, et si cette loi peut constituer une méthode de détermination du taux de dopage dans le cas où celui-ci n'est pas connu *a priori*.

# APPLICATION À D'AUTRES MATÉRIAUX

---

**N**ous avons vu dans la précédente partie que, dans une matrice de phosphate de lanthane, le temps de relaxation est inversement proportionnel au taux de dopage. Nous allons répondre ici à la question de savoir si cette loi est valable pour d'autres matrices, que celles-ci soient cristallines ou amorphe. Cela nous permettra de comprendre quels sont les paramètres (comme la distance  $^{31}\text{P}$ -dopant ou bien la structure) qui régissent cette loi linéaire. Pour cela, trois composés comportant des atomes de phosphore vont être synthétisés et dopés au néodyme : des phosphates d'yttrium ou de scandium ( $\text{YPO}_4$  et  $\text{Y}_{1-x}\text{Sc}_x\text{PO}_4$ ) et un verre phosphate.



## 1 Composés cristallins

Différents composés cristallins ont été synthétisés en vue de vérifier si la loi reliant le taux de relaxation  $1 / T_1$  au taux de dopage  $x$  est universelle : la linéarité est-elle respectée ? et, si c'est le cas, la pente est-elle la même ? Ces composés, phosphates d'yttrium ou de scandium, ont été choisis parce que leur structure et leurs paramètres de maille diffèrent de ceux de  $\text{LaPO}_4$ . Nous allons ainsi dans un premier temps pouvoir confirmer ou infirmer la loi linéaire préalablement établie et dans un second temps pouvoir comprendre quels sont les paramètres qui régissent cette loi. En particulier, les questions qui se posent sont les suivantes : la distance P-Nd est-elle un paramètre clef ? ou bien la loi est-elle unique quelle que soit la distance ou la structure des matériaux (c'est-à-dire le recouvrement orbitalaire des atomes P-O-Nd) ? Le Tableau 3 - 1 rappelle les propriétés structurales de ces deux composés.

	$\text{YPO}_4$	$\text{ScPO}_4$
nom	xénotime	prétulite
système	quadratique	
groupe d'espace	$I4_1/amd$ (141)	
fiche JCPDS	00-011-0254	01-084-0336
nombre Z de formules par maille	4	
paramètres de maille	$a = b = 6,9040 \text{ \AA} ;$ $c = 6,0350 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 287,6 \text{ \AA}^3$	$a = b = 6,5740 \text{ \AA} ;$ $c = 5,7910 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 250,27 \text{ \AA}^3$
densité ( $\text{g/cm}^3$ )	4,27	3,71

Tableau 3 - 1 : propriétés structurales des différents composés cristallins étudiés.

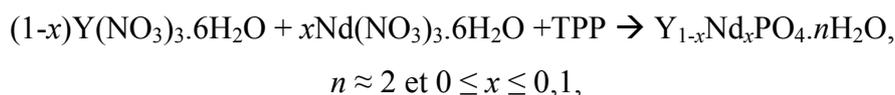
### 1.1 Phosphate d'yttrium $\text{YPO}_4$

#### 1.1.1 Synthèse

Le rayon ionique des ions trivalents des terres rares décroît avec le numéro atomique. Cet effet de contraction est dû à l'interaction électrostatique croissante du nuage électronique avec le noyau. De ce fait, alors que les phosphates de terres rares ayant un grand rayon ionique (du lanthane au gadolinium) cristallisent sous la forme monazite, celles de rayon plus

petit (du terbium au lutétium) cristallisent sous la forme xénotime. C'est également le cas du phosphate d'yttrium. Cette différence de structure limite le taux maximal de « grosse » terre rare incorporable dans une matrice  $YPO_4$ . À titre d'exemple, il n'y en a au maximum que 15 % d'ions cérium d'après les travaux de Rodriguez-Liviano.<sup>72</sup>

Néanmoins, comme nous ne nous intéressons qu'aux faibles taux de dopage, le choix d'une synthèse colloïdale conforme à celle décrite dans la première partie a été fait, à savoir :



TPP désignant là encore le tripolyphosphate de sodium.

Les précurseurs (en quantités de trois atomes de phosphore pour un de terre rare, pour rester dans les mêmes conditions que celles des travaux sur  $LaPO_4$ ) sont mélangés entre eux, dans un récipient en téflon hermétiquement clos, puis mis à l'étuve à 90 °C pendant 3 h. Ensuite, le mélange est dialysé jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de dialyse soit constante et de l'ordre de 50  $\mu S/cm$ . On obtient alors une phase hydratée, appartenant au système monoclinique, appelée churchite ou weinshenkite (Figure 3 - 1a). Après recuit pendant 4 h à 1 000 °C, le matériau se transforme en xénotime,  $Y_{1-x}Nd_xPO_4$ , phase déshydratée isomorphe du zircon (Figure 3 - 1b), dont le système cristallin est quadratique. La churchite appartient au groupe d'espace  $A2/a$  (n° 15) et la xénotime au groupe d'espace  $I4_1/amd$  (n° 141).

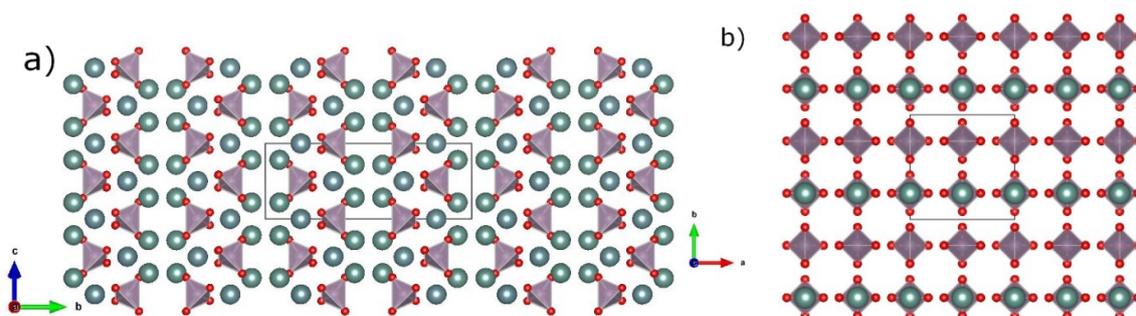


Figure 3 - 1 : représentations cristallographiques (a) de la churchite  $YPO_4 \cdot nH_2O$  et (b) de la xénotime  $YPO_4$ . Les atomes d'oxygène sont en rouge, ceux d'yttrium en vert ; les atomes de phosphore sont au centre des tétraèdres gris. Figures faites à l'aide du logiciel Vesta.<sup>61</sup>

Une synthèse avec des quantités stœchiométriques de phosphore et de terre rare a été essayée. Cependant, le composé formé prend en masse après la réaction à 90 °C, rendant difficile son introduction dans les membranes de dialyse. C'est pourquoi cette méthode n'a pas été retenue.

## 1.1.2 Caractérisation

La température de transition de phase entre churchite et xénotime est relativement basse, aux alentours de  $190\text{ }^{\circ}\text{C}^{25, 52}$  : la phase déshydratée peut ainsi être partiellement obtenue lors de la première étape de la synthèse. C'est ce qui est observé sur le diagramme de diffraction des rayons-X, Figure 3 - 2a).

Dans les échantillons dopés au néodyme, la loi de Vegard<sup>87</sup> est bien suivie pour la phase xénotime pour une quantité en dopant inférieure à 7,5 % (Figure 3 - 2b). Le rayon ionique du néodyme étant plus grand que celui de l'yttrium (125 contre 116 pm), il y a expansion de la structure cristalline lorsque du néodyme est introduit, et donc augmentation des paramètres de maille. Les points à 7,5 % et 10 % de néodyme ont les mêmes paramètres de maille : c'est un signe probable d'une non-incorporation du dopant au-delà de 7,5 %. En deçà de 1 %, nous observons tout comme dans  $\text{LaPO}_4$  une forte dispersion des points expérimentaux, ce qui montre l'imprécision de cette technique pour de faibles taux de dopage.

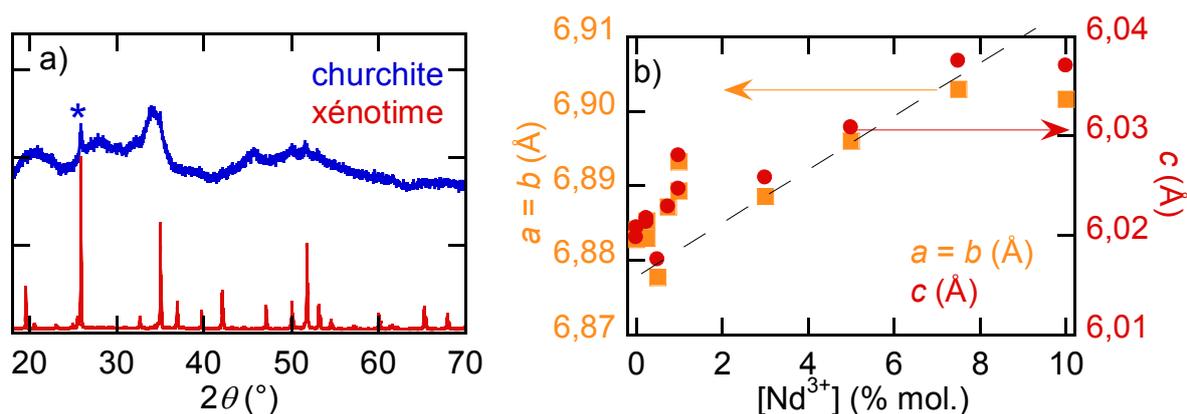
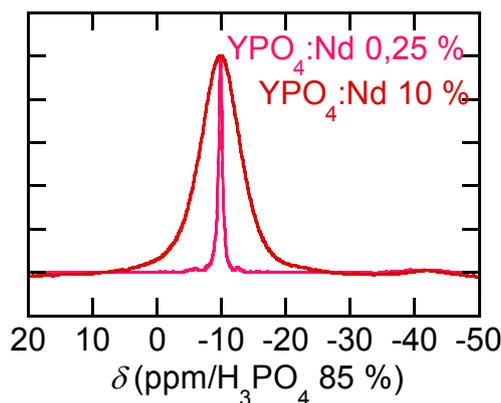


Figure 3 - 2 a) : diagrammes RX avant (en bleu) et après recuit (en rouge) de  $\text{YPO}_4:\text{Nd}$  0,25 %. L'astérisque (\*) représente une contribution xénotime à la phase hydratée. b) : évolution des paramètres de maille en fonction de la quantité de néodyme introduite dans une matrice de  $\text{YPO}_4$  sous sa forme xénotime. La droite en pointillés n'est là que pour guider le lecteur.

La Figure 3 - 3 présente les spectres RMN en rotation à l'angle magique des deux taux de dopage extrêmes réalisés pour la matrice  $\text{YPO}_4$  : il n'y a pas de déplacement du pic isotrope (à environ -10 ppm, conforme à la littérature<sup>8, 65</sup>), mais on observe un net élargissement de la raie dû à la présence du dopant.



**Figure 3 - 3 : spectres RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique à 15 kHz de  $\text{YPO}_4$  (dans sa phase xénotime) dopé à 0,25 % (en mauve) et 10 % (en rouge) en néodyme.**

*Le  $\text{YPO}_4$  dopé au néodyme montre une légère inflexion de ses paramètres de maille au-delà d'un taux égal à 7,5 % : cela est probablement dû à une non incorporation du dopant dans le matériau au-dessus de cette concentration. Les spectres de RMN de  $^{31}\text{P}$  montrent un pic unique, qui s'élargit avec le dopage.*

### 1.1.3 Relaxation

Tout comme dans  $\text{LaPO}_4$ , le taux de relaxation de  $^{31}\text{P}$  dans  $\text{YPO}_4$  suit en statique une loi linéaire en fonction du taux de dopage, pour des taux compris entre 0 et 10 % en  $\text{Nd}^{3+}$  (Figure 3 - 4a). Cela montre une bonne incorporation du dopant jusqu'à cette valeur. Le résultat du dopage à 10 % n'est pas en cohérence avec le résultat obtenu par DRX. Afin de déterminer si 10 % de  $\text{Nd}^{3+}$  sont effectivement incorporés dans la matrice  $\text{YPO}_4$ , il pourrait être intéressant d'élaborer un échantillon à 12 % et d'étudier l'évolution à la fois de ses paramètres de maille et de son  $T_1$ . Nous ne pouvons donc pas conclure quant à l'incorporation complète de 10 % de  $\text{Nd}^{3+}$  à ce stade, mais nous nous intéressons de toute façon aux faibles taux de dopage.

Nous pouvons remarquer à nouveau la supériorité de la relaxation RMN sur la mesure des paramètres de maille pour la détermination des faibles taux de dopage. Par ailleurs, la vitesse de relaxation  $1/T_1$  est plus faible en rotation qu'en statique : cela est dû à la diminution de la diffusion de spin causée par la rotation à l'angle magique (Figure 3 - 4b).

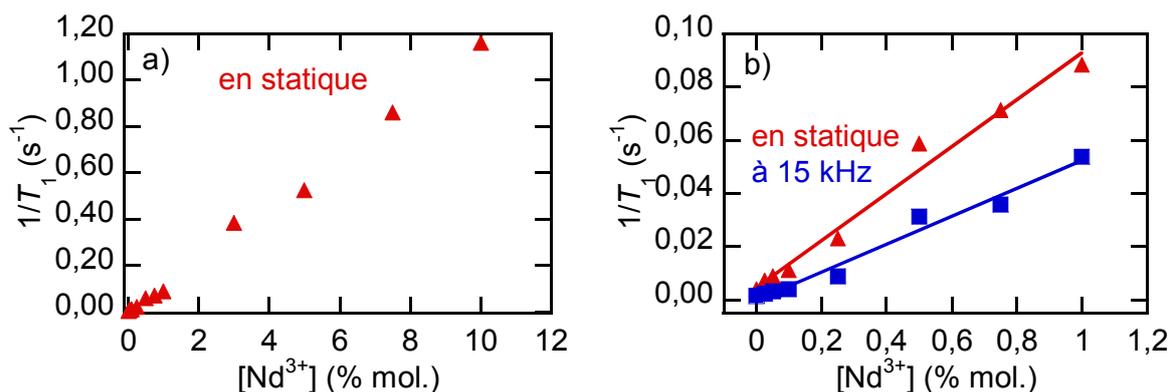


Figure 3 - 4 : mesures du taux de relaxation de  $^{31}\text{P}$  dans les composés  $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4$ , pour a)  $0 \leq x \leq 0,1$  (en statique) et b)  $0 \leq x \leq 0,01$  (en statique et en rotation à l'angle magique).

Les taux de relaxation sont identiques en statique dans  $\text{LaPO}_4$  et  $\text{YPO}_4$  pour des taux de dopage en néodyme inférieurs à 10 %. La Figure 3 - 5a) les compare lorsque les taux de dopage sont inférieurs à 1 %. Or,  $\text{LaPO}_4$  et  $\text{YPO}_4$  cristallisent sous deux formes différentes. Leur recouvrement orbitalaire est donc différent, mais celui-ci ne semble pas influencer sur la relaxation de  $^{31}\text{P}$ . En effet, aux faibles taux de dopage, le couplage  $^{31}\text{P}$ -Nd est d'origine dipolaire : le recouvrement des orbitales ne joue *a priori* aucun rôle et n'intervient que lorsque la relaxation est dominée par les  $^{31}\text{P}$  « paramagnétiques ».

Les taux de relaxation sont plus faibles en rotation dans  $\text{YPO}_4$  que dans  $\text{LaPO}_4$  (Figure 3 - 5b). Cette différence est due à une plus grande efficacité de la rotation à l'angle magique pour inhiber la diffusion de spin. En effet, la distance moyenne entre phosphores proches voisins est plus grande dans la phase xénotime de  $\text{YPO}_4$  (4,73 Å) que dans la phase monazite de  $\text{LaPO}_4$  (4,27 Å). Le couplage dipolaire, responsable de la diffusion de spin, est donc sensiblement plus faible dans  $\text{YPO}_4$  que dans  $\text{LaPO}_4$ , puisqu'il varie en  $1/r^3$ . Cela est d'ailleurs reflété dans la différence des largeurs de raie entre les deux matrices (Figure 3 - 6). Il est donc plus facile de réduire la diffusion de spin dans le phosphate d'yttrium que dans celui de lanthane. Le temps de relaxation de  $\text{LaPO}_4$  est donc plus petit que celui de  $\text{YPO}_4$ .

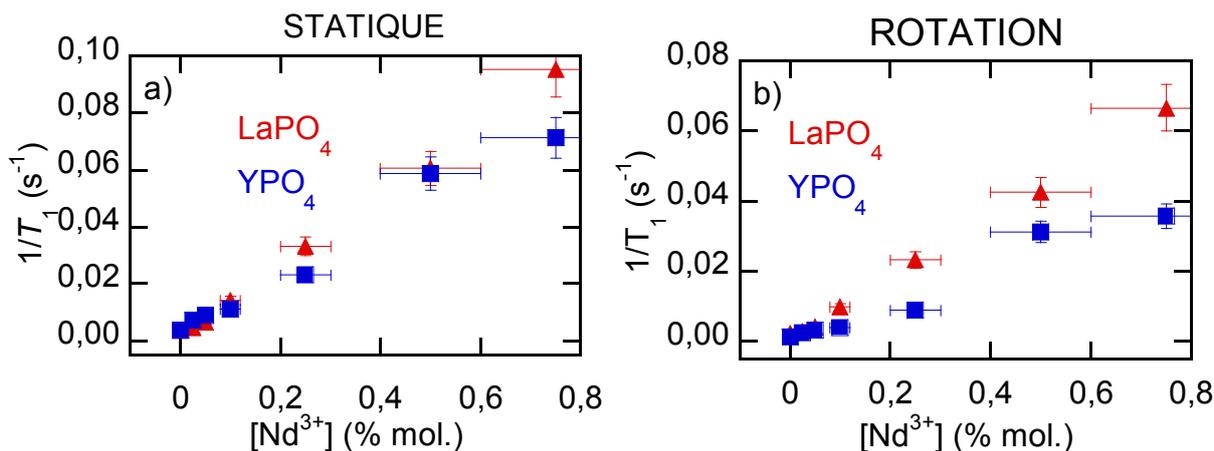


Figure 3 - 5 : comparaison des taux de relaxation des composés dopés en néodyme de LaPO<sub>4</sub> et YPO<sub>4</sub> (a) en statique et (b) en rotation à 15 kHz.

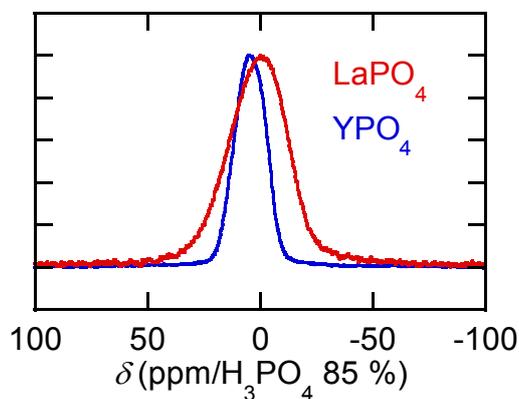


Figure 3 - 6 : spectres RMN en statique de LaPO<sub>4</sub> et YPO<sub>4</sub> dans leur phase respective monazite et xénotime.

*La synthèse de la phase xénotime déshydratée de YPO<sub>4</sub> dopé au maximum à 10 % en néodyme a été réalisée selon le même principe que celle de la phase monazite de LaPO<sub>4</sub>. L'observation de la loi de Vegard semble montrer que l'incorporation homogène du néodyme dans la matrice ne se fait pas au-delà d'un taux 7,5 %. Les résultats des mesures de relaxation RMN diffèrent de ceux obtenus par DRX en donnant un taux d'incorporation du néodyme dans la matrice YPO<sub>4</sub> allant jusqu'à 10 %. Les temps de relaxation en statique de LaPO<sub>4</sub> et de YPO<sub>4</sub> sont comparables bien que ces deux composés cristallisent sous une forme différente. Le couplage dipolaire plus faible dans la matrice YPO<sub>4</sub> explique les taux de relaxation, en rotation, plus longs dans cette matrice que dans celle de LaPO<sub>4</sub>.*

## 1.2 Phosphate de scandium et d'yttrium $Y_{0,8}Sc_{0,2}PO_4$

Le but de l'étude est de disposer de composés de même structure que  $YPO_4$  mais présentant des paramètres de maille différents. Cela nous permettra ainsi de déterminer si la loi  $1/T_1 = f(x)$  dépend de la valeur des paramètres de maille du composé. Notre choix, après avoir étudié  $YPO_4$ , s'est porté sur le composé mixte  $Y_{0,8}Sc_{0,2}PO_4$ . Les phosphates de scandium et d'yttrium étant isomorphes, nous devrions obtenir une solution solide.

### 1.2.1 Synthèse

Le phosphate de scandium et d'yttrium (non dopé ou dopé à 1 % en néodyme) a été synthétisé selon le même protocole que le phosphate de lanthane par voie solide. On s'attend à ce que l'incorporation du néodyme dans cette matrice soit possible car nous sommes arrivés à introduire jusqu'à au moins 7,5 % de néodyme dans la matrice  $YPO_4$ . Les oxydes de scandium, d'yttrium et de néodyme ont été mélangés au broyeur planétaire en présence de  $NH_4H_2PO_4$  dans des proportions stœchiométriques. L'ensemble a été ensuite mis au four. Un premier palier à 1 000 °C pendant 2 h, suivi d'un deuxième à 1 550 °C pendant 8 h ont été nécessaires pour former le produit sans phase parasite.<sup>7</sup>

Un autre échantillon a été synthétisé comportant pour moitié  $Y_{0,8}Sc_{0,2}PO_4:Nd$  1 % et pour autre moitié  $Y_{0,8}Sc_{0,2}PO_4$  non dopé. Le protocole suivi est le même que celui pris pour la synthèse de  $LaPO_4:Nd$  0,5 % par voie solide. Théoriquement, la composition de cet échantillon est donc  $Y_{0,8}Sc_{0,2}PO_4:Nd$  0,5 %.

Pour comparaison, un échantillon de  $ScPO_4$  a été synthétisé selon un même protocole, en ajoutant toutefois du glucose pour que la quantité de réactifs (coûteux) nécessaire au broyeur planétaire soit suffisante. Le glucose a été éliminé par un palier à 550 °C pendant 2 h. Le coût élevé de  $Sc_2O_3$  est une des raisons nous ayant décidé à ne pas synthétiser de phosphate de scandium dopé.

### 1.2.2 Caractérisation

La Figure 3 - 7a) montre un zoom du diagramme de diffraction-X de  $Y_{0,8}Sc_{0,2}PO_4$  (en gris). Le pic de diffraction représenté se situe entre celui de  $ScPO_4$  (en vert) et celui de  $YPO_4$  (en rouge). Ce décalage est dû à la différence de taille des ions, le rayon ionique de l'yttrium (101 pm) étant plus petit que celui du scandium (116 pm). En outre, ce zoom fait sur la raie la plus intense (la (2,0,0) en  $2\theta \approx 26^\circ$ ) ne montre qu'une seule contribution : nous avons bien une solution solide. Ses paramètres de maille peuvent être calculés à partir des positions des

pics de son diagramme de diffraction, et on obtient des valeurs bien différentes que ceux de  $\text{YPO}_4$  : 6,8240 Å contre 6,8828 pour  $a$  et  $b$ , et 5,9709 Å contre 6,0199 pour  $c$ .

L'introduction du néodyme, dont le rayon ionique est encore plus grand (125 pm) que celui du scandium, entraîne un nouveau décalage (Figure 3 - 7b). On note toutefois que l'échantillon à 0,5 % de néodyme est plus décalé que celui à 1 %, ce qui illustre à nouveau la précision limitée de la diffraction des rayons-X pour caractériser de faibles variations de taux de dopage.

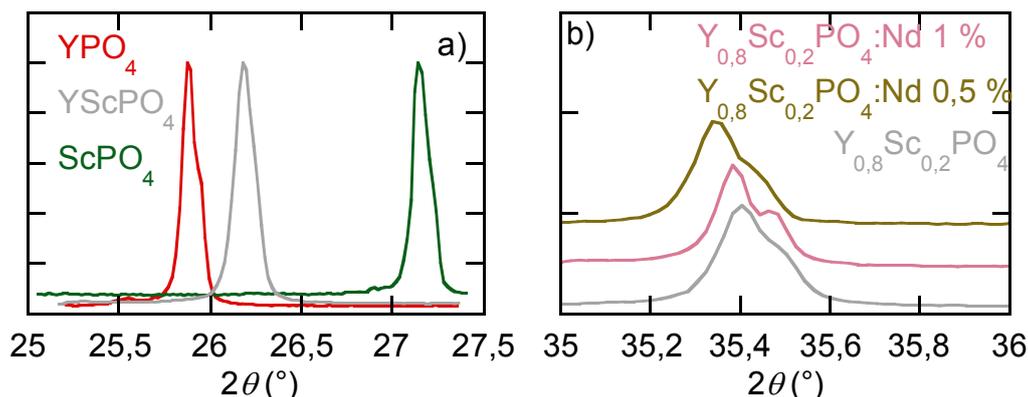


Figure 3 - 7 a) : zoom des diagrammes de diffraction des RX de  $\text{YPO}_4$  (en rouge), de  $\text{ScPO}_4$  (en vert) et  $\text{Y}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{PO}_4$  (en gris). b) : zoom des diagrammes RX de  $\text{Y}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{PO}_4$  à trois taux de dopage différents.

Les spectres RMN en rotation à l'angle magique de  $\text{YPO}_4$  dopé, de  $\text{ScPO}_4$  et de  $\text{Y}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{PO}_4$  sont représentés Figure 3 - 8a). Les spectres de  $\text{YPO}_4$  et  $\text{ScPO}_4$  ne présentent qu'un seul pic fin, à respectivement -9,8 et -11,6 ppm. Celui de  $\text{ScPO}_4$  présente un pic supplémentaire, large, centré à -40 ppm que nous n'avons pu identifier. Le composé mixte  $\text{Y}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{PO}_4$  fait apparaître deux pics, à la position du phosphate de scandium et à celle du phosphate d'yttrium. L'ajustement, réalisé en utilisant le logiciel DMFit<sup>58</sup>, de ce spectre par deux gaussiennes donne les proportions attendues en yttrium et en scandium. Par ailleurs, il n'y a pas de modification notable de la largeur des pics lorsque 1 % de néodyme est introduit dans l'échantillon (Figure 3 - 8b), ce qui était aussi le cas des autres phosphates.

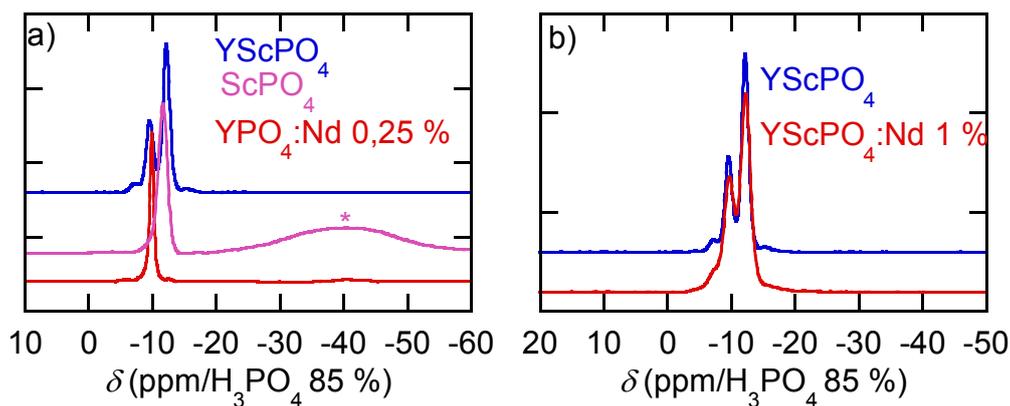


Figure 3 - 8 a) : spectres RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique ( $\omega_{\text{rot}} = 15 \text{ kHz}$ ) de  $\text{Y}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{PO}_4$  (noté  $\text{YScPO}_4$ ),  $\text{ScPO}_4$  et  $\text{YPO}_4:\text{Nd} 0,25 \%$ . L'étoile (\*) du spectre de  $\text{ScPO}_4$  désigne une phase inconnue. b) : spectres de  $\text{Y}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{PO}_4$ , dopé ou non.

### 1.2.3 Relaxation

Le composé  $\text{ScPO}_4$  non dopé, qui en spectroscopie RMN présente deux raies, a deux temps de relaxation. Le premier, d'environ 300 s, est du même ordre de grandeur que ceux de  $\text{YPO}_4$  et  $\text{LaPO}_4$  non dopés : il est attribuable au phosphore de la matrice. Le deuxième, 15 s, ne se retrouve dans aucun autre composé non dopé. Pour cette raison, et vu la difficulté à obtenir cet échantillon, il n'a pas été envisagé de poursuivre son étude en le dopant. Les valeurs des temps de relaxation de  $^{31}\text{P}$ , en statique et en rotation à l'angle magique, dans la solution solide  $\text{Y}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{PO}_4$  sont comparées dans le Tableau 3 - 2 à celles de  $\text{YPO}_4$  et  $\text{LaPO}_4$  pour trois taux de dopage : 0, 0,5 et 1 % en néodyme.

	$[\text{Nd}^{3+}]$ (% mol.)	$T_1(\text{YPO}_4)$ (s)	$T_1(\text{ScPO}_4)$ (s)	$T_1(\text{Y}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{PO}_4)$ (s)	$T_1(\text{LaPO}_4)$ (s)
statique	0	260	300 + 15	300	260
	0,5	17		22	16
	1	11		10	8,5
rotation	0	770		2330	580
	0,5	32		23	23
	1	19		11	11

Tableau 3 - 2 : comparaison des temps de relaxation de  $\text{YPO}_4$ ,  $\text{ScPO}_4$ ,  $\text{Y}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{PO}_4$  et  $\text{LaPO}_4$ , en statique et en rotation à l'angle magique à 15 kHz, pour trois taux de dopage.

Quelques remarques :

- Les temps de relaxation en statique sont plus courts que ceux en rotation pour  $\text{YPO}_4$  et le composé mixte : cela est dû, comme précédemment, à la réduction de la diffusion de spin par la rotation à l'angle magique, mais cet effet est plus marqué dans  $\text{YPO}_4$  que dans le composé mixte.
- Les temps de relaxation en statique des deux composés isomorphes  $\text{YPO}_4$  et  $\text{Y}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{PO}_4$  sont identiques. Pour une structure donnée, les paramètres de maille n'ont pas d'influence sur le temps de relaxation.

*Les résultats précédemment observés concernant  $\text{LaPO}_4$  (linéarité de  $1/T_1$  avec la quantité de dopant, inhibition partielle de la diffusion de spin par la rotation à l'angle magique) se retrouvent dans un autre composé cristallin de structure différente. Les différences en rotation et en statique sur des composés différents s'expliquent par des valeurs différentes de l'interaction dipolaire, qui est en  $1/r^3$ , et donc des distances  $^{31}\text{P}-\text{Nd}^{3+}$ . De plus, pour un même taux de dopage, la valeur du taux de relaxation semble indépendante de la structure et du paramètre de maille. Mais il faut également noter que, bien que différentes, les structures xénotime et monazite sont relativement proches.*

## 2 Composé amorphe

Pour tester l'universalité de la variation du taux de relaxation en fonction du taux de dopage, nous nous intéressons maintenant à des matériaux amorphes. Nous avons choisi des verres phosphates afin de pouvoir conserver  $^{31}\text{P}$  comme sonde RMN. Ces verres présentent un arrangement aléatoire de tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Trois des quatre atomes d'oxygène peuvent former des liaisons pontantes (ou non). Pour désigner les différentes espèces, on utilise la même terminologie que pour le silicium :  $\text{Q}^n$  est un tétraèdre de phosphore possédant  $n$  atomes d'oxygène pontants (Figure 3 - 9). Le mélange de  $\text{Q}^2$  et de  $\text{Q}^3$  est appelé ultraphosphate et celui composé de  $\text{Q}^1$  et de  $\text{Q}^2$  polyphosphate.

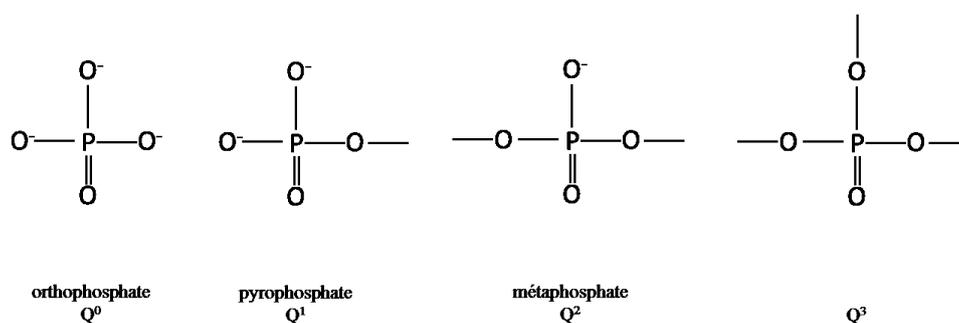


Figure 3 - 9 : représentation et dénomination des différents types de tétraèdres  $PO_4$ .

Les tétraèdres  $PO_4$  des espèces  $Q^0$ ,  $Q^1$  et  $Q^2$  sont chargés négativement, la compensation de charges se faisant par l'ajout d'alcalins ou d'alcalino-terreux.

## 2.1 Synthèse et caractérisation des verres

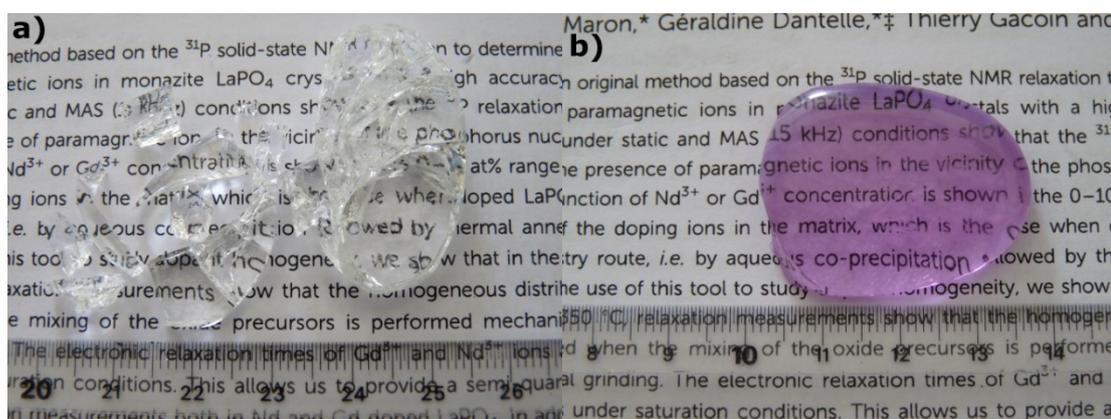
La synthèse a été effectuée en suivant le protocole mis au point par Vera Pukhkaya au cours de sa thèse au Laboratoire des Solides Irradiés de l'École polytechnique.<sup>69</sup> Un mélange de  $NH_4H_2PO_4$ , de  $MgO$  et de  $Na_2CO_3$  auquel on ajoute éventuellement un oxyde de terre rare  $Nd_2O_3$  est placé dans un four dans un creuset en quartz\* sous atmosphère ambiante. La rampe de chauffage appliquée est la suivante : un premier palier à  $250\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 h pour favoriser l'évaporation de l'ammoniac et un deuxième de 30 min à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  pour favoriser celle du gaz carbonique. Les montées doivent se faire lentement ( $1,3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  et de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  à  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ), pour que le dégazage soit complet et ne provoque pas une ébullition trop violente susceptible de faire déborder le creuset. Enfin, le mélange est amené jusqu'à la température de fusion des verres, à  $950\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h, pour être coulé ensuite à température ambiante sur une plaque en métal. Le creuset utilisé est neuf à chaque réaction.

Par souci de simplification, nous avons choisi, pour l'étude en fonction du dopage, de considérer uniquement un verre de type métaphosphate ne présentant qu'un seul type de tétraèdre, des  $Q^2$ . Ce verre a une densité de l'ordre de  $3,3\text{ g}/\text{cm}^3$ . Nous avons ajouté aux constituants 1,25 %, 5 %, 7,5 % ou 10 % de la masse totale en oxyde de néodyme (ces pourcentages seront dans la suite appelés improprement « pourcentages massiques »). Les compositions de ces verres sont présentées dans le Tableau 3 - 3 :

\* Creusets fabriqués par Jean-Michel Wierniezky de l'École polytechnique

concentration massique ajoutée de Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mass.)	composition théorique du verre	type	distribution théorique des Q <sup>n</sup>	concentration atomique de Nd <sup>3+</sup> (% at.)
0	663P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :112MgO:225Na <sub>2</sub> O	ultra	50 % Q <sup>2</sup> 50 % Q <sup>3</sup>	0
0	453P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :183MgO:364Na <sub>2</sub> O	poly	20 % Q <sup>1</sup> 80 % Q <sup>2</sup>	0
0	500P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :170MgO:330Na <sub>2</sub> O	méta	100 % Q <sup>2</sup>	0
1,25	498P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :167MgO:331Na <sub>2</sub> O:4Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,8
5	492P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :166MgO:328Na <sub>2</sub> O:14Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2,8
7,5	489P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :165MgO:325Na <sub>2</sub> O:21Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			4,2
10	485P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :164MgO:323Na <sub>2</sub> O:28Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			5,6

**Tableau 3 - 3 : composition des verres phosphates Q<sup>n</sup> dopés au néodyme étudiés ici et concentration atomique en Nd<sup>3+</sup> pour chacun d'entre eux. Les deux premières compositions ont été synthétisées par V. Pukhkaya.<sup>69</sup> Ultra, poly et méta sont mis respectivement pour ultraphosphate, polyphosphate et métaphosphate.**



**Figure 3 - 10 : verres phosphate non dopé (a) et dopé à 7,5 % massique en néodyme (b).**

La Figure 3 - 10 montre des exemples de verre obtenus par ce procédé. Les dimensions typiques de la pastille sont de quelques centimètres pour une épaisseur de l'ordre de 5 mm. Certaines pastilles peuvent se fissurer et éclater sous l'effet de contraintes mécaniques induites par la trempe (Figure 3 - 10a). Les diagrammes de diffraction de rayons X ne présentent aucun pic de diffraction, ce qui confirme l'absence d'ordre à longue distance (Figure 3 - 11).

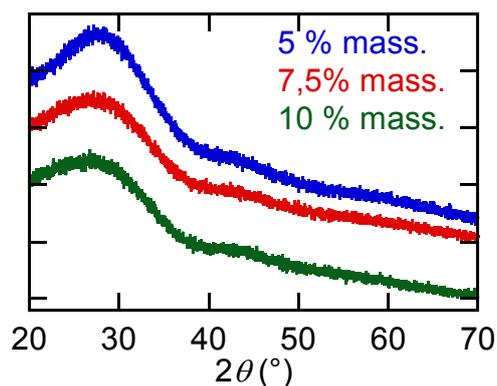


Figure 3 - 11 : diffractogramme des rayons-X des trois verres dopés en néodyme à 5, 7,5 et 10 % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

## 2.2 Caractérisation par RMN

Les proportions réelles de  $Q^n$  dans les échantillons peuvent être contrôlées expérimentalement par la spectroscopie RMN de  $^{31}\text{P}$ . Le Tableau 3 - 4 présente, pour trois des verres synthétisés, les compositions nominales et leurs distributions théoriques de  $Q^n$  et compare ces données aux résultats obtenus par spectroscopie RMN en rotation à l'angle magique à 15 kHz (Figure 3 - 12). Les distributions par RMN ont été obtenues par ajustement avec le logiciel DMFit.<sup>58</sup> L'échantillon ultraphosphate comporte une espèce  $Q^0$  supplémentaire, sans doute due à une mauvaise conservation du verre qui a entraîné son hydratation.

échantillon	composition nominale	distribution théorique de $Q^n$	déplacement chimique	distribution de $Q^n$ par RMN
ultra	$66\text{P}_2\text{O}_5:11\text{MgO}:23\text{Na}_2\text{O}$	50 % $Q^2$ 50 % $Q^3$	-28 ppm -40 ppm -2 ppm +1 ppm	42 % $Q^2$ 27 % $Q^3$ 31 % $Q^0$
poly	$45\text{P}_2\text{O}_5:18\text{MgO}:37\text{Na}_2\text{O}$	80 % $Q^2$ 20 % $Q^1$	-22 ppm -7 ppm	83 % $Q^2$ 17 % $Q^1$
méta	$50\text{P}_2\text{O}_5:17\text{MgO}:33\text{Na}_2\text{O}$	100 % $Q^2$	-23 ppm	100 % $Q^2$

Tableau 3 - 4 : attribution par RMN de  $^{31}\text{P}$  des différents phosphores des verres non dopés.

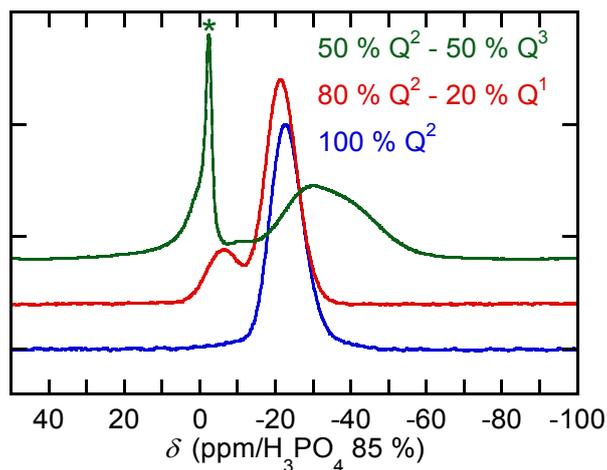


Figure 3 - 12 : spectres RMN en rotation à l'angle magique de trois verres de composition différentes. L'astérisque (\*) signale la présence d'une phase  $Q^0$  non attendue.

Les spectres RMN de  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique des verres dopés au néodyme sont présentés sur la Figure 3 - 13. Ils ne possèdent qu'un seul pic, centré à -22 ppm, caractéristique d'un phosphate de type  $Q^2$ . Sa position ne change pas mais il s'élargit légèrement avec le dopage, en passant de 1500 à 1900 Hz.

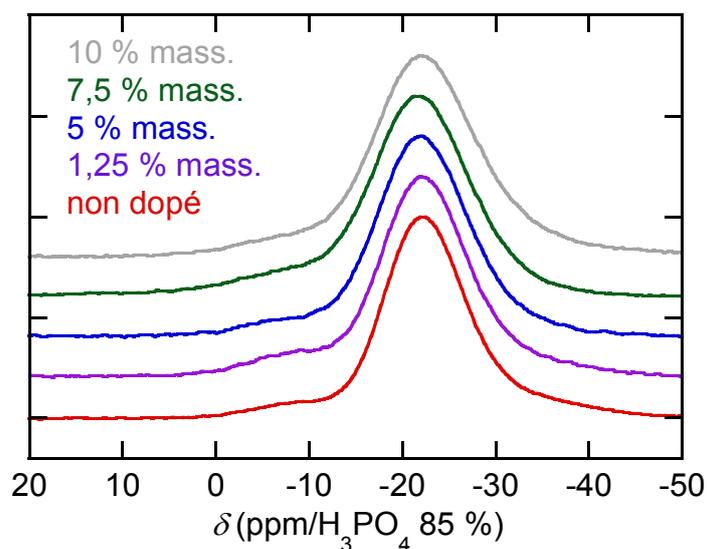


Figure 3 - 13 : spectres RMN  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique de verres phosphate  $Q^2$  dopés au néodyme.

### 2.3 Caractérisation par absorption UV-visible

La Figure 3 - 14 présente en bleu le spectre d'absorption pour un verre dopé à 5 % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et en rouge le même spectre pour un échantillon non dopé. Sur un même

échantillon, le spectre enregistré en divers points donne le même résultat, ce qui prouve l'homogénéité macroscopique du matériau. L'échantillon dopé présente un grand nombre de bandes d'absorption, correspondant à l'absorption de la lumière par les ions  $\text{Nd}^{3+}$ . L'attribution des raies se fait grâce au diagramme des niveaux d'énergie<sup>26</sup> présenté pour l'ensemble des terres rares sur la Figure 3 - 15.

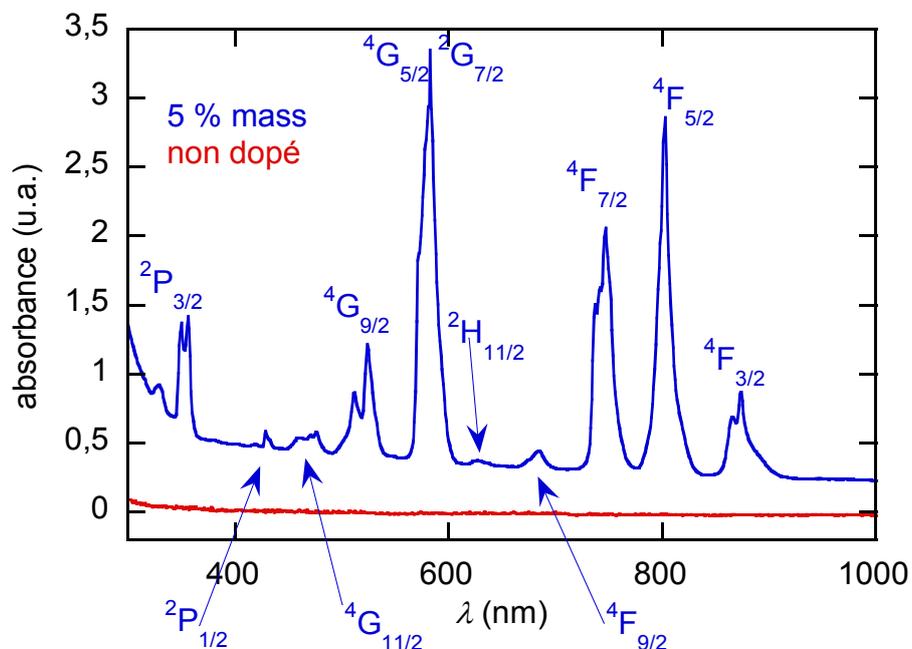


Figure 3 - 14 : spectres d'absorption d'un verre  $\text{Q}^2$  dopé à 5 % massique en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (2,8 % at. en  $\text{Nd}^{3+}$ , en bleu) et non dopé (en rouge). Les bandes d'absorptions de  $^4\text{I}_{9/2}$  vers  $^{2S+1}\text{L}_J$  sont référencées par rapport à Dieke<sup>26</sup>. Seul l'état final  $^{2S+1}\text{L}_J$  est indiqué sur le spectre avec  $L$  le moment angulaire orbitaire,  $(2S+1)$  la multiplicité du spin  $S$  et  $J$  le moment angulaire total.

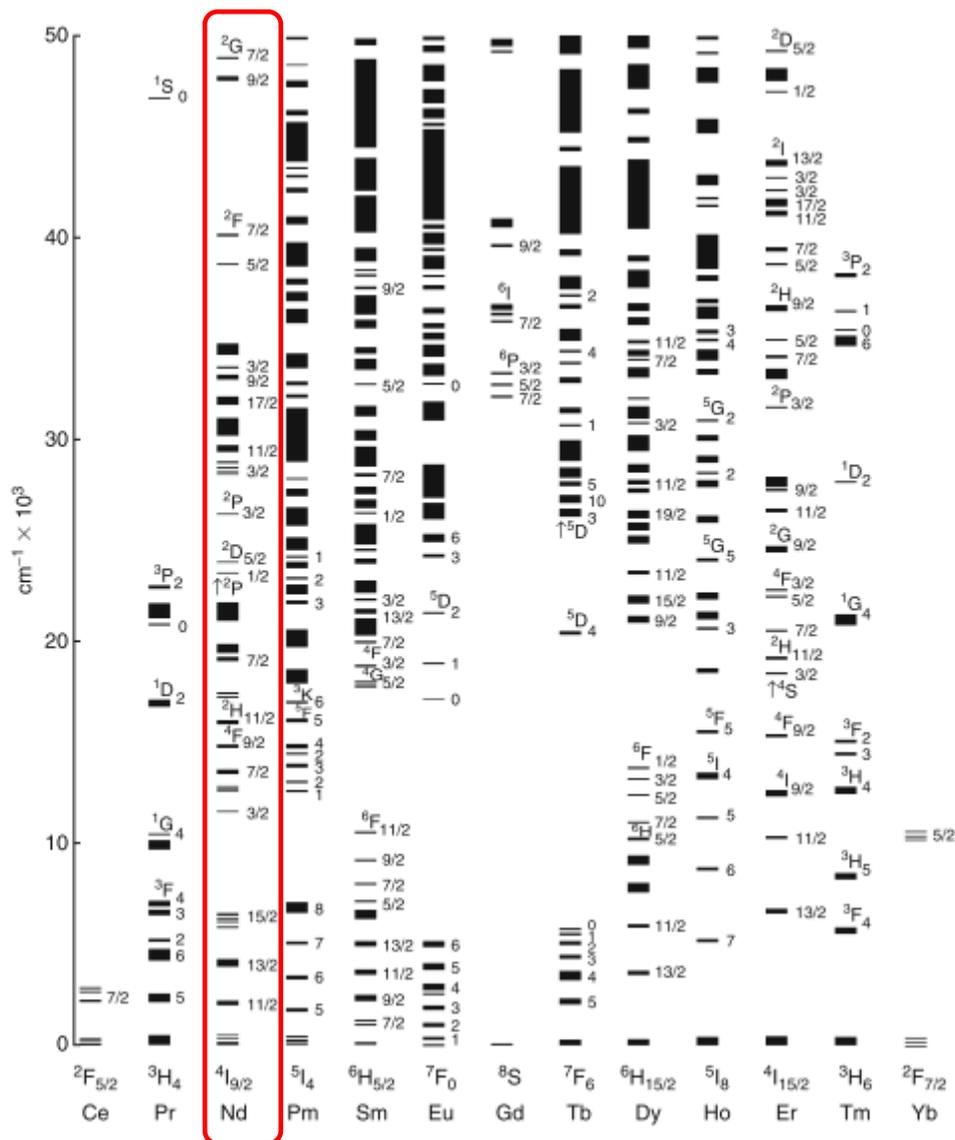


Figure 3 - 15 : diagramme de Dicke.<sup>26</sup>

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'un échantillon est proportionnelle à son épaisseur et à la concentration d'espèces optiquement actives. La Figure 3 - 16 montre l'évolution de l'absorbance par unité de longueur de la raie d'absorption à 874 nm (transition  $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ) en fonction du taux de dopage. Pour chaque taux de dopage, plusieurs mesures ont été faites. Nous remarquons que, dans un même échantillon, l'absorbance par unité de longueur est constante : les verres sont macroscopiquement homogènes. De plus, l'évolution de cette quantité étant linéaire avec le taux de dopage, les quantités de néodyme introduites dans le verre sont bien celles attendues.

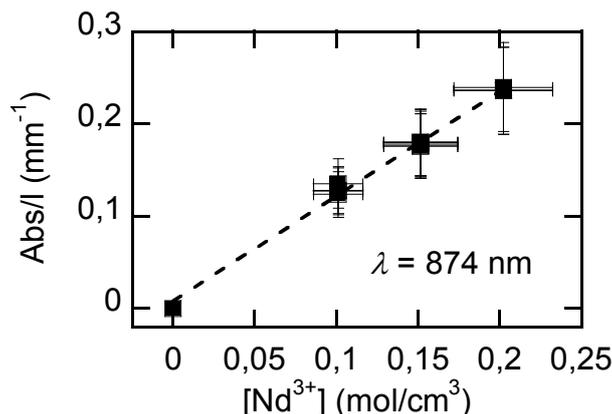


Figure 3 - 16 : mesure de l'absorbance par unité de longueur pour quatre des cinq verres dopés au néodyme synthétisés,  $\lambda = 874$  nm.

## 2.4 Relaxation RMN

Le Tableau 3 - 5 présente les temps de relaxation de <sup>31</sup>P en statique et en rotation à l'angle magique du verre non dopé et des quatre autres verres dopés au néodyme. À la différence des échantillons cristallins, les temps de relaxation en statique et en rotation sont quasi identiques, signe d'une très faible perturbation de la relaxation *via* la diffusion de spin par la rotation à l'angle magique. Par ailleurs, le temps de relaxation du composé non dopé est dix fois plus court que ceux des échantillons cristallins non dopés. Le broyeur planétaire étant nettoyé à l'acide nitrique entre chaque utilisation et les creusets étant utilisés une seule fois, cette différence dans les temps de relaxation des composés non dopés est signe que les précurseurs des verres sont moins purs que ceux employés pour les composés cristallins. En effet, les précurseurs employés pour la synthèse des phosphates sont tous d'une pureté supérieure à 99 %, tandis que l'un des composants du verre, l'oxyde de magnésium, a sa pureté égale à 95 %.

[Nd <sup>3+</sup> ] (mol/cm <sup>3</sup> )	$T_1$ (s) statique	$T_1$ (s) 15 kHz
0	67	58
0,029	4,8	4,7
0,103	1,1	1,2
0,150	0,84	0,82
0,203	0,64	0,63

Tableau 3 - 5 : temps de relaxation des verres phosphates dopés Nd<sup>3+</sup> en statique et en rotation à 15 kHz.

La Figure 3 - 17 représente la variation des vitesses de relaxation en fonction du taux de dopage. L'évolution est linéaire pour un taux de dopage compris entre 0 et 10 % massique, ce qui correspond à des concentrations comprises inférieures à  $0,2 \text{ mol/cm}^3$ . La bonne incorporation des dopants est confirmée.

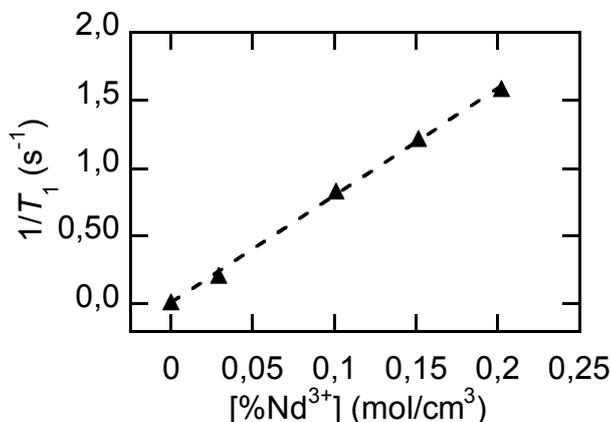


Figure 3 - 17 : mesures du taux de relaxation de  $^{31}\text{P}$  en rotation à l'angle magique pour des verres phosphates dopés néodyme.

*Nous avons synthétisé un matériau amorphe, un verre phosphate, dopé ou non en néodyme. La spectroscopie RMN permet de caractériser les différentes espèces qui le composent. Les mesures d'absorbance ont montré que le dopage est homogène et que, en suivant la loi de Beer-Lambert, les quantités introduites sont celles attendues. La mesure du temps de relaxation nucléaire de  $^{31}\text{P}$ , en suivant une loi linéaire avec la concentration en dopants, confirme ces résultats. La valeur d'un  $T_1$  sur le composé non dopé est nettement plus petite que sur les composés cristallins, ce qui est probablement dû à des impuretés plus importantes dans les précurseurs des verres.*

### 3 Comparaison entre les composés cristallins et amorphe

Pour comparer les résultats obtenus dans des composés de composition et de structure différente, il importe de tenir compte des différences de densité des matériaux ( $3,30 \text{ g/cm}^3$  pour le verre de phosphate étudié ici contre  $5,33 \text{ g/cm}^3$  pour  $\text{LaPO}_4$  et  $4,27 \text{ g/cm}^3$  pour  $\text{YPO}_4$ ). En effet, il faut considérer non pas le dopage en fraction atomique, mais les concentrations volumiques d'ions dopants. La Figure 3 - 18 présente l'ensemble des résultats de relaxation en statique.

Les composés suivent tous une loi affine :

$$\frac{1}{T_1} = \kappa c \quad (3 - 1)$$

où  $c$  est la concentration en dopants, exprimée en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ . Le coefficient de proportionnalité  $\kappa$  est deux fois plus grand pour un matériau amorphe que pour un matériau cristallin. Il vaut environ  $4,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour les matrices cristallines et  $8,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  pour la matrice vitreuse.

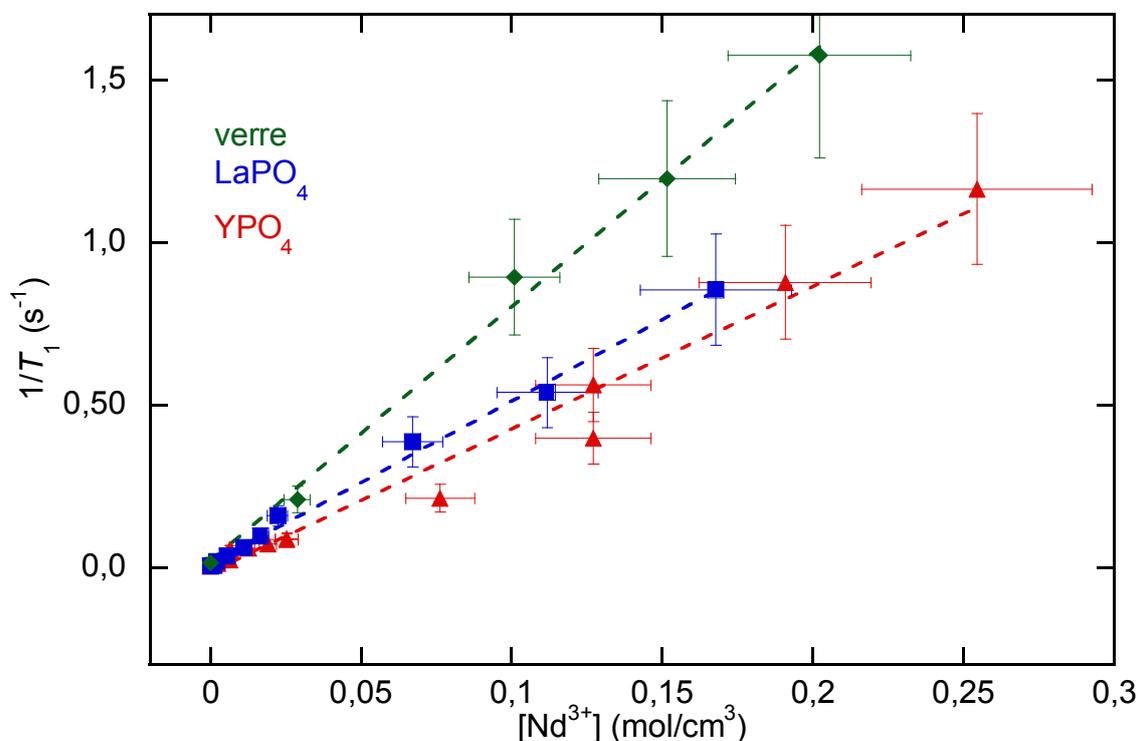


Figure 3 - 18 : comparaison des taux de relaxation de <sup>31</sup>P en statique du verre (en losanges verts) avec deux des composés cristallins (LaPO<sub>4</sub> en carrés bleus et YPO<sub>4</sub> en triangles rouges) en fonction du taux de dopage exprimé en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ .

Ainsi, pour un composé cristallin, le taux de relaxation nucléaire ne dépend que de la distance moyenne entre le spin nucléaire étudié et l'ion magnétique, indépendamment de la structure et de la composition du matériau. Cela n'est plus vrai pour un matériau amorphe dans lequel il n'y a pas d'ordre à longue distance.

La relation (3-1) est valable pour d'autres ions, mais leurs coefficients directeurs sont différents de celui obtenu pour le néodyme. On s'attend par exemple à ce que le coefficient de proportionnalité  $\kappa$  soit nettement plus grand pour le gadolinium dont l'efficacité comme source de relaxation est beaucoup plus élevée que celle du néodyme (voir 2.3.2 de la deuxième partie).

Nous avons vu que le taux de relaxation nucléaire dépendait du temps de relaxation électronique  $\tau_1$ . Le fait d'observer un coefficient  $\kappa$  unique pour les matériaux cristallins im-

plique donc que  $\tau_1$  est lui-même indépendant de la composition et de la structure des matériaux considérés. En effet, le temps de relaxation électronique résulte du couplage du moment magnétique  $\vec{J}$  de l'ion avec le bain de phonons *via* le gradient de champ électrostatique local, lequel dépend de l'environnement de l'ion terre rare. Or, ce dernier n'est pas très différent d'une structure à l'autre. Il est essentiellement constitué d'une cage comportant un nombre relativement élevé d'atomes d'oxygène.

*La mesure du temps de relaxation nucléaire pour des matrices phosphore est inversement proportionnel avec le taux de dopage, que la matrice soit cristalline ou amorphe. Néanmoins, les coefficients de proportionnalité diffèrent entre les matériaux cristallins et amorphe. Mais un seul composé amorphe a été synthétisé : une conclusion claire est difficile à obtenir.*

## 4 Conclusion

Dans cette troisième partie, nous avons essayé d'estimer si l'on pouvait utiliser la relation trouvée dans la deuxième partie de manière universelle, c'est-à-dire si cette loi ne dépendait pas des distances. Pour cela, nous avons comparé les temps de relaxation sur d'autres échantillons cristallins,  $\text{YPO}_4$  ou  $\text{ScPO}_4$ . Ces deux échantillons appartiennent au même système cristallin. Aussi, devant la difficulté pour synthétiser  $\text{ScPO}_4$  par voie solide (synthèse qui nécessite une grande et coûteuse quantité de matière), nous avons préféré le remplacer par un composé mixte  $\text{Y}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{PO}_4$ . La caractérisation RX a montré que nous avons bien là une solution solide. Les mesures de relaxation faites sur ces deux composés ( $\text{YPO}_4$  et  $\text{Y}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{PO}_4$ ) montrent que  $T_1$  ne dépend pas du paramètre de maille et confirment celles réalisées sur  $\text{LaPO}_4$ , à savoir inhibition de la relaxation *via* la diffusion de spin par la rotation à l'angle magique et, surtout, évolution identique du taux de relaxation avec le dopage. Mais le coefficient directeur  $\kappa$  dépend du temps de relaxation électronique, qui dépend lui-même de l'ion dopant et de l'environnement de l'ion, c'est-à-dire de la structure. Or, les structures de  $\text{LaPO}_4$  et  $\text{YPO}_4$  sont suffisamment proches pour que  $\tau_1$ , et donc  $T_1$ , soient approximativement identiques.

Pour préciser ce résultat, nous nous sommes tournés vers un matériau amorphe, plus particulièrement un verre phosphore ne possédant qu'un seul site. Sa structure est bien évidemment différente de celle d'un matériau cristallin. Dans ce cas, le taux de relaxation  $1/T_1$  est lui aussi linéaire, mais avec une pente plus grande que celle obtenue pour les matériaux cristallins. La relaxation doit donc dépendre de la structure.



**CONCLUSION  
&  
PERSPECTIVES**



Nous avons vu que la relaxation RMN entre un noyau et une espèce paramagnétique répond à deux processus qui sont en compétition : la relaxation directe et celle *via* la diffusion de spin. Nous avons montré que la relaxation RMN, sur un composé modèle dans lequel un dopant terre rare paramagnétique peut remplacer dans sa totalité une autre terre rare non paramagnétique, apporte des réponses à la question initiale : on peut déterminer des taux de dopage inférieurs à 1 % d'une façon bien plus précise que par diffraction des rayons-X, méthode classiquement employée. L'utilisation de différentes voies de synthèse pour l'obtention du même composé nous a permis de montrer que le temps de relaxation diffère selon le mode de mélange : la détermination du  $T_1$  (mono- ou multiexponentiel) est un moyen pour connaître l'homogénéité de la répartition spatiale des dopants. Enfin, en associant à ces mesures RMN des mesures de temps de relaxation électronique par RPE, le mécanisme de relaxation pour deux dopants paramagnétiques a été déterminé.<sup>57</sup> La loi donnant la variation du taux de relaxation en fonction du dopage en ions paramagnétiques est la même pour les deux structures cristallines étudiées, monazite et xénotime. De plus, nous avons montré que, en modifiant de 1 % les paramètres de maille, cette loi n'est pas modifiée. Afin de confirmer la non-dépendance de cette loi avec les paramètres de maille, il pourrait être intéressant de synthétiser un autre composé, isomorphe de la monazite ou de la xénotime, mais dont la différence de maille est plus importante. Ce composé pourrait être le phosphate de scandium, dont les paramètres de maille sont 5 % plus petits que ceux du phosphate d'yttrium. Dans cette thèse, nous ne nous sommes intéressés seulement à une solution solide  $Y_{0,8}Sc_{0,2}PO_4$ , mais cette synthèse de  $ScPO_4$  semble s'imposer pour renforcer notre conclusion. Comme la synthèse par voie solide n'a pas été fructueuse, la voie colloïdale est à envisager. Concernant l'étude des verres phosphates nous avons montré que, même dans un matériau amorphe, la variation du taux de relaxation avec la concentration en dopant est linéaire. Cependant, les pentes reliant ces deux quantités ne sont pas les mêmes selon que le matériau est amorphe ou cristallin. Comme nous n'avons synthétisé qu'un seul matériau amorphe, il serait bon que nous en fabriquions au moins un autre pour pouvoir trancher. De la même façon, les pentes entre xénotime et monazite ne sont pas strictement identiques (il y a un écart de l'ordre de 12 % entre les deux) : un troisième composé qui possède une structure radicalement différente mais qui incorporerait le néodyme pourrait permettre de déterminer si cette loi entre taux de relaxation et concentration en dopant est universelle ou non. Cela pourrait être la chloroapatite,  $Ca_5(PO_4)_3Cl$ , de structure hexagonale et de groupe d'espace  $P6/m$ .

Des mesures complémentaires, notamment en faisant varier la température ou le champ magnétique, c'est-à-dire la fréquence de Larmor, sont nécessaires de façon à ce que les

mesures faites par RMN (actuellement à haute fréquence et à température ambiante) se rapprochent des conditions rencontrées en RPE (basses fréquences, basse température). Ces mesures nous permettront de mieux comprendre l'influence de chacun des paramètres entrant dans les phénomènes de relaxation nucléaire et électronique.<sup>45</sup>

Les images faites en IRM sont dues à des effets de contraste de  $T_1$  ou de  $T_2$ , c'est-à-dire que les protons des organes du patient ont des temps de relaxation suffisamment différents pour que l'on puisse distinguer chacun d'eux. Mais si les protons de deux organes ont des temps proches, cela entraîne un mauvais contraste. L'injection d'un agent de contraste à base de gadolinium permet alors de modifier le  $T_1$  de l'organe que l'on souhaite observer. Ce principe peut être appliqué sur nos particules dopées dissoutes dans un solvant adéquat. Ainsi, des mesures en RMN liquide  $^1\text{H}$  de ces nanoparticules permettraient de mieux étudier l'influence du dopant sur le milieu extérieur, en particulier dans le cas de codopage  $\text{Gd}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . Des mesures préliminaires sur des particules de monazite dopées à 1 et 50 % en  $\text{Nd}^{3+}$ , entourées d'eau (mais non stables en solution du fait de la grosse taille des particules), n'ont pour l'instant pas montré de variations sensibles du  $T_1$  du proton, celui-ci valant respectivement 3,32 et 3,18 s. Mais ces expériences, du fait de la précipitation extrêmement rapide des particules, n'ont pas été optimisées. L'une des solutions envisagées est de faire des nanoparticules de  $\text{LaPO}_4$  de structure monazite. Pour cela, les nanoparticules de rhabdophane seraient recuites avec la technique du recuit protégé<sup>59</sup>, à savoir préalablement encapsulées dans de la silice pour être recuites à 1000 °C puis lavées à l'acide afin d'enlever cette couche de silice.

Par ailleurs, comme mentionné en introduction et dans la première partie, le groupe de chimie du solide du laboratoire PMC s'intéresse aux particules de taille nanométrique et, pour des raisons pratiques (essentiellement pour éviter une source supplémentaire de relaxation due aux protons de l'eau), nous avons exclusivement travaillé sur des matériaux massifs. Les caractérisations du  $\text{LaPO}_4$  par ATD/ATG ont montré un pic endothermique aux alentours de 300 °C qui correspond à la disparition des molécules d'eau à l'intérieur des canaux de la phase rhabdophane. Des mesures de  $T_1$  sur les nanoparticules de rhabdophane dopées, en absence d'eau, en fonction de la taille des cristallites ou des particules pourraient être intéressantes. Ces nanoparticules, suffisamment petites, permettraient en outre de n'introduire qu'un seul dopant en chacune d'elles pour des applications d'informatique quantique, la limite de détection ayant été évaluée à 93 ppm. C'est ce que fait Kolesov et coll. dans son article de 2012 en dopant ses nanoparticules de YAG avec un seul ion  $\text{Pr}^{3+}$ .<sup>47</sup>

## CONCLUSION & PERSPECTIVES

Enfin, il pourrait être intéressant d'effectuer des mesures RMN d'un autre élément de la matrice cristalline, comme  $^{89}\text{Y}$  (abondant, de spin 1/2 mais avec un rapport gyromagnétique faible) dans  $\text{YPO}_4$  ou  $^{139}\text{La}$  (abondant, avec un rapport gyromagnétique assez élevé mais un spin 7/2). Ce type d'étude apporterait d'autres réponses sur le matériau, comme une corrélation directe du temps de relaxation avec l'élément qui est remplacé par le dopant.



Bibliographie

- [1] Abragam, A., "The Principles of Nuclear Magnetism", Clarendon Press, London, 1961.
- [2] Abragam, A., Bleaney, B., "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Clarendon Press, London, 1970.
- [3] Amezawa, K., Maekawa, H., Tomii, Y., Yamamoto, N., "Protonic conduction and defect structures in Sr-doped LaPO<sub>4</sub>", Solid State Ionics, **145** (2001), 233 - 240.
- [4] Barua, P., Sekiya, E. H., Saito, K., Ikushima, A. J., "Influences of Yb<sup>3+</sup> ion concentration on the spectroscopic properties of silica glass", Journal of Non-Crystalline Solids, **354** (2008), 4760-4764.
- [5] Benito, Q., Le Goff, X. F., Maron, S., Fargues, A., Garcia, A., Martineau, C., Taulelle, F., Kahlal, S., Gacoin, T., Boilot, J.-P., Perruchas, S., "Polymorphic Copper Iodide Clusters: Insights into the Mechanochromic Luminescence Properties", Journal of the American Chemical Society, **136** (2014), 11311-11320.
- [6] Bloch, F., "Nuclear Induction", Physical Review, **70** (1946), 460-474.
- [7] Bregiroux, D., Audubert, F., Charpentier, T., Sakellariou, D., Bernache-Assollant, D., "Solid-state synthesis of monazite-type compounds LnPO<sub>4</sub> (Ln = La to Gd)", Solid State Sciences, **9** (2007), 432-439.
- [8] Briche, S., Zambon, D., Chadeyron, G., Boyer, D., Dubois, M., Mahiou, R., "Comparison of yttrium polyphosphate Y(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> prepared by sol-gel process and solid state synthesis", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **55** (2010), 41-51.
- [9] Buissette, V., "Nanoluminophores d'oxydes dopés par des lanthanides", thèse de l'École polytechnique, Palaiseau, 2004.
- [10] Buissette, V., Giaume, D., Gacoin, T., Boilot, J. P., "Aqueous routes to lanthanide-doped oxide nanophosphors", Journal of Materials Chemistry, **16** (2006), 529-539.
- [11] Buissette, V., Moreau, M., Gacoin, T., Boilot, J.-P., Chane-Ching, J.-Y., Le Mercier, T., "Colloidal Synthesis of Luminescent Rhabdophane LaPO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup>·xH<sub>2</sub>O (Ln = Ce, Tb, Eu; x ≈ 0.7) Nanocrystals", Chemistry of Materials, **16** (2004), 3767-3773.
- [12] Buissette, V., Moreau, M., Gacoin, T., Boilot, J. P., "Luminescent core/shell nanoparticles with a rhabdophane LnPO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O structure: Stabilization of Ce<sup>3+</sup>-doped compositions", Advanced Functional Materials, **16** (2006), 351-355.
- [13] Campbell, J. H., Suratwala, T. I., "Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers", Journal of Non-Crystalline Solids, **263-264** (2000), 318-341.
- [14] Canet, D., "La RMN. Concepts et méthodes", Interéditions, Paris, 1991.
- [15] Chani, V. I., Boulon, G., Zhao, W., Yanagida, T., Yoshikawa, A., "Correlation between Segregation of Rare Earth Dopants in Melt Crystal Growth and Ceramic Processing for Optical Applications", Japanese Journal of Applied Physics, **49** (2010).
- [16] Chen, Y., Li, Y., Wang, J., Wu, M., Wang, C., "Color-Tunable Phosphor of Eu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> Codoped Ca<sub>2</sub>Sr(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> for UV Light-Emitting Diodes", The Journal of Physical Chemistry C, **118** (2014), 12494-12499.
- [17] Colomer, M. T., Mosa, J., "Thermal evolution, second phases, and sintering behavior of LaPO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O nanorods prepared by two different chemical synthesis routes", Ceramics International, **41** (2015), 8080-8092.
- [18] Czerepinski, J. H., "Mixedness determination of rare earth-doped ceramics", Rutgers, 2009.
- [19] Dacheux, N., Clavier, N., Podor, R., "Versatile Monazite: Resolving geological records and solving challenges in materials science: Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability", American Mineralogist, **98** (2013), 833-847.
- [20] Dalas, F., Korb, J.-P., Pourchet, S., Nonat, A., Rinaldi, D., Mosquet, M., "Surface Relaxivity of Cement Hydrates", Journal of Physical Chemistry C, **118** (2014), 8387-8396.
- [21] Dantelle, G., "Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides - Matériaux nano-composites luminescents à 1,5 μm.", thèse de l'Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 2006.
- [22] De Biasi, R. S., Fernandes, A. a. R., Oliveira, J. C. S., "Cell volumes of LaPO<sub>4</sub>-CePO<sub>4</sub> solid solutions", Journal of Applied Crystallography, **20** (1987), 319-320.
- [23] Devreux, F., Boilot, J. P., Chaput, F., Sapoval, B., "NMR determination of the fractal dimension in silica aerogels", Phys. Rev. Lett., **65** (1990), 614-617.
- [24] Dhas, N. A., Patil, K. C., "Synthesis of AlPO<sub>4</sub>, LaPO<sub>4</sub> and KTiOPO<sub>4</sub> By Flash Combustion", Journal of Alloys and Compounds, **202** (1993), 137-141.
- [25] Di, W., Wang, X., Chen, B., Lu, S., Zhao, X., "Effect of OH on the luminescent efficiency and lifetime of Tb<sup>3+</sup> doped yttrium orthophosphate synthesized by solution precipitation", Journal of Physical Chemistry B, **109** (2005), 13154-13158.
- [26] Dieke, G. H., "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals", Interscience Publishers, New York, 1968.

## BIBLIOGRAPHIE

- [27] Ferhi, M., Horchani-Naifer, K., Férid, M., "Hydrothermal synthesis and photoluminescence of the monophosphate  $LaPO_4:Eu(5\%)$ ", *Journal of Luminescence*, **128** (2008), 1777-1782.
- [28] Fisher, M. J., Wang, W., Dorhout, P. K., Fisher, E. R., "Synthesis of  $LaPO_4:Eu$  Nanostructures Using the Sol-Gel Template Method", *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008), 1901-1907.
- [29] Fujishiro, Y., Ito, H., Sato, T., Okuwaki, A., "Synthesis of monodispersed  $LaPO_4$  particles using the hydrothermal reaction of an  $La(edta)$ -chelate precursor and phosphate ions", *Journal of Alloys and Compounds*, **252** (1997), 103 - 109.
- [30] Gao, Y., Fan, M., Fang, Q., Song, B., Jiang, W., "Facile Synthesis of Monodisperse  $LuPO_4:Eu^{3+}/Tb^{3+}$  Hollow Nanospheres and Their Luminescence Properties", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13** (2013), 6644-6652.
- [31] Garcia-Murillo, A., Le Luyer-Urlacher, C., Dujardin, C., Pedrini, C., Mugnier, J., "Rare-earth activated sol-gel films for scintillator applications", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26** (2003), 957-960.
- [32] George, N. C., Pell, A. J., Dantelle, G., Page, K., Llobet, A., Balasubramanian, M., Pintacuda, G., Chmelka, B. F., Seshadri, R., "Local Environments of Dilute Activator Ions in the Solid-State Lighting Phosphor  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ ", *Chemistry of Materials*, **25** (2013), 3979-3995.
- [33] Glorieux, B., Berjoan, R., Matecki, M., Kammouni, A., Perarnau, D., "XPS analyses of lanthanides phosphates", *Applied Surface Science*, **253** (2007), 3349-3359.
- [34] Glorieux, B., Matecki, M., Fayon, F., Coutures, J. P., Palau, S., Douy, A., Peraudeau, G., "Study of lanthanum orthophosphates polymorphism, in view of actinide conditioning", *Journal of Nuclear Materials*, **326** (2004), 156-162.
- [35] Goldman, M., "Spin Temperature and Nuclear Magnetic Resonance in Solids", Oxford University Press, London, 1970.
- [36] Goudemond, I. P., Keartland, J. M., Hoch, M. J. R., Saunders, G. A., "Spin dynamics of rare-earth ions in phosphate laser glasses", *Physical Review B*, **63** (2001), 054413.
- [37] Grzyb, T., Wiglusz, R. J., Gruszczyka, A., Lis, S., "Down- and Up-Converting Dual-Mode  $YPO_4:Yb^{3+}; Tb^{3+}$  Nanocrystals: Synthesis and Spectroscopic Properties", *Dalton Transactions*, **43** (2014), 17255-17264.
- [38] Hahn, R., Kunkel, N., Hein, C., Kautenburger, R., Kohlmann, H., "Recovery rate and homogeneity of doping europium into luminescent metal hydrides by chemical analysis", *RSC Advances*, **5** (2015), 9722-9726.
- [39] Hou, Z., Chai, R., Zhang, M., Zhang, C., Chong, P., Xu, Z., Li, G., Lin, J., "Fabrication and Luminescence Properties of One-Dimensional  $CaMoO_4:Ln^{3+}$  ( $Ln = Eu, Tb, Dy$ ) Nanofibers via Electrospinning Process", *Langmuir*, **25** (2009), 12340-12348.
- [40] Huignard, A., "Nanoparticules de vanadate d'yttrium : synthèse colloïdale et luminescence des ions lanthanides", thèse de l'École polytechnique, Palaiseau, 2001.
- [41] Huignard, A., Buissette, V., Franville, A.-C., Gacoin, T., Boilot, J.-P., "Emission Processes in  $YVO_4:Eu$  Nanoparticles", *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003), 6754-6759.
- [42] Huignard, A., Buissette, V., Laurent, G., Gacoin, T., Boilot, J.-P., "Synthesis and Characterizations of  $YVO_4:Eu$  Colloids", *Chemistry of Materials*, **14** (2002), 2264-2269.
- [43] Jonasson, R. G., Vance, E. R., "DTA study of the rhabdophane to monazite transformation in rare earth ( $La-Dy$ ) phosphates", *Thermochimica Acta*, **108** (1986), 65-72.
- [44] Khomenkova, L., Labbé, C., Portier, X., Carrada, M., Gourbilleau, F., "Undoped and  $Nd^{3+}$  doped Si-based single layers and superlattices for photonic applications", *physica status solidi (a)*, **210** (2013), 1532-1543.
- [45] Kimmich, R., Anardo, E., "Field-cycling NMR relaxometry", *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **44** (2004), 257-320.
- [46] Kitamura, N., Amezawa, K., Tomii, Y., Yamamoto, N., Hanada, T., "Protonic conduction in Sr-doped  $(La_{1-x}Sm_x)PO_4$ ", *Solid State Ionics*, **175** (2004), 563-567.
- [47] Kolesov, R., Xia, K., Reuter, R., Stöhr, R., Zappe, A., Meijer, J., Hemmer, P. R., Wrachtrup, J., "Optical detection of a single rare-earth ion in a crystal", *Nat Commun*, **3** (2012), 1029.
- [48] Le Bail, A., "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection", *Powder Diffraction*, **20** (2005), 316-326.
- [49] Levin, E. M., Cook, B. A., Ahn, K., Kanatzidis, M. G., Schmidt-Rohr, K., "Electronic inhomogeneity and Ag:Sb imbalance of  $Ag_{1-y}Pb_{18}Sb_{1+z}Te_{20}$  high-performance thermoelectrics elucidated by  $^{125}Te$  and  $^{207}Pb$  NMR", *Physical Review B*, **80** (2009), 115211.
- [50] Levin, E. M., Heremans, J. P., Kanatzidis, M. G., Schmidt-Rohr, K., "Electronic inhomogeneity in n- and p-type  $PbTe$  detected by  $^{125}Te$  NMR", *Physical Review B*, **88** (2013), 115211.
- [51] Levitt, M. H., "Spin Dynamics-Basic of Nuclear Magnetic Resonance", 2nd ed., Wiley, Chichester, 2002.

## BIBLIOGRAPHIE

- [52] Lucas, S., "Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques.", thèse de l'Université de Limoges, Limoges, 2003.
- [53] Lucas, S., Champion, E., Bernache-Assollant, D., Leroy, G., "Rare earth phosphate powders  $RePO_4 \cdot nH_2O$  ( $Re=La, Ce$  or  $Y$ ) II. Thermal behavior", Journal of Solid State Chemistry, **177** (2004), 1312 - 1320.
- [54] Lucas, S., Champion, E., Bregiroux, D., Bernache-Assollant, D., Audubert, F., "Rare earth phosphate powders  $RePO_4 \cdot nH_2O$  ( $Re=La, Ce$  or  $Y$ )—Part I. Synthesis and characterization", Journal of Solid State Chemistry, **177** (2004), 1302 - 1311.
- [55] Lyberis, A., Patriarche, G., Gredin, P., Vivien, D., Mortier, M., "Origin of light scattering in ytterbium doped calcium fluoride transparent ceramic for high power lasers", Journal of the European Ceramic Society, **31** (2011), 1619-1630.
- [56] Manzani, D., Paboeuf, D., Ribeiro, S. J. L., Goldner, P., Bretenaker, F., "Orange emission in  $Pr^{3+}$ -doped fluorindate glasses", Optical Materials, **35** (2013), 383-386.
- [57] Maron, S., Dantelle, G., Gacoin, T., Devreux, F., "NMR and ESR relaxation in Nd- and Gd-doped  $LaPO_4$ : towards the accurate determination of the doping concentration", Physical Chemistry Chemical Physics, **16** (2014), 18788-18798.
- [58] Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z., Hoatson, G., "Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra", Magnetic Resonance in Chemistry, **40** (2002), 70-76.
- [59] Mialon, G., "Monocristaux  $YVO_4:Ln$  à l'échelle nanométrique : Mécanismes de fluorescence et « upconversion »", thèse de l'École polytechnique, Palaiseau, 2009.
- [60] Misra, S. K., Bacquet, G., Orhun, U., Bandet, J., "Estimation of spin-lattice relaxation-times of the host  $Nd^{3+}$  ions from  $Gd^{3+}$  EPR linewidths in  $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ", Solid State Communications, **80** (1991), 901-903.
- [61] Momma, K., Izumi, F., "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", Journal of Applied Crystallography, **44** (2011), 1272-1276.
- [62] Montel, J.-M., Devidal, J.-L., Avignant, D., "X-ray diffraction study of brabantite-monazite solid solutions", Chemical Geology, **191** (2002), 89 - 104.
- [63] Mooney, R. C. L., "X-ray Diffraction Study of Cerous Phosphate and Related Crystals .1. Hexagonal Modification", Acta Crystallographica, **3** (1950), 337-340.
- [64] Ogorodnikov, I. N., Pustovarov, V. A., Goloshumova, A. A., Isaenko, L. I., Yelisseyev, A. P., Pashkov, V. M., "A luminescence spectroscopy study of  $SrI_2:Nd^{3+}$  single crystals", Journal of Luminescence, **143** (2013), 101-107.
- [65] Palke, A. C., Stebbins, J. F., "Paramagnetic interactions in the  $^{31}P$  NMR spectroscopy of rare earth element orthophosphate ( $REPO_4$ , monazite/xenotime) solid solutions", American Mineralogist, **96** (2011), 1343-1353.
- [66] Palke, A. C., Stebbins, J. F., Boatner, L. A., " $^{31}P$  Magic Angle Spinning NMR Study of Flux-Grown Rare-Earth Element Orthophosphate (Monazite/Xenotime) Solid Solutions: Evidence of Random Cation Distribution from Paramagnetically Shifted NMR Resonances", Inorganic Chemistry, **52** (2013), 12605-12615.
- [67] Pan, G., Song, H., Bai, X., Liu, Z., Yu, H., Di, W., Li, S., Fan, L., Ren, X., Lu, S., "Novel energy-transfer route and enhanced luminescent properties in  $YVO_4 : Eu^{3+}/YBO_3 : Eu^{3+}$  composite", Chemistry of Materials, **18** (2006), 4526-4532.
- [68] Popa, K., Konings, R. J. M., Geisler, T., "High-temperature calorimetry of  $La_{1-x}Ln_xPO_4$  solid solutions", The Journal of Chemical Thermodynamics, **39** (2007), 236-239.
- [69] Pukhkaya, V., "Influence of  $Yb^{3+}$  and  $Er^{3+}$  ions environment on the evolution of its' luminescent properties in oxide glasses under ionizing irradiation", thèse de l'École polytechnique, 2013.
- [70] Rappaz, M., Abraham, M. M., Ramey, J. O., Boatner, L. A., "EPR spectroscopic characterization of  $Gd^{3+}$  in the monazite-type rare-earth ortho-phosphates -  $LaPO_4$ ,  $CePO_4$ ,  $PrPO_4$ ,  $NdPO_4$ ,  $SmPO_4$ , and  $EuPO_4$ ", Physical Review B, **23** (1981), 1012-1030.
- [71] Rodríguez-Carvajal, J., "Recent developments of the program FULLPROF", Commission on Powder Diffraction, **26** (2001).
- [72] Rodríguez-Liviano, S., Aparicio, F. J., Rojas, T. C., Hungria, A. B., Chinchilla, L. E., Ocana, M., "Microwave-Assisted Synthesis and Luminescence of Mesoporous RE-Doped  $YPO_4$  ( $RE = Eu, Ce, Tb$ , and  $Ce + Tb$ ) Nanophosphors with Lenticular Shape", Crystal Growth & Design, **12** (2012), 635-645.
- [73] Roncal-Herrero, T., Rodríguez-Blanco, J., Oelkers, E., Benning, L., "The direct precipitation of rhabdophane ( $REEPO_4 \cdot nH_2O$ ) nano-rods from acidic aqueous solutions at 5–100 °C", Journal of Nanoparticle Research, **13** (2011), 4049-4062.
- [74] Ropp, R. C., "Spectra of some Rare Earth Vanadates", Journal of the Electrochemical Society, **115** (1968), 940-&.

## BIBLIOGRAPHIE

- [75] Ruan, Y., Xiao, Q., Luo, W., Li, R., Chen, X., "Optical properties and luminescence dynamics of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped terbium orthophosphate nanophosphors", *Nanotechnology*, **22** (2011), 275701.
- [76] Scherrer, P., "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen", *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, (1918), 98-100.
- [77] Schöffel, M., "Multifunctional Rare Earth Vanadate Nanoparticles: Luminescent Labels, Oxidant Sensors and Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents", thèse de l'Ecole polytechnique, 2012.
- [78] Schultz, W. W., Van Andel, P., Sabelis, I., Mooyaart, E., "Magnetic resonance imaging of male and female genitals during coitus and female sexual arousal", *BMJ*, **319** (1999), 1596-1600.
- [79] Sen, S., Stebbins, J. F., "Phase separation, clustering, and fractal characteristics in glass: A magic-angle-spinning NMR spin-lattice relaxation study", *Phys. Rev. B*, **50** (1994), 822-830.
- [80] Sharma, K. G., Singh, T. P., Singh, N. R., "Low temperature synthesis, characterization and tunable optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{CaMoO}_4$  nanoparticles", *Journal of Alloys and Compounds*, **602** (2014), 275-280.
- [81] Stebbins, J. F., Kelsey, K. E., "Anomalous resonances in  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra of pyrope ( $[\text{Mg,Fe}]_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) garnets: effects of paramagnetic cations", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11** (2009), 6906-6917.
- [82] Stoll, S., Schweiger, A., "EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR", *Journal of Magnetic Resonance*, **178** (2006), 42-55.
- [83] Sun, Y. J., Liu, H. J., Wang, X., Kong, X. G., Zhang, H., "Optical spectroscopy and visible upconversion studies of  $\text{YVO}_4 : \text{Er}^{3+}$  nanocrystals synthesized by a hydrothermal process", *Chemistry of Materials*, **18** (2006), 2726-2732.
- [84] Tan, M. C., Kumar, G. A., Riman, R. E., Brik, M. G., Brown, E., Hommerich, U., "Synthesis and optical properties of infrared-emitting  $\text{YF}_3:\text{Nd}$  nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, **106** (2009), 063118-063129.
- [85] Terra, O., Clavier, N., Dacheux, N., Podor, R., "Preparation and characterization of lanthanum-gadolinium monazites as ceramics for radioactive waste storage", *New Journal of Chemistry*, **27** (2003), 957-967.
- [86] Tse, D., Hartmann, S. R., "Nuclear Spin-Lattice Relaxation via Paramagnetic Centers without Spin Diffusion", *Physical Review Letters*, **21** (1968), 511-514.
- [87] Vegard, L., "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome", *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **5** (1921), 17-26.
- [88] Wan, Q., He, Y., Dai, N., Zou, B., " $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{LaPO}_4$  and  $\text{LaAlO}_3$  nanosystems and their luminescence properties", *Science in China Series B: Chemistry*, **52** (2009), 1104-1112.
- [89] Wang, X., Du, F., Wei, D., Huang, Y., Seo, H. J., "The Blue-Emitting Phosphor of  $\text{Eu}^{2+}$ -Doped  $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{PO}_4)_2$ ", *Journal of The Electrochemical Society*, **158** (2011), J264-J268.
- [90] Wang, X. H., Teng, Y. C., Huang, Y., Wu, L., Zeng, P., "Synthesis and structure of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  solid solutions for minor actinides immobilization", *Journal of Nuclear Materials*, **451** (2014), 147-152.
- [91] Woodward, J., Kennel, S. J., Stuckey, A., Osborne, D., Wall, J., Rondinone, A. J., Standaert, R. F., Mirzadeh, S., " $\text{LaPO}_4$  Nanoparticles Doped with Actinium-225 that Partially Sequester Daughter Radionuclides", *Bioconjugate Chemistry*, **22** (2011), 766-776.
- [92] Xiao, X., Yan, B., "Reproducible Solvent-Thermal Synthesis, Controlled Microstructure, and Photoluminescence of  $\text{REPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\text{RE}=\text{Y}$ ,  $\text{La}$ , and  $\text{Gd}$ ) Nanophosphors", *Journal of the American Ceramic Society*, **93** (2010), 2195-2201.
- [93] Yang, M., You, H., Jia, G., Huang, Y., Song, Y., Zheng, Y., Liu, K., Zhang, L., "Selective synthesis of hexagonal and monoclinic  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanorods by a hydrothermal method", *Journal of Crystal Growth*, **311** (2009), 4753-4758.
- [94] Yang, M., You, H., Liu, K., Zheng, Y., Guo, N., Zhang, H., "Low-Temperature Coprecipitation Synthesis and Luminescent Properties of  $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) Nanowires and  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}/\text{LaPO}_4$  Core/Shell Nanowires", *Inorganic Chemistry*, **49** (2010), 4996-5002.
- [95] Yu, L. H., Yao, J., Feng, Z. K., Huang, A. P., Influence of  $\text{Gd}^{3+}$  Doping Quantity on Magnetic Performance of  $\text{Co}_2\text{Z}$  Hexaferrite, in: C.X. Cui, Y.L. Li, Z.H. Yuan (Eds.) *Advanced Engineering Materials II*, Pts 1-3, 2012, pp. 1341-1345.
- [96] Zeng, P., Teng, Y. C., Huang, Y., Wu, L., Wang, X. H., "Synthesis, phase structure and microstructure of monazite-type  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$  solid solutions for immobilization of minor actinide neptunium", *Journal of Nuclear Materials*, **452** (2014), 407-413.
- [97] Zollfrank, C., Scheel, H., Brungs, S., Greil, P., "Europium(III) Orthophosphates: Synthesis, Characterization, and Optical Properties", *Crystal Growth & Design*, **8** (2008), 766-770.

# ANNEXES



## 1 Fullprof

Fullprof\* est un logiciel permettant entre autres d'affiner les paramètres de maille d'un cristal obtenus par diffraction des rayons-X (**Job 0**), connaissant son groupe d'espace et un jeu de paramètres de départ. N'ayant pas besoin des paramètres atomiques, c'est l'algorithme de Le Bail† qui est alors employé (**Jbt 2**), avec des fonctions pseudo-Voigt qui sont utilisées pour les raies (**Npr 5**), et où le paramètre de mélange entre lorentzienne et gaussienne peut également être ajusté (variable **Shape1**). Le document de Pierre Gravereau‡ apporte une aide précieuse à la compréhension de ce logiciel.

Tout d'abord, les points de la ligne de base (eux aussi ajustables) doivent être entrés, tout comme le nombre de points de cette ligne (**Nba**), puis les pics de diffractions déduits à partir du groupe d'espace et du jeu de paramètres de mailles (**a, b, c, alpha, beta et gamma**). On ajuste ensuite en faisant varier un paramètre, puis en en ajoutant un et ainsi de suite. Une fois ces 6 paramètres ajustés ainsi que ceux de la ligne de base, on peut éventuellement passer aux facteurs de forme comme **Shape1** et les paramètres **U, V** et **W** de la fonction de Caglioti§ qui varie avec  $\theta$  selon  $FWHM = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$ .

Ci-dessous un exemple de fichier d'entrée (.pcr) avec l'ensemble des paramètres qu'il est possible d'ajuster. Les paramètres ajustés prioritairement sont en gras rouge, ceux modifiables pour des raisons « techniques » (source différente par exemple) sont en gras.

---

\* Juan Rodríguez-Carvajal, “Recent developments of the program Fullprof”, *Commission on Powder Diffraction*, 26 (2001).

† Armel Le Bail, “Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection”, *Powder Diffraction*, 20 (2005).

‡ Pierre Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294> (2012).

§ G. Caglioti, A. Paoletti, and F. P. Ricci, “Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction”, *Nuclear Instruments*, 3 (1958).

## ANNEXES

```

COMM sm6-83a RT diffracto XPert XCeLerator
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 96.82
! Files => DAT-file: sm4-147a.dat, PCR-file: sm4-147a
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 5 1 7 2 0 0 1 0 0 1 0 1 0 0 0 0 0 0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 2 0 4 0 0 -3 10 -2 0 0 0 1 0
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz
2nd-muR -> Patt# 1
1.540598 1.544426 0.50000 23.000 4.5000 0.9100 0.0000 30.00 0.0000
0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
500 0.30 0.20 0.20 0.80 0.80 5.1373 0.020059 69.9904 0.000 0.000
!
!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1
14.89243 1857.14514
18.24871 1716.62805
23.47676 1646.37256
31.28658 1646.37256
45.48623 1505.85547
64.84940 1365.34143
69.62565 1435.59998!
! Excluded regions (LowT HighT) for Pattern# 1
0.00 5.96
69.32 120.00
!
!
0 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 2.40
!-----
Sm6-83a
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
0 0 0 0.0 0.0 1.0 0 2 0 0 0 0.000 0 5 0
!
I 41/a m d <--Space group symbol
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
1.0000 0.77902 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
0.00000 101.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz Lorziz Size-
Model
0.00 -00 0.00 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0
131.000 121.000 111.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
6.882830 6.882830 6.019831 90.000000 90.000000 90.000000
11.00000 11.00000 21.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern # 1
8.500 65.000 1

```

Figure A - 1 : fichier .pcr initial pour un échantillon de xénotime.

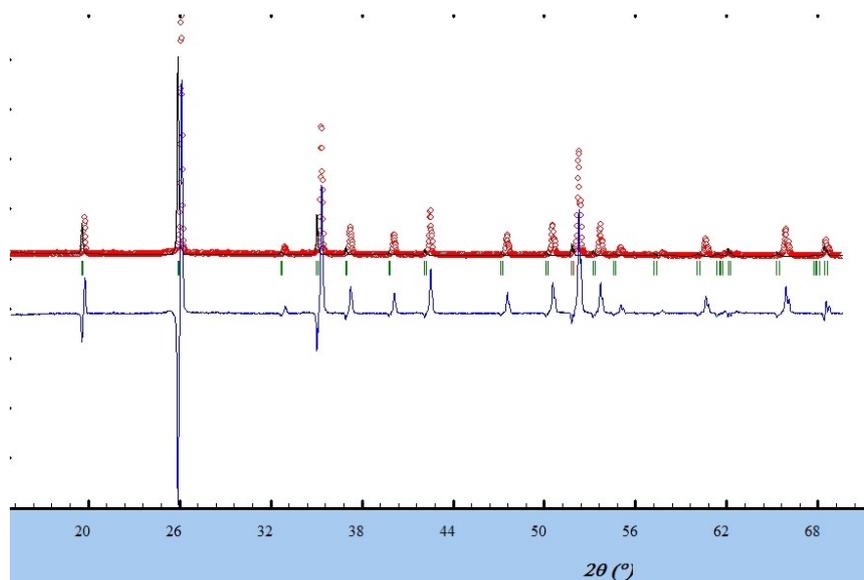


Figure A - 2 : diagramme rx (en rouge), positions des raies (hkl) d'après le groupe d'espace (en vert), diagramme calculé (en noir) et différence entre les tracés rouge et noir (en bleu) avant utilisation de Fullprof.

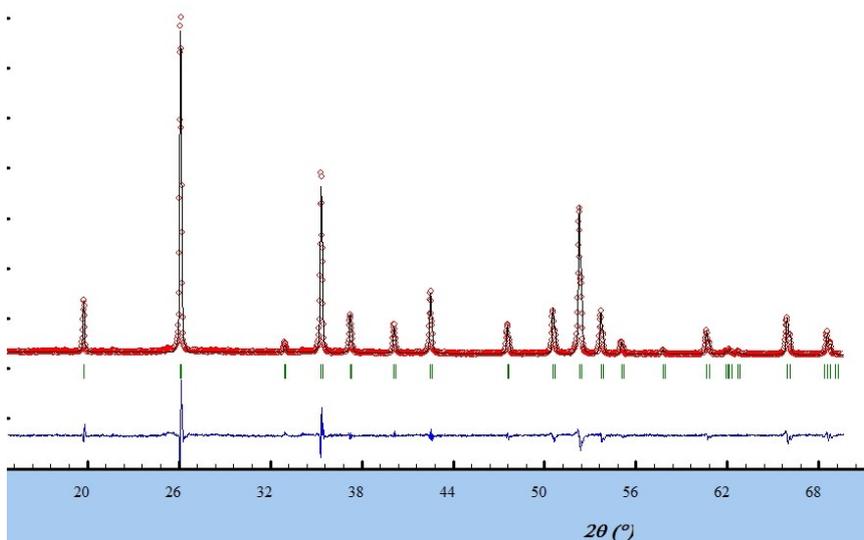


Figure A - 3 : diagramme rx (en rouge), positions des raies (hkl) d'après le groupe d'espace (en vert), diagramme calculé (en noir) et différence entre les tracés rouge et noir (en bleu) après utilisation de Fullprof.

## 2 RPE

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique d'analyse spectroscopique détectant de faibles quantités d'élément paramagnétique (électron libre ou terre rare avec une sous-couche non-complète). Le livre écrit par Abragam et Bleaney est une réfè-

rence en la matière.\* De nombreuses analogies peuvent être faites avec la RMN (levée de dégénérescence, application d'un champ etc...).

## 2.1 Le facteur $\tilde{g}$

L'échantillon de spin électronique  $\vec{S}$  va être placé dans un champ magnétique  $\vec{B}_0$  ce qui va provoquer une levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie : il s'agit de l'effet Zeeman. Son hamiltonien est

$$\hat{\mathcal{H}}_z = -\mu_B \vec{B}_0 \tilde{g} \vec{S} \quad (\text{A} - 1)$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr (constante égale à  $9,2740 \cdot 10^{-24}$  J/T ou  $\text{Am}^2$ ) et  $\tilde{g}$  le tenseur, anisotrope, des « facteurs g ». Ce tenseur est caractéristique d'un centre paramagnétique et de sa symétrie dans le matériau étudié.

Les spins électroniques vont précesser autour de  $\vec{B}_0$ , à une fréquence  $\nu_0$  donnée par

$$\nu_0 = \frac{\gamma_e}{2\pi} B_0, \quad (\text{A} - 2)$$

expression dans laquelle  $\gamma_e$  est le rapport gyromagnétique de l'électron, égal à  $1,7608 \cdot 10^{11}$  rad/T/s.

Or, la différence d'énergie entre deux niveaux vaut

$$\Delta E = g\mu_B B_0. \quad (\text{A} - 3)$$

Ainsi, si l'on apporte une énergie micro-onde  $h\nu$  égale à  $\Delta E$ , il va y avoir résonance.

## 2.2 La structure hyperfine

Si les ions paramagnétiques ont un noyau de spin nucléaire  $I$  non nul, alors  $I$  interagit avec  $S$  : il s'agit de l'interaction hyperfine,  $A$ . Il y a  $2I + 1$  transitions par interaction.

Les propriétés des deux ions étudiés dans la deuxième partie de ce manuscrit sont rappelées dans le Tableau A - 1. Il y a ainsi quatre transitions pour chacun des ions gadolinium et huit pour les ions néodyme.

---

\* Anatole Abragam and Brebis Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions*, (Oxford: Clarendon Press, 1970).

À basse température, les niveaux électroniques de haute énergie du néodyme ne sont pas peuplés : le système de moments électroniques est ramené à un pseudo-spin électronique 1/2.

ions	spin nucléaire $I$	abondance naturelle (%)
$^{143}\text{Nd}^{3+}$	7/2	12,2
$^{145}\text{Nd}^{3+}$	7/2	8,3
$^{155}\text{Gd}^{3+}$	3/2	14,8
$^{157}\text{Gd}^{3+}$	3/2	15,7

**Tableau A - 1 : propriétés des isotopes des ions étudiés dans ce travail.**

### 2.3 Enregistrement des spectres

Les spectres ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker EMX situés dans le Laboratoire des Solides Irradiés et à l'Institut des NanoSciences de Paris. Ces spectromètres sont à fréquence constante en bande X ( $\nu_0 \approx 9,4$  GHz) et sont équipés d'un cryostat Oxford de façon à pouvoir faire des expériences de 4 K jusqu'à la température ambiante. La puissance absorbée par l'échantillon est mesurée en faisant varier le champ  $B_0$  de 500 à 10 000 gauss. L'échantillon est placé dans une cavité résonante, elle-même dans l'entrefer d'un électroaimant qui produit le champ  $B_0$ . Le rayonnement électromagnétique  $\nu_0$ , fixe, est véhiculé par un guide d'onde jusqu'à l'échantillon : à la résonance, l'absorption de l'onde par l'échantillon produit une variation de l'énergie réfléchiée. Cette énergie est détectée par une diode.

Le signal RPE enregistré est la dérivée du signal absorbé. En effet, la détection étant de type synchrone, le champ  $B_0$  est modulé par un petit champ de l'ordre du gauss à une fréquence, pour nous, de 100 kHz. Cette modulation à une fréquence fixe fait que l'on ne détecte pas l'absorption (de composante continue) mais sa dérivée.

## 2.4 Simulation

EasySpin\* est un logiciel de simulation de spectres RPE fonctionnant sous Matlab, pour des échantillons liquides ou solides, monocristaux ou poudres. Le logiciel peut traiter la RPE continue aussi bien que pulsée. Un exemple de simulation RPE continue d'un échantillon sous forme de poudre est donné ci-dessous :

```
% pepper % LaPO4Nd cluster at x band
%-----

%-----isotopes à I=0-----
Sys = struct('S',1/2,'g',[.9816 2.945 3.519],'lwpp',[0 3]);%lw = fwhm
%Sys.gStrain = [0.10717 0.10717 0.10717];
Sys.Nucs = 'Nd';

Sys.A = 3.20579*[100 294 351];

%-----PARAMETRES EXPERIMENTAUX-----
Exp = struct('Range',[10,810],'mwFreq',9.486,'nPoints',8191,'Harmonic',1);
Exp.Temperature = 7;

[B,SpectreA] = pepper(Sys,Exp);

% Reduction in intensity as a function of B, due to the field dependent
% relaxation mechanism
for i=1:8191
    scalarator(i)=exp((1-i)/2970)+0;
end

SpectreA=SpectreA.*scalarator;

dataP=-25.225*10^-7*data';
Spectre=SpectreA;
Dif=dataP-Spectre;

%-----PLOT-----
%plot(B,dataP,'b',B,Spectre,'r','Linewidth',2);
plot(B,dataP,'b',B,Spectre,'r',B,Dif,'g','Linewidth',2);
title({'LaPO_4:Nd 1% ; T = 7 K ; P = 30 dB';'cas anisotrope'},'FontSize',20,'FontWeight','bold','color','black');
legend('data','simulé','différence');
%legend('data','simulé');
xlabel('H_1 (mT)');
ylabel('intensité (u.a.)');
grid on

%-----export des datas dans D:\MesDocuments\Matlab-----
data = [B(:) -Spectre(:)];
save('simule_7K_30dB.txt','data','-ascii');
```

Figure A - 4 : programme Easyspin. Les commentaires sont en vert et les arguments en violet.

Quatre parties constituent ce fichier. La première définit les isotopes. On y trouve les tenseurs de la constante  $g$  et celui du couplage hyperfin  $A$  (en MHz) ainsi qu'un facteur

\* Stefan Stoll et Arthur Schweiger, "Easyspin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR", Journal of Magnetic Resonance, 178 (2006).

d'élargissement  $lwpp$  (en mT) qui peut être lorentzien ou gaussien. Il est ici uniquement lorentzien. L'élément paramagnétique est également indiqué, ici le néodyme.

La deuxième partie regroupe les paramètres expérimentaux (largeur spectrale en mT, fréquence choisie en GHz, ici la bande X, nombre de points expérimentaux et enfin quelle harmonique doit être prise en compte. Par défaut, il s'agit de la première, mais le logiciel peut aussi considérer le spectre d'absorption ou la seconde harmonique.

Les deux dernières parties sont des zones de tracé et d'exportations des données créées.

## 2.5 Relaxation

Les ions lanthanides, à l'exception du gadolinium, relaxent très rapidement à température ambiante : il est nécessaire d'être à basse température pour les observer, en particulier les échantillons dopés au néodyme. Ces temps très courts entraînent des raies larges.

Différents processus de relaxation sont rencontrés :

- ions de type Kramers, comme  $Nd^{3+}$  :

$$\frac{1}{\tau_1} = \alpha T + \beta \frac{1}{T^3} + \gamma T^7 + \delta T^9 \quad (\text{A - 4})$$

Somme de processus direct, d'Orbach et Raman.

- multiplets, à basse température :

$$\frac{1}{\tau_1} = \alpha T + \beta T^5 \quad (\text{A - 5})$$

Somme de processus direct et de type Raman.

- multiplets, à haute température :

$$\frac{1}{\tau_1} = \alpha T^2 \quad (\text{A - 6})$$

Processus de type Raman.

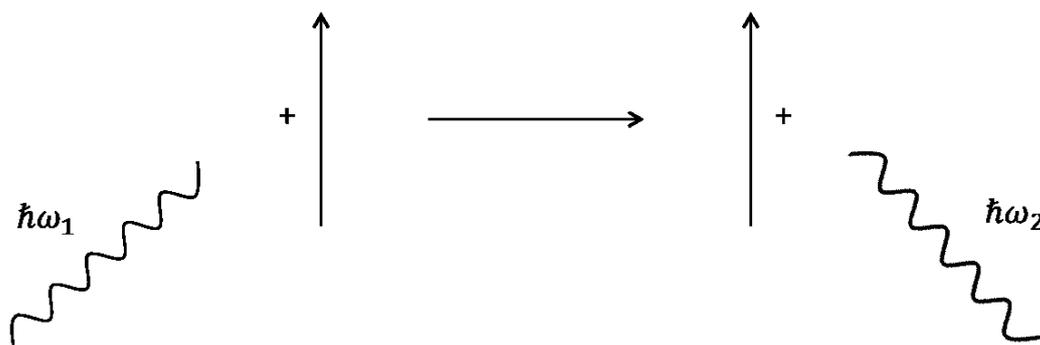


Figure A - 5 : représentation schématique du processus Raman.

Le processus Raman consiste en l'absorption d'un phonon d'énergie  $\hbar\omega_1$  par le système de spin associé en l'émission d'un phonon d'énergie  $\hbar\omega_2$ . La différence d'énergie  $\hbar(\omega_1 - \omega_2)$  est fournie au système de spin.

Le processus d'Orbach passe par des états excités réels, avec deux niveaux de basse énergie et un excité d'énergie plus petite que l'énergie maximale de phonon. Il est ainsi possible pour un ion dans l'état  $|b\rangle$  d'absorber un phonon par un processus direct et d'être excité jusqu'à l'état  $|c\rangle$ . À ce niveau, un deuxième phonon est émis, spontanément ou non, de façon à aller en  $|a\rangle$ . Ce transfert indirect de  $|b\rangle$  vers  $|a\rangle$  peut être plus rapide que le transfert direct.

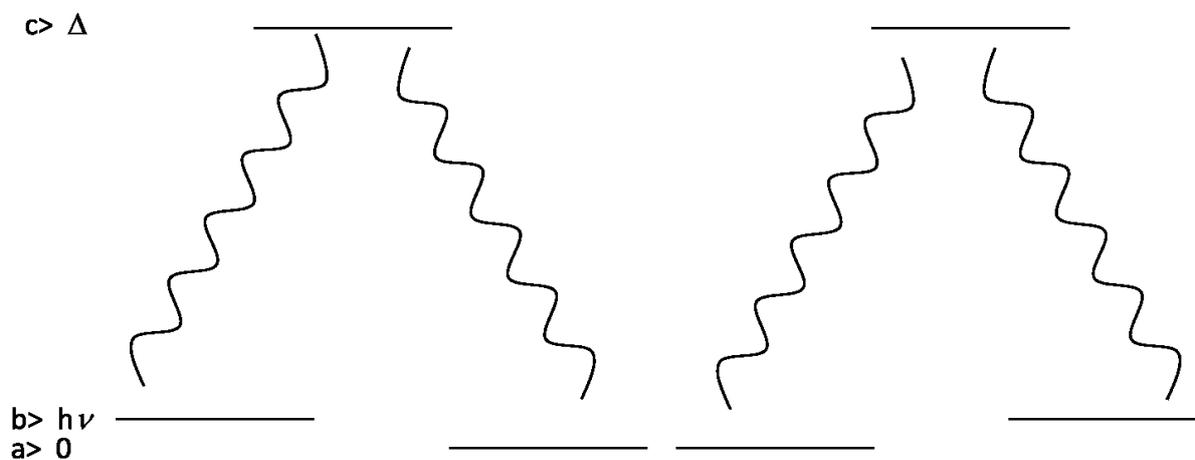


Figure A - 6 : représentation schématique du processus d'Orbach. D'après Abragam et Bleaney.