



HAL
open science

Etude de tungstate de bismuth (Bi,Lu) 2WO_6 : Evolution des propriétés physicochimiques, luminescentes et photocatalytiques.

Hassan Ait Ahsaine

► **To cite this version:**

Hassan Ait Ahsaine. Etude de tungstate de bismuth (Bi,Lu) 2WO_6 : Evolution des propriétés physicochimiques, luminescentes et photocatalytiques.. Cristallographie. Université Ibn Zohr, 2016. Français. NNT: . tel-01498542

HAL Id: tel-01498542

<https://theses.hal.science/tel-01498542>

Submitted on 30 Mar 2017

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.

UNIVERSITE IBN ZOHR

FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DES ETUDES DOCTORALES IBN ZOHR

Formation doctorale: Chimie fondamentale et appliquée

THESE

Présentée par : **Hassan AIT AHSAINÉ**

Pour l'obtention du grade de

DOCTORAT NATIONAL

Spécialité: Sciences des matériaux

Etude de tungstate de bismuth $(\text{Bi,Lu})_2\text{WO}_6$: Evolution des propriétés physicochimiques, luminescentes et photocatalytiques

Soutenue le 30/09/2016

Thèse dirigée par :

Mohamed EZAHRI

Professeur, Université Ibn Zohr Agadir (Maroc)

Abdeljalil BENLHACHEMI

Professeur, Université Ibn Zohr Agadir (Maroc)

Jean-Raymond GAVARRI

Professeur, Université de Toulon (France)

Rapporteurs :

Mina BAKASSE

Professeure, Université Chouaib Doukkali Eljadida (Maroc)

Ali ASSABBANE

Professeur, Université Ibn Zohr Agadir (Maroc)

Abdelowahed HAJJAJI

Professeur, Université Chouaib Doukkali Eljadida (Maroc)

Examineurs :

Frédéric GUINETON

Maitre de conférences, Université de Toulon (France)

Rachel DESFEUX

Professeur, Université d'Artois Lille (France)



Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence

UMR CNRS, Universités d'Aix-Marseille et Sud Toulon-Var



كلية العلوم
ⵜⴰⴳⴷⴰⵏⵜ ⵏ ⵜⴰⴳⴷⴰⵏⵜ
FACULTÉ DES SCIENCES



Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une thèse en co-direction entre l'Institut Matériaux et Microélectronique de Provence (IM2NP, UMR CNRS 6242), à l'Université de Toulon et le Laboratoire Matériaux et Environnement (LME) de la Faculté des Sciences, à l'université Ibn Zohr d'Agadir. Les études réalisées ont en particulier contribué à l'exécution d'un projet de collaboration internationale CNRS-CNRST (2014-2016), labellisé conjointement par le centre nationale de la recherche scientifique et technique (Maroc) et par le centre national de la Recherche scientifique (France).

J'exprime toute ma gratitude à mes encadrants **Mohamed EZAHRI** et **Abdeljalil BENLHACHEMI** qui ont assumé une lourde tâche avec efficacité, rigueur et humanisme. Ils m'ont transmis leur passion pour la recherche et ont toujours su m'écouter et respecter ma liberté d'initiative. Pour l'excellence de leur encadrement, leur aide précieuse, leur soutien, leur disponibilité, leur infinie patience et ainsi que leur confiance dont ils m'ont honoré tout au long de ces années de travail en commun, je leur adresse ici ma sincère et profonde reconnaissance, qu'ils soient certains de ma gratitude. Je remercie également le professeur **Jean-Raymond GAVARRI** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire IM2NP, pour sa disponibilité, pour les discussions passionnantes que nous avons pu avoir et pour avoir initié cette collaboration fructueuse et enrichissante.

Je remercie chaleureusement les professeurs **Frédéric GUINETON** et **Bahcine BAKIZ** pour m'avoir assisté tout au long de ces années. Leur expérience, leur disponibilité, les nombreuses discussions que nous avons eues, m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame **Mina BAKASSE**, Professeure à l'Université Chouaib doukkali El Jadida, Monsieur **Ali ASSABBANE**, Professeur à l'Université Ibn Zohr Agadir et Monsieur **Abdelowahed HAJJAJI**, Professeur à l'Université Chouaib doukkali El Jadida, d'avoir accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce travail, tâche qu'ils ont accomplie avec bienveillance.

Je remercie vivement les professeurs **Frédéric GUINETON**, Professeur à l'université de Toulon et **Rachel DESFEUX**, Professeur à l'université d'Artois, d'avoir voulu examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements sincères à Madame **Sylvie VILLAIN**, Monsieur **Madjid ARAB**. J'ai pu apprécier leur disponibilité, leur gentillesse, leurs qualités humaines et leur constante bonne humeur. Ils ont été d'un grand soutien scientifique et moral tout au long de ces années de thèse.

Un très grand merci à mes amis **Abdelhadi EL JAOUHARI**, doctorant en chimie-physique à l'université Ibn Zohr d'Agadir, **Lahoucine ATOURKI**, doctorant en physique à la faculté des sciences d'Agadir et à **Mohamed ZBAIR** doctorant en chimie à la faculté des sciences Chouaib Doukkali d'El jadida Je leur remercie pour la collaboration fructueuse et enrichissante que nous avons pu avoir et qui a donné plus de *sept publications*.

Je tiens à remercier chaleureusement les amis de la communauté scientifique marocaine (Moroccan Scientific Community MSC), mes sincères remerciements également à **Abir CHAHOURI**, **Mohamed AIT BIHI**, **Rachid FATHI**, **Nabil RADOUANE**, **Youness EL MANDOUBI** et **Amine SLASSI**.

J'adresse un grand merci à tous les doctorants et ex-doctorants des deux laboratoires (**IM2NP** et **LME**) qui ont fait régner une ambiance chaleureuse et dynamique pendant les années passés parmi eux, en particulier, André L. Lopes-Moriyama et Rafael Hernandez Passos, Mohamed LAABD, Aziz JMIAI, Said ET-TALEB, Laasri ABDERAHIM, Maryam EL HAJJI, Abdelali HALLAOUI, Aziz TAOUFYQ, Yassin NACIRI et Ahmed CHENNAH.

Mes remerciements sincères s'adressent mes parents et mes sœurs et mon frère pour leur soutien indéfectible qu'ils ont su m'apporter tout au long de mes études et en particulier pendant cette thèse.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....15

Chapitre I : Généralités et Bibliographie

I.1. Généralités sur le tungstate de bismuth (Bi_2WO_6) 19

I.2 Structure de Bi_2MO_6 et des composés $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{MO}_6$ ($\text{M}=\text{W},\text{Mo}$)..... 20

I.3 Propriétés électriques 22

I.4 Photoluminescence..... 25

I.4.1 Mécanisme de photoluminescence (PL) 25

I.4.2 Propriétés luminescentes de la phase BWO pure et substituée. 26

I.5 Photocatalyse..... 29

I.5.1 Mécanisme de la photocatalyse..... 29

I.5.2 Propriétés photocatalytiques de BWO pur et substitué. 29

Chapitre II : Techniques de caractérisation

II.1 Diffraction des rayons X..... 40

II.1.1. Généralités 40

II.1.2. Appareillage 41

II.1.3. Étude des phases cristallines 41

II.1.4. Méthode d'affinement structural, dite méthode Rietveld..... 42

II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 45

II.2.1. Principe..... 45

II.2.2. Appareillage 45

II.3 Microscopie électronique en transmission (MET) 46

II.3.1. Principe..... 46

II.3.2. Appareillage 48

II.4 Spectroscopie Raman..... 48

II.4.1. Principe..... 48

II.4.2. Appareillage	49
II.5 Méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	51
II.5.1. Principe.....	51
II.5.2. Surface spécifique.....	51
II.6 Spectroscopie de réflexion diffuse (SRD)	52
II.6.1. Principe.....	52
II.6.2. Appareillage	54

Chapitre III : Etude du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$

III.1 Conditions d'élaboration du système $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiLuWO}_6$	57
III.2 Caractérisation des poudres synthétisées $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiLuWO}_6$	59
III.2.1. Diffraction des rayons X.....	59
III.2.1.1. Le Tungstate de bismuth Bi_2WO_6	59
III.2.1.2. Affinement structural par la méthode Rietveld	60
III.2.1.3. Le système BLWO avec $0,1 \leq x \leq 1$	63
III.2.1.4. Affinement Rietveld des phases BLWO	66
III.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	71
III.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	74
III.2.3.1 Le tungstate de bismuth Bi_2WO_6	74
III.2.3.2 Le tungstate BiLuWO_6	76
III.2.4. Spectroscopie RAMAN.....	80
III.2.4.1 Étude du tungstate de bismuth Bi_2WO_6 par spectroscopie RAMAN	80
III.2.4.2 Le système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$	81
III.3 Conclusion du chapitre	86

Chapitre IV : Etude des propriétés électriques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$

IV.1 Spectroscopie d'impédance électrique (SIE).....	90
IV.1.1. Principe et généralités.....	90
IV.1.2. Dispositif expérimental	94
IV.2 Spectroscopie d'impédance électrique de Bi_2WO_6 (BWO).....	95

IV.2.1 Représentations de Nyquist.....	95
IV.2.2 Circuits électriques équivalents et analyse des paramètres électriques.....	97
IV.2.3 Impédances en fonction des fréquences	102
IV.3 Spectroscopie d'impédance électrique de la phase monoclinique (BLWO).....	103
IV.3.1 Diagrammes Nyquist du $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$	103
IV.3.2 Circuits équivalents et analyse des paramètres électriques	105
IV.3.3 Impédances en fonction de fréquences.....	109
IV.4 Conclusion du chapitre.....	112
<u>Chapitre V : Etude des propriétés luminescentes du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$</u>	
V.1. Dispositif expérimental	115
V.2 Propriétés photoluminescentes sous excitation UV	115
V.2.1. Décomposition des bandes d'émissions.....	115
V.2.2. Analyse et discussion des spectres de PL.....	119
V.3 Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité	124
V.4 Température de couleur	126
V.5 Conclusion du chapitre	128
<u>Chapitre VI : Etude des propriétés photocatalytiques du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$</u>	
VI.1 Analyse préliminaire avant photocatalyse.....	132
VI.1.1. Spectroscopie de réflexion diffuse (SRD).....	132
VI.1.2. Surface spécifique BET	135
VI.2 Évaluation de l'activité photocatalytique de $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$	136
VI.2.1. Présentation du test photocatalytique	136
VI.2.2. Protocole expérimental	137
VI.2.3. Dégradation de la RhB sous Rayonnement UV.....	138
VI.2.4. Explication du mécanisme de dégradation de la RhB	144
VI.3 Conclusion du chapitre.....	148
Conclusion générale.....	150

Liste des abréviations

BWO	: Bi_2WO_6
L-BWO	: Bi_2WO_6 à faible température
I-BWO	: Bi_2WO_6 à température intermédiaire
H-BWO	: Bi_2WO_6 à haute température
BLWO	: $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$
DRX	: Diffraction des rayons X
MEB	: Microscope électronique à balayage
MET	: Microscope électronique en transmission
BET	: Brauner Emmett et Teller
PL	: Photoluminescence
SIE	: Spectroscopie d'impédance électrique
RhB	: Rhodamine B
SRD	: Spectroscopie de la réflexion diffuse
YAG	: grenat d'aluminium-Yttrium
DEL	: diode électroluminescente
UV	: Ultraviolet
CPE	: Constant phase element
R	: Résistance
JCPDS	: Joint Commitee For Powder Diffraction Standards
FWHM	: Full Width at Half Maximum (La largeur à mi-hauteur)
EDX	: Energie dispersive à rayons X
DEAS	: diffraction électronique en aire sélectionnée
METHR	: Microscope électronique en transmission à haute résolution
FOLZ	: Zone de Laue du premier ordre
ZOLZ	: Zone de Laue d'ordre zéro
CA	: Courant alternatif
PIR	: Proche infrarouge
CIE	: Commission internationale de l'éclairage
BV	: Bande de valence
BC	: Bande de conduction
UV-Vis	: Ultraviolet-Visible

Liste des figures

Figure I.1 : Structure de Bi_2WO_6 montrant les couches WO_4^{2-} et $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$

Figure I.2 : (a) La structure de la phase L- Bi_2WO_6 , groupe d'espace $\text{P2}_1\text{ab}$; (b) la structure de la phase H- Bi_2WO_6 , groupe d'espace $\text{A2} / \text{m}$; (c) la structure de γ (H) - Bi_2MoO_6 , groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$; (d) la structure du La_2MoO_6 , groupe d'espace $\text{I4}_1/\text{a}$ et (e) la structure α - R_2MoO_6 , groupe d'espace $\text{C2}/\text{c}$.

Figure I.3 : La variation des conductivités électroniques en fonction de l'activité d' O_2 à différentes températures du BWO.

Figure I.4 : Variation des conductivités σ_b et σ_{gb} en fonction de la température du BWO selon les auteurs.

Figure I.5 : Émission de photon lors de la photoluminescence.

Figure I.6 : Émission du tungstate de bismuth dopé par l'euporium.

Figure I.7 : Les niveaux d'énergie du processus de la photoluminescence dans les complexes $(\text{WO}_4)^{2-}$ et $(\text{WO}_6)^{6-}$.

Figure I.8 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse.

Figure I.9 : Bi_2WO_6 : (A) Structure de bandes, (B) Densité d'états calculés par la méthode DFT.

Figure I.10 : Mécanisme photocatalytique du BWO pur et BWO dopé avec le cuivre.

Figure I.11 : Mécanisme photocatalytique du BWO dopé avec l'euporium.

Figure II.1 : Schéma de principe de diffractomètre et appareillage utilisé.

Figure II.2 : Schéma de détermination de la position angulaire et de FWHM.

Figure II.3 : Domaine d'émission des diverses interactions.

Figure II.4 : Schéma simplifié du microscope électronique à balayage.

Figure II.5 : Schéma simplifié du microscope électronique en transmission.

Figure II.6 : Différents modes du MET : (a) Imagerie conventionnelle, (b) Diffraction, (c) Haute résolution (HR-MET).

Figure II.7 : Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.

Figure II.8 : Schéma simplifié du spectromètre Horiba JobinYvon LabRam HR800.

Figure II.9 : Schéma simplifié du principe de réflexion spéculaire et diffuse de la sphère d'intégration.

Figure III.1 : Organigramme de synthèse du Bi_2WO_6 par solide-solide.

Figure III.2 : Organigramme de synthèse du $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ par solide-solide.

Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé BWO.

Figure III.4 : Structure Aurivillius de la phase BWO.

Figure III.5 : Diagramme de diffraction des rayons X correspondant à l'affinement Rietveld du composé BWO.

Figure III.6: Diffractogramme de diffraction des rayons X du système BLWO ($0 \leq x \leq 0.3$).

Figure III.7 : Diffractogramme de diffraction des rayons X du système BLWO ($0,4 \leq x \leq 1$).

Figure III.8 : Décalage des raies de diffraction en fonction de x dans la zone de solution solide monoclinique $0,4 \leq x \leq 1$.

Figure III.9 : Affinement Rietveld du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ ($x = 0,4 ; 0,6 ; 0,8$ et 1) suivant le modèle du désordre A2/m.

Figure III.10 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition x.

Figure III.11: Evolution du facteur Debye-Waller B du site (Bi,Lu) en fonction de x.

Figure III.12: Structures monocliniques de $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ dans le plan (010).

Figure III.13: micrographes MEB des échantillons BLWO préparés : Echantillons biphasés : a) $x=0$; b) $x=0,1$; c) $x=0,2$; Solution solide (forme arrondie) d) $x=0,3$; e) $x=0,4$; f) $x=0,6$; g) $x=0,8$; h) $x=1$.

Figure III.14 : Spectres EDX des phases pour $x=0,6 ; 0,8$ et $0,3$.

Figure III.15 : Diffraction électronique des axes de haute symétrie [100], [010], [001] et la série tiltée [uv0].

Figure III.16 : Cliché de diffraction électronique suivant l'axe de zone [001] : réflexions appartenant au ZOLZ (flèche \uparrow) et réflexions appartenant au FOLZ (flèche \downarrow).

Figure III.17 : (a \rightarrow c) Cliché de diffraction électronique expérimental suivant l'axe de zone [u0w], (d \rightarrow f) Clichés simulés par JEMS montrant les conditions de réflexions.

Figure III.18 : (a \rightarrow c) Clichés de diffraction électronique suivant l'axe de zone [0vw], (d \rightarrow f) Clichés simulés par JEMS.

Figure III.19 : spectre Raman du BWO.

Figure III.20 : Spectre Raman ($\lambda=514,5$ nm) de la solution solide $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Lu}_{(x)}\text{WO}_6$ ($0,4 \leq x \leq 1$).

Figure III.21 : Variation du nombre d'onde des modes A_g et B_g en fonction de la composition x.

Figure IV.1 : Diagrammes de Nyquist pour différentes nature de matériau.

Figure IV.2 : Diagrammes de Nyquist dans le cas d'un solide réel, avec rotation dans le plan du cercle Nyquist d'un angle δ .

Figure IV.3 : Schéma simplifié de la cellule de mesure.

Figure IV.4 : Diagrammes Nyquist du tungstate de bismuth à différentes températures.

Figure IV.5 : Spectres expérimentaux et modélisation de mesures d'impédance électrique et circuits équivalents modélisés : a) 300°C , b) 400°C et c) 650°C .

Figure IV.6 : Evolution de la conductivité expérimentale et modélisée du BWO en fonction de la température.

Figure IV.7 : Variation des impédances Z' et Z'' en fonction de fréquence à des températures bien définies.

Figure IV.8 : Représentation Nyquist des échantillons de la solution solide monoclinique : a) $x=0,4$; b) $x=0,6$; c) $x=0,8$ et d) $x=1$ dans le domaine de température $600^{\circ}\text{C} \leq T \leq 700^{\circ}\text{C}$.

Figure IV.9 : Représentation Nyquist des échantillons de la solution solide monoclinique à 600°C .

Figure IV.10 : Spectres expérimentaux et modélisation de mesures d'impédance électrique et circuits équivalents modélisés à 600°C .

Figure IV.11 : Evolution de la conductivité expérimentale des échantillons monoclinique en fonction de l'inverse de température.

Figure IV.12 : Evolution de la conductivité expérimentale et modélisée des échantillons monoclinique ($x=0,4$ et 1) en fonction de l'inverse de température.

Figure IV.13 : Evolution des énergies d'activation en fonction du taux de substitution x .

Figure IV.13 : Évolution des impédances en fonction des fréquences et de température.

Figure V.1 : dispositif d'acquisition des mesures de luminescence sous rayonnement UV.

Figure V.2 : Les émissions rouges et vertes de l'échantillon BWO sous rayonnement UV ($\lambda_{\text{exc}} = 364\text{nm}$).

Figure V.3 : Spectres de photoluminescence sous excitation UV ($3,4\text{eV}$) : bandes d'émissions expérimentales du système $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiLuWO}_6$. En pointillés la somme calculée des intensités des trois composantes.

Figure V.4 : Schéma des orbitales $W5d$ et $O2p$ constituant la bande de valence et de conduction.

Figure V.5 : Les niveaux d'énergies du processus de la photoluminescence dans les structures scheelite $(\text{WO}_4)^{2-}$ et dans les structures wolframite $(\text{WO}_6)^{6-}$.

Figure V.6 : Variation de l'énergie E_{max} et de l'intensité intégrée (surfaces) des trois gaussiennes $G1$, $G2$ et $G3$, avec $I_i(x) = \int G_i(x, E) dE$ $i = 1,2,3$.

Figure V.7 : Variation en fonction de x de l'intensité expérimentale intégrée $I(x) = \int I(x, E) dE$

Figure V.8 : Fonctions colorimétriques issues des tables expérimentales, servant à restaurer toutes les couleurs.

Figure V.9 : Diagramme CIE1931 des échantillons synthétisés : (a) : BWO, (b) $x=10\%$, (c) : $x=20\%$, (d) : $x=40\%$, (e) : 60% et (f) : $x=100\%$ (BiLuWO_6).

Figure VI.1 : Spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis (SRD) des échantillons synthétisés.

Figure VI.2 : Représentation énergétique : courbe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).

Figure VI.3 : Évolution de l'énergie de la bande interdite E_g en fonction de la composition en lutécium x .

Figure VI.4 : Évolution de la surface spécifique BET en m^2/g en fonction du taux du lutécium x.

Figure VI.5 : Illustration des différentes formes de la rhodamine B en solution aqueuse selon le pH.

Figure VI.6 : A droite une image d'une solution aqueuse de la Rhodamine B (droite) et à gauche le spectre d'absorption d'une solution de la RhB (10^{-5} M).

Figure VI.7 : Montage expérimentale de la photocatalyse.

Figure VI.8 : Stabilité de la RhB irradiée sous UV pendant 2 heures.

Figure VI.9 : Profil de l'activité photocatalytique des échantillons préparés.

Figure VI.10 : Mécanisme de photodégradation de la Rhodamine B [11].

Figure VI.11 : Cinétique de photodégradation de la RhB par les matériaux synthétisés BWO et BWLO.

Figure VI.12 : Variation des constantes de cinétique en fonction de x.

Figure VI.13 : Evolution de la photodégradation avec la surface Spécifique BET et les émissions photoluminescentes.

Figure IV.14: l'effet de ces piègeurs sur la dégradation des RhB

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Comparaison des conductivités σ_b et σ_{gb} avec la conductivité σ_e du BWO selon.

Tableau III-1 : Caractéristiques des produits utilisées dans la synthèse.

Tableau III.2 : Résultats d'affinement Rietveld de la phase BWO

Tableau III.3 : Les positions atomiques utilisées dans l'affinement Rietveld.

Tableau III.4 : Distances entre les atomes lourds (Bi, W) et les oxygènes.

Tableau III.5 : Paramètres de maille et les facteurs de debye –Waller des atomes lourds (Bi, Lu, W).

Tableau III.6 : Les coordonnées atomiques (x, y, z, N) des atomes (Bi, Lu), W et O.

Tableau III.7 : Compositions nominales et expérimentales obtenues par EDX.

Tableau III.8 : Données de l'analyse spectrale Raman et les attributions des différentes bandes pour la solution solide ($0,4 \leq x \leq 1$). Nombre d'onde (ν) and la largeur à mi-hauteur (FWHM) in cm^{-1} .

Tableau IV.1 : paramètres électriques modélisés du modèle $R_1//CPE_1-R_2//CPE_2$ pour BWO.

Tableau IV.2 : Valeurs des énergies d'activations E_a expérimentales et modélisées du Bi_2WO_6 .

Tableau IV.3 : Paramètres électriques modélisés du modèle $R_1//CPE_1-R_2//CPE_2$ pour $\text{Bi}_{1,6}\text{Lu}_{0,4}\text{WO}_6$.

Tableau IV.4 : paramètres électriques modélisés du modèle $R_1//CPE_1-R_2//CPE_2$ pour BiLuWO_6 .

Le tableau IV.5 : Énergies d'activation du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ (avec $x= 0,4 ; 0,6 ; 0,8$ et 1)

Tableau V.1 : caractéristiques des profils calculés G1, G2 et G3 : Énergie, intensité et largeur à mi-hauteur.

Tableau V.2 : Les valeurs de chromaticité (x,y) et les température de couleur spectrale.

Tableau VI.1: Valeurs des énergies de la bande interdite E_g des photocatalyseurs préparés.

Tableau VI.2: Surfaces spécifiques BET

Tableau VI.3: les efficacités photocatalytiques (Θ) et les constantes de dégradation k_{obs} .

Résumé

Le premier objectif des études présentées dans cette thèse était d'étudier les propriétés photoluminescentes et photocatalytiques d'une série de tungstates de bismuth appartenant au système $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiLuWO}_6$. Ces matériaux sont susceptibles d'être sensibles à divers flux photoniques et d'être utilisables soit comme émetteurs photoluminescents dans les domaines applicatifs de la détection ou de l'éclairage, soit comme photocatalyseurs susceptibles de dégrader des molécules polluantes en milieu aqueux.

Les phases polycristallines de formule nominale $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ ont été synthétisées par voie solide et à 1000°C , pour des compositions x variant de 0 à 1, correspondant au système $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiLuWO}_6$ (ou BWO-BLWO).

Les matériaux élaborés ont été caractérisés par diffraction de rayons X, microscopies électroniques à balayage et en transmission, spectroscopies UV-visible, Raman et infrarouge. Les études structurales effectuées à partir d'affinements par la méthode Rietveld ont mis en évidence l'existence d'un domaine biphasé pour des compositions $0,1 \leq x \leq 0,3$, où coexistent une phase orthorhombique et une phase monoclinique et d'un domaine de solution solide monoclinique pour des compositions $0,4 \leq x \leq 1$. Pour ces compositions, les structures des solutions solides $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ sont désordonnées, avec un site cristallographique occupé par des ions Bi^{3+} et Lu^{3+} . La spectroscopie Raman confirme ce désordre au niveau vibrationnel. La spectroscopie d'impédance électrique en température a révélé l'existence de deux mécanismes de conduction avec deux énergies d'activation. Les émissions photoluminescentes sous excitation UV sont conditionnées par le taux de substitution par le lutécium. Ces émissions ont été décomposées en trois composantes (G1, G2 et G3). La composante G1 serait due à des défauts spécifiques liés au bismuth mais dont la nature reste à définir. Les composantes G2 et G3 seraient liées aux transferts de charges classiques au sein des octaèdres WO_6 . Le calcul des indices de chromaticité à partir des spectres émis indique que ces matériaux pourraient être utiles pour la mise en œuvre de diodes électroluminescentes à émission variable dans le domaine orange-rouge. L'efficacité photocatalytique de ces matériaux a été évaluée en utilisant la Rhodamine B comme un modèle polluant. Le tungstate de bismuth pur (BWO) a présenté la meilleure efficacité photocatalytique pour la série étudiée, du fait de la grande surface spécifique de la phase élaborée.

Mots clés : tungstate de bismuth et lutécium, substitution chimique, diffraction de rayons X, affinement Rietveld, microscopies électroniques, spectroscopies Raman et infrarouge, spectroscopie d'impédance électrique, photoluminescence, photocatalyse.

INTRODUCTION GENERALE

Récemment, de multiples études pour la protection environnementale, la sûreté et la détection de rayonnements ont été orientées vers de nouveaux matériaux photosensibles soit photoluminescents soit photocatalytiques. Les études concernant la photoluminescence ont connu une évolution accélérée durant les 20 dernières années, pour aboutir à des matériaux émettant des radiations spécifiques pour des applications technologiques type dans les domaines de l'électroluminescence (éclairage à bas coût) et des capteurs de rayonnements dangereux à base de scintillateurs. Les diodes électroluminescentes (DEL) et en particulier celles qui émettent dans le bleu, viennent d'être récompensées par le **prix Nobel** de physique en 2014 attribué aux chercheurs Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura.

Les études concernant la photodégradation en milieux aqueux se développent aujourd'hui afin de trouver de nouvelles techniques de dépollution des eaux usées notamment. Il existe déjà diverses technologies d'oxydation avancées pour la dégradation des polluants gazeux ou aqueux. Ces techniques reposent sur la génération de radicaux hydroxyles et superoxydes très réactifs vis-à-vis de la destruction d'une large gamme de polluants. La photocatalyse hétérogène en particulier, qui permet de dégrader les polluants par irradiation d'un semi-conducteur, apparaît comme une technique prometteuse, d'autant plus intéressante que la plupart des pays souffrant de problèmes d'approvisionnement en eau, sont les pays les plus ensoleillés.

Il faut ajouter à ces objectifs la nécessité de miniaturiser les dispositifs, donc de rechercher des matériaux nanostructurés efficaces afin d'abaisser les coûts : c'est le cas pour les systèmes capteurs de rayonnements admis aussi pour les technologies DEL de couleurs variables. Il est de même crucial de développer des matériaux photocatalytiques constitués de nanoparticules afin d'augmenter les surfaces spécifiques, susceptibles d'adsorber des molécules à dégrader.

Le tungstate de bismuth Bi_2WO_6 est un composé semi-conducteur, constitué de couches $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ et de couches d'octaèdres WO_6^{6-} , intéressant pour ses multiples propriétés. Il est en effet à la fois piézoélectrique, ferroélectrique, diélectrique, photocatalytique et photoluminescent sous excitation UV. Les applications multiples et variées de ce matériau justifient aujourd'hui l'étude approfondie de ses propriétés fondamentales. Ce matériau a déjà fait l'objet de plusieurs études ayant pour objectif de modifier sa bande d'absorption des rayonnements, sa surface spécifique, sa morphologie et d'améliorer son efficacité photocatalytique.

Les matériaux "tungstates" à base des complexes tétraédriques $(\text{WO}_4)^{2-}$ ou octaédriques $(\text{WO}_6)^{6-}$ de type MWO_4 , A_2WO_6 , ATrWO_6 (où M, A et TR sont respectivement des métaux bivalent et trivalent et une terre rare trivalente) sont déjà connus pour leur photosensibilité à des irradiations dans les domaines UV-visible, ou Rayons X, en tant que matériaux luminescents et photocatalytiques. D'où l'importance de ces matériaux dans la technologie récente pour :

- Préparer de nouveaux matériaux photosensibles (photocatalyse et photoluminescence) et actifs dans la région UV ;
- Remplacer les matériaux massifs coûteux tels que l'oxyde de lutécium et le grenat d'yttrium-aluminium (YAG).
- Incorporer ces matériaux au sein de dispositifs microélectroniques miniaturisés pour d'éventuelles applications dans les diodes émettant la lumière (rouge, bleue ou verte) qui sont nettement moins consommatrices en énergie que les lampes à incandescence.

Peu d'études ont été publiées sur les substitutions chimiques dans la série $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ avec $0 \leq x \leq 1$. L'objectif de ce travail est d'étudier cette série sous forme polycristalline, dans la gamme de composition allant de $x=0$ à $x=1$ pour optimiser :

- les conditions de préparation ;
- la réponse électrique en fonction de la composition et de la température ;
- les émissions photoluminescentes dans la gamme étudiée ;
- l'activité photocatalytique vis-à-vis de la Rhodamine B (colorant industriel).

Notons que les propriétés de ces matériaux sont très sensibles aux conditions d'élaboration et à la présence de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...) issus soit des éléments en substitution, soit des conditions de synthèse et des traitements thermiques. Il a été établi que certains défauts lacunaires (notamment les lacunes d'oxygène) pourraient amplifier ou annuler les réponses luminescentes sous flux photoniques.

La présentation du présent manuscrit s'articule autour de six chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à des généralités sur le tungstate de bismuth pur et dopé, les propriétés physico-chimiques et les mécanismes de la photoluminescence et de la photocatalyse et quelques applications des matériaux étudiés.
- Nous évoquons dans le deuxième chapitre les techniques de caractérisations structurales, microstructurales, vibrationnelles et texturales que nous avons utilisées.

- Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et aux caractérisations structurales, microstructurales et vibrationnelles des matériaux $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ synthétisés.
- Le quatrième chapitre concerne l'étude par spectroscopie d'impédance électrique des matériaux synthétisés, en fonction à la fois de la température et de la composition en lutécium x .
- Nous présentons dans le cinquième chapitre l'étude des propriétés photoluminescentes du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ sous excitation UV.
- Le dernier chapitre présentera les caractéristiques photocatalytiques de cette série de tungstates substitués ou non, sous irradiation UV avec pour objectif d'étudier la cinétique de dégradation de la rhodamine B en milieu aqueux.

Chapitre I :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE COMPOSÉ Bi_2WO_6 PUR ET SUBSTITUÉ

Ce chapitre présentera une étude bibliographique générale sur le tungstate de bismuth pur ou substitué et sur les propriétés photoluminescentes et photocatalytiques.

I.1. Généralités sur le tungstate de bismuth (Bi_2WO_6)

Le tungstate de bismuth Bi_2WO_6 (BWO) est un matériau suscitant beaucoup d'intérêt en raison de sa grande utilité dans la fabrication de composants électroniques et de la diversité d'applications : capteurs optiques, condensateurs, thermistances, détecteur d'humidité [1] et « dépolluant » largement étudié pour le traitement des eaux usées [2].

Le tungstate de bismuth (Bi_2WO_6) fait partie de la famille des phases Aurivillius ($n = 1$) de formule générale $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ (avec $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Na}, \text{K}$ et $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$) [3]. La structure est constituée d'une alternance de couches ioniques du type fluorine $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et de couches ioniques $[\text{WO}_4]^{2-}$, reliées entre elles et formant « n » unités de type pérovskite $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$. Ses propriétés photocatalytiques sous irradiation visible ont été découvertes en 1999 pour la production de dioxygène par oxydation de l'eau [4] puis ont été exploitées à partir de 2003, pour la minéralisation de molécules organiques (le chloroforme et l'acétaldéhyde) par Ye et son équipe [5]. Son activité photocatalytique a depuis été largement mise à contribution pour dégrader une large gamme de molécules, sous forme gazeuse ou aqueuse, ou même des micro-organismes sous irradiation visible [6-11]. Bi_2WO_6 présente en effet une structure cristalline et électronique appropriée pour la photocatalyse sous lumière visible. Le tungstate Bi_2WO_6 est de symétrie orthorhombique, sa structure est composée d'une alternance de feuillets de Bi_2O_2 et de couches d'octaèdres WO_6 reliés entre eux par les sommets. Cet empilement de feuillets chargés alternativement (+) et (-) crée un champ électrique parallèle au plan (001) des feuillets qui favorise la mobilité des charges photo-générées dans le matériau et facilite l'adsorption des molécules à la surface [12].

D'autres semi-conducteurs ont été utilisés comme photocatalyseurs (ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS). Le dioxyde de titane TiO_2 a été largement étudié pour l'assainissement de l'environnement en raison de son pouvoir oxydant, sa stabilité chimique et son faible coût économique [13-14]. Cependant, ce matériau présente des limites dues à son gap élevé ($E_g=3,2$ eV), qui limite l'absorption des radiations UV à 387,5 nm, soit 4% de la bande spectrale du soleil [3,15-16].

Le tungstate de bismuth Bi_2WO_6 étudié depuis 1938 par Hey et Bannister [17], a attiré beaucoup d'attentions en raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques telles que la piézoélectricité, la ferroélectricité, la catalyse et la susceptibilité diélectrique non linéaire [17-18]. Le gap de Bi_2WO_6 est d'environ 2,8 eV ce qui permet de déplacer l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde (donc vers des applications liées au solaire).

Des recherches sur le tungstate de bismuth Bi_2WO_6 et ses substitués ou dérivés ont été effectuées mais le domaine reste encore peu développé.

I.2 Structure de Bi_2MO_6 et des composés $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{MO}_6$ (M=W,Mo)

Les composés Bi_2WO_6 et Bi_2MoO_6 sont connus pour leurs trois phases polymorphiques, en fonction de la température. A température ambiante (phase L, groupe d'espace $\text{P2}_1\text{ab}$), les deux composés sont ferroélectriques et adoptent une structure orthorhombique constituée d'une alternance de couches fluorine $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et de couches $[\text{MO}_4]^{2-}$ comprenant des unités octaédriques (**Figure I.1** et **Figure I.2 (a)**). Dans le cas de Bi_2WO_6 , la forme orthorhombique à température moyenne (Phase I) a une symétrie plus élevée, de groupe spatial B2cb mais elle garde essentiellement la même connectivité que la phase orthorhombique à basse température (L), alors que la forme monoclinique à haute température (phase H) (**Fig. I. 2 (b)**) conserve la nature en couches mais les entités $[\text{MO}_4]^{2-}$ comprennent des chaînes latérales liées à des octaèdres [19].

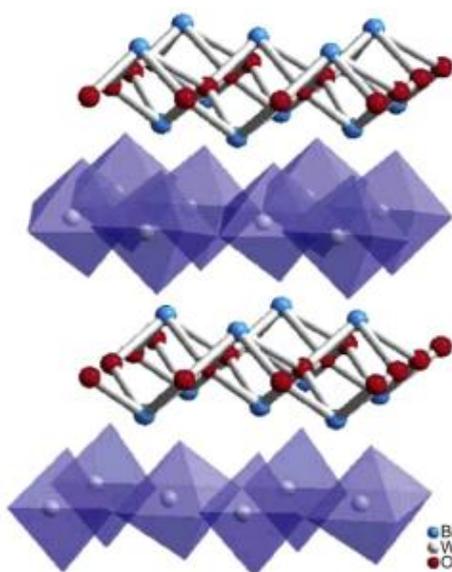


Figure I. 1 : Structure de Bi_2WO_6 montrant les couches WO_4^{2-} et $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$

Dans le cas de Bi_2MoO_6 , les trois polymorphismes sont généralement désignés sous le nom γ , γ'' et γ' ou γ (L), γ (I) et γ (H) respectivement pour la phase à basse, à moyenne et à haute température [20-22]. Dans le cas de Bi_2WO_6 , les phases (L) et (I) sont étroitement liées à des structures orthorhombiques de type Aurivillius, mais la phase monoclinique γ (H) à haute température est très complexe. La **Figure I.2.c** représente cette structure qui a été décrite comme «colonnaire» et contient des unités tétraédriques $[\text{MO}_4]^{2-}$ isolées [23-24]. Le tungstate de bismuth Bi_2WO_6 a trois transitions structurales : la première se produit à 660°C avec un changement de groupe d'espace de $\text{P2}_1\text{ab}$ à B2cb ; la deuxième transition paraélectrique-ferroélectrique a lieu à environ 930°C et finalement une transition de phase orthorhombique-monoclinique à 960°C avec le groupe d'espace qui passe à A2/m [19, 25-26].

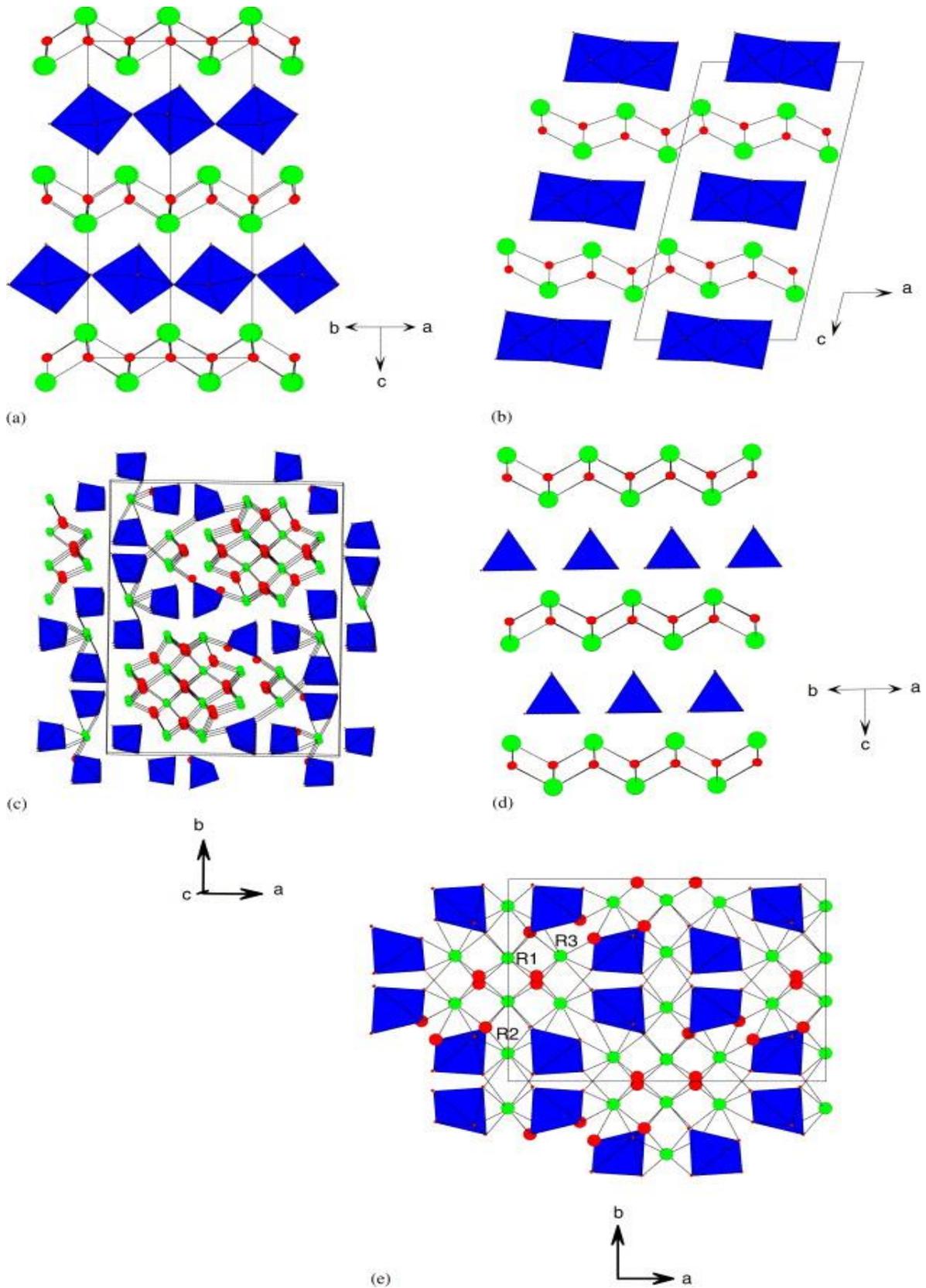


Figure I.2 : (a) La structure de la phase L-Bi₂WO₆, groupe d'espace P2₁ab ; (b) la structure de la phase H-Bi₂WO₆, groupe d'espace A2 / m ; (c) la structure de γ (H) -Bi₂MoO₆, groupe d'espace P2₁/c ; (d) la structure du La₂MoO₆, groupe d'espace I4₁/a et (e) la structure α-R₂MoO₆, groupe d'espace C2/c.

A l'extrémité opposée ($x=2$) de la série de solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{MoO}_6$ (Avec $M= W$ ou Mo , $\text{TR}=\text{Terre rare}$), il existe plusieurs types de structure connus en fonction de la nature des éléments TR et M . Par exemple, le composé La_2MoO_6 présente une structure quadratique étroitement liée aux phases d'Aurivillius, avec des couches de type fluorine $[\text{La}_2\text{O}_2]^{2+}$, mais avec des couches constituées des tétraèdres $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (**Figure I.2 (d)**) [27]. Les composés Pr_2MoO_6 et Nd_2MoO_6 adoptent une structure monoclinique (H) de type $\gamma\text{-TR}_2\text{MoO}_6$, tandis que le composé Ce_2MoO_6 adopte une structure pseudo-cubique (polymorphe β), dont les détails sont encore inconnus. Dans le cas de lanthanides TR de faibles rayons ioniques, la structure observée est de type $\alpha\text{-TR}_2\text{MoO}_6$ (monoclinique $C2/c$) présentant une superstructure complexe, en relation avec des couches fluorines comportant des polyèdres isolés $[\text{MoO}]_5$ (**figure I.2 (e)**) [28-29]. Selon Tyulin et Efremov [30], il y a sept formes polymorphiques : quadratique I, observée pour le cas du Lanthane ; monoclinique II (dans les cas de $\text{TR} = \text{Ce-Ho, Y}$) identique à $\alpha\text{-TR}_2\text{MoO}_6$. Les autres formes (III-VII) semblent avoir une structure tout à fait différente.

Diverses études ont été réalisées sur des solutions solides du type $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{MoO}_6$. D'une part, dans le cas où $M=W$, Watanabe a observé des phases monocliniques $P2/c$ sur une gamme de compositions ($0,3 < x < 1,3$) pour tous les lanthanides [31]. Alors que, Berdonosov et al [32] ont récemment montré que cette phase était du type de $\text{H-Bi}_2\text{WO}_6$ ($A2/m$) et ont effectué une analyse structurale détaillée de $\text{Bi}_{0,7}\text{Yb}_{1,3}\text{WO}_6$ par diffraction des neutrons [33]. D'autre part, dans le cas de molybdates, la phase de type $\text{H-Bi}_2\text{WO}_6$ est aussi observée pour la solution solide $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{MoO}_6$ [34] : c'est le cas du composé $\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{MoO}_6$ dans la gamme de composition $0,4 < x < 0,7$.

Généralement ces phases pures peuvent être obtenues par synthèse à l'état solide, à l'aide d'une sélection soignée de la température et du temps de frittage, de la vitesse de refroidissement et même du taux du métal alcalin utilisé [32].

I.3 Propriétés électriques

Ces matériaux présentent de multiples propriétés intéressantes dont leur piézoélectricité, leur ferroélectricité et leurs susceptibilité diélectrique non linéaire [19,20, 35-36].

La piézoélectricité est une propriété que possèdent certaines phases cristallines qui se polarisent électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique et réciproquement se déforment lorsqu'on leur applique un champ électrique. Cette propriété est utilisée dans les capteurs à ondes acoustiques, de chocs et de vibrations [37].

La ferroélectricité quant à elle, est la propriété selon laquelle un matériau possède une polarisation électrique à l'état spontané, qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur.

Les propriétés de conduction de Bi_2WO_6 sont complexes. L'étude réalisée par Mączka et al, montre qu'en dessous de 700°C la conductivité de Bi_2WO_6 est presque purement ionique, pour des pressions partielles d'oxygène de 1 à 10^{-1} atm., mais essentiellement électronique pour des valeurs de pression inférieures à 10^{-1} atm [38].

Salkus et al [39] ont étudié les propriétés d'impédance électrique de pastilles de Bi_2WO_6 ; ils ont conclu que la conductivité électronique dépendait fortement de l'activité d'oxygène (**Figure I.3**): Lorsqu'on abaisse l'activité de l'oxygène, l'augmentation de la conductivité électronique est liée à la conduction de type n, alors qu'à une activité élevée en oxygène la conduction de type p apparaît. Un tel comportement est typique pour les conducteurs ioniques d'oxygène dans lequel les réactions d'oxydo-réduction ont lieu en fonction de la pression partielle d'oxygène. Dans les bornes extrêmes de l'activité d'oxygène les deux conductivités électroniques de type n et p commencent à saturer. En général, il est couramment admis que les défauts majoritaires sont, dans le domaine de conduction n, des lacunes d'oxygène associées à des charges électroniques négatives dans la bande de conduction et, dans le domaine de conduction p, des lacunes cationiques associées aux trous chargés positivement dans la bande de valence.

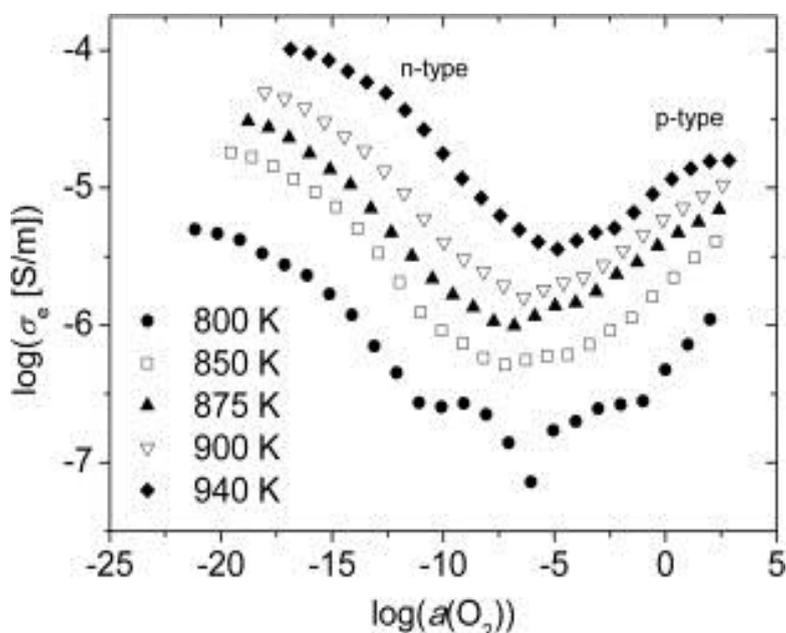


Figure I.3 : La variation des conductivités électroniques en fonction de l'activité d' O_2 à différente température du BWO [39].

Ces auteurs ont observés deux régions de dispersion dans les spectres d'impédance de Bi_2WO_6 . Les spectres ont été simulés en utilisant un circuit équivalent composé de deux circuits types :

- aux fréquences élevées, un circuit constitué d'une résistance et d'un élément à phase constante, en parallèle ($R_b // \text{CPE}_b$), décrivant la migration des porteurs de charge dans la masse de la céramique,
- et un circuit constitué d'une résistance et d'un élément à phase constante, en parallèle ($R_{gb}-\text{CPE}_{gb}$), décrivant la migration des porteurs de charge à travers les joints de grains de la céramique (**Figure I.4**).

Les auteurs ont remarqué qu'à 800 K l'effet de blocage des ions à l'interface solide-électrode est également visible. Les conductivités σ_b et σ_{gb} ont été ainsi calculées (**Figure I.4**) avec des énergies d'activation de 0,92 et 1,44 eV respectivement.

Jusqu'à présent, les propriétés électriques du système $\text{Bi}_2\text{TR}_{(2-x)}\text{WO}_6$ n'ont jamais été étudiées.

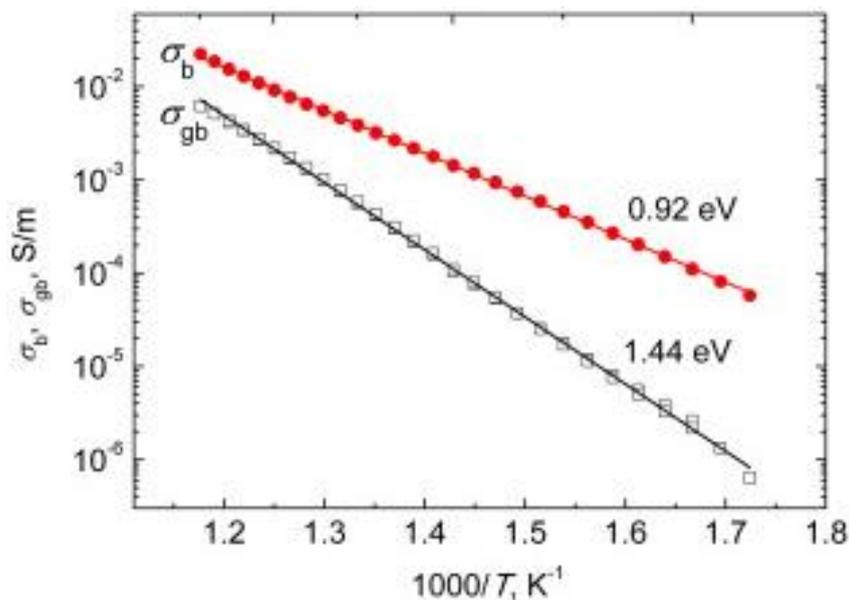


Figure I.4 : Variation des conductivités σ_b et σ_{gb} en fonction de la température du BWO selon les auteurs [39].

Tableau I.1 : Comparaison des conductivités σ_b et σ_{gb} avec la conductivité σ_e du BWO selon [40].

Température (K)	σ_b , S/m	σ_{gb} , S/m	σ_e , S/m
750	$3,84 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$
800	$9,12 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-5}$
850	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$6,19 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$

I.4 Photoluminescence

I.4.1 Mécanisme de photoluminescence (PL)

Les matériaux luminescents sont utilisés pour la détection des rayonnements de basses ou hautes énergies, UV, rayons X ou rayons γ , en les convertissant en émission UV, visible, ou infra-rouge, avec des longueurs d'onde correspondant aux domaines de sensibilité des différents photodétecteurs (photomultiplicateur, photodiode, film photographique, caméra CCD, silicium amorphe...) [40].

Le processus de luminescence est extrêmement complexe. On peut décrire le phénomène de luminescence en trois grandes étapes : l'absorption d'un photon d'énergie adaptée, puis la création d'électrons-trous et enfin la recombinaison des paires avec émission de photons (**Figure I.5**). Dans le cas d'un semi-conducteur l'excitation des électrons de la bande de valence est obtenue à partir de photons d'énergie supérieure au gap en général.

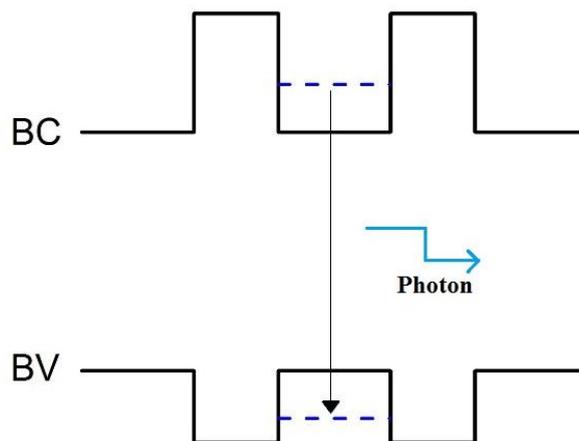


Figure I.5 : Émission de photon lors de la photoluminescence.

Dans le cas du dopage, les électrons et trous ainsi créés se relaxent et peuvent transférer leur énergie vers le centre luminescent qui peut être un dopant, un défaut ou un groupement moléculaire et finalement la dernière étape est la luminescence du centre activateur.

I.4.2 Propriétés luminescentes de la phase BWO pure et substituée.

Peu d'études ont été effectuées sur la luminescence des tungstates de bismuth substitués sous rayonnement UV ou sous rayonnement à haute énergie (Rayons X, Rayons γ ..). Récemment, certaines études ont été développées pour amplifier l'émission dans le rouge en dopant la phase BWO avec des ions europium Eu^{3+} (**Figure I.6**): le niveau d'énergie de ces ions est placé dans la bande interdite, ce qui favorise les transferts de charge entre les niveaux énergétique du tungstate de bismuth BWO et les niveaux de l'europium (niveau 4f-4f ou 4f-5d) [41-43].

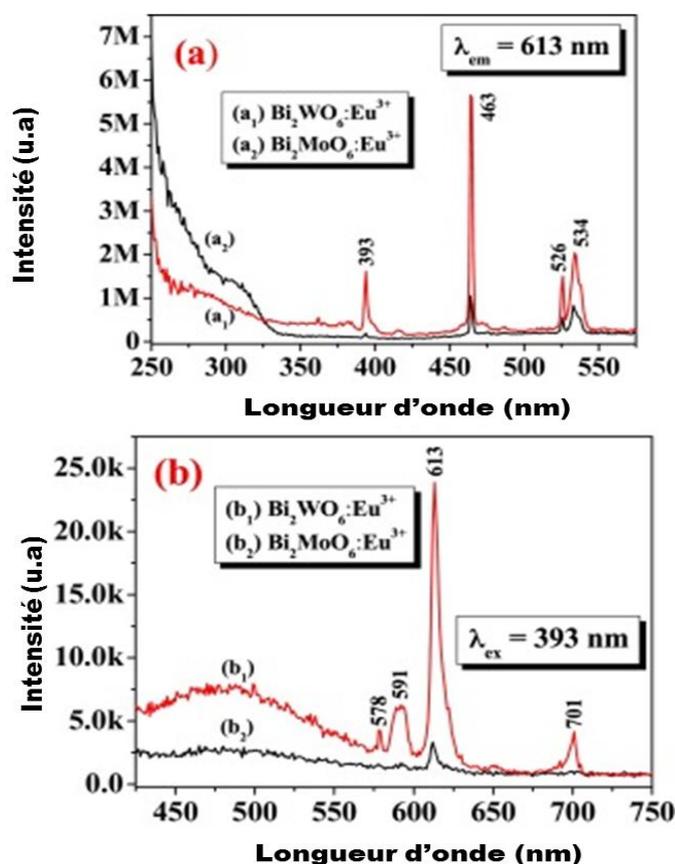


Figure I.6 : Émission du tungstate de bismuth dopé par l'europium selon les auteurs [41].

Les caractéristiques spectrales de luminescence de Bi₂WO₆ sont, en principe, liée à la désexcitation radiative du complexe anionique $[\text{WO}_2]^{4-}$. Ce modèle est bien confirmé par les

recherches sur les composés MWO_4 ($M = Pb, Ca$ et Zr) qui ont une structure de type scheelite quadratique [44], où il a été montré que la nature du cation M^{2+} n'influait pas le spectre de luminescence, déterminé uniquement par le complexe $[WO_4]^{2-}$. Il est établi que, dans le tungstate de bismuth Bi_2WO_6 orthorhombique, la luminescence est également déterminée par le complexe $[WO_4]^{2-}$ [45]. Les résultats obtenus par Bordun et al [46] pour des couches minces du BWO et $PbWO_4$ ont été en bon accord avec les conclusions des publications antérieures. Bordun et al. ont montré que même avec la substitution de Bi^{3+} par le cation bivalent Pb^{2+} et même avec un changement dans la symétrie du champ cristallin, les bandes de luminescence séparées sont liées aux groupes $[WO_4]^{2-}$. En outre, ils ont montré que le déplacement de Stokes de plus de 1,2 eV et la demi-largeur de plus de 0,5 eV, à 80 K, des bandes lumineuses sont les signes de l'existence d'une assez forte interaction électron-photon qui, en soi, reflète le caractère local des excitations électroniques qui subissent une décomposition radiative. Cela a permis d'affirmer que l'émission d'une bande de luminescence dans $PbWO_4$ et Bi_2WO_6 était attribuable à la décroissance radiative de l'excitation localisée sur les complexes $[WO_4]^{2-}$. Selon les travaux de recherches [47-48], la principale bande de luminescence de $PbWO_4$ (avec son maximum à 2,8 eV) et celle du BWO (avec un maximum 2,93 eV) sont liés aux excitons de Frenkel auto-localisés, décrivant l'état excité du complexe $[WO_4]^{2-}$.

En conclusion, les bandes de luminescence du tungstate de bismuth BWO sont dues aux transitions électroniques (transferts de charge) au sein du complexe $[WO_4]^{2-}$ qui sont interprétées comme une émission des excitons moléculaires auto-localisés [49-50]. Les calculs des orbitales moléculaires effectués pour le complexe $[WO_4]^{2-}$ de symétrie T_d montrent que l'état fondamental 1A_1 correspond à une configuration électronique t^6_1 . Les états excités correspondent aux quatre configurations $^1T_2 > ^1T_1 > ^3T_2 > ^3T_1$ par ordre décroissant d'énergie. Il est généralement admis que les transitions autorisées ($^1A_1 \rightarrow ^1T_2, ^1T_1$) correspondent à la limite d'absorption fondamentale tandis que les triplets inférieurs 3T_2 et 3T_1 sont responsables des transitions radiatives (**Figure I.7**) [49,51-52].

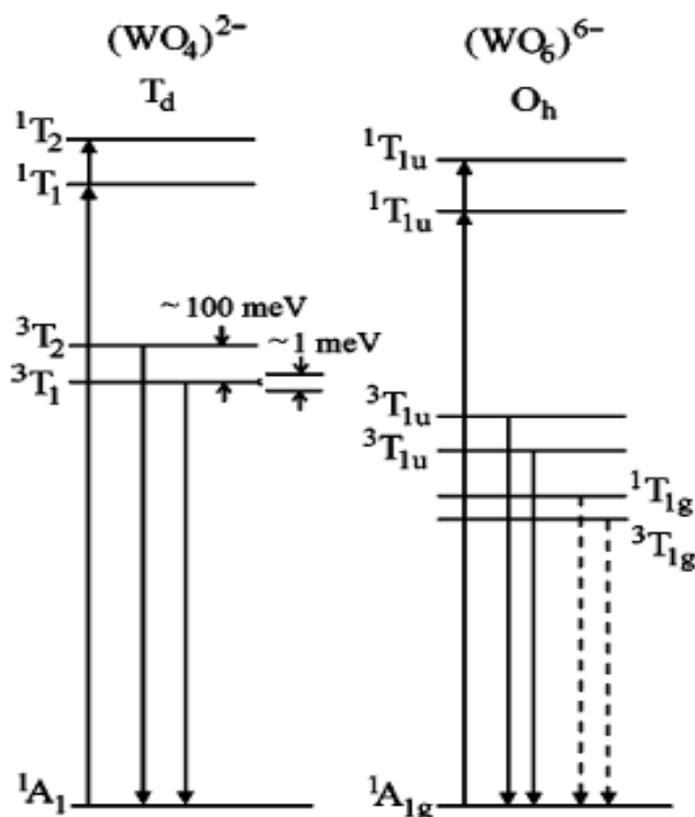


Figure I.7 : Les niveaux d'énergies du processus de la photoluminescence dans les complexes $(\text{WO}_4)^{2-}$ et $(\text{WO}_6)^{6-}$ [52].

Il est bien établi que l'environnement de coordination du centre émetteur a un effet significatif sur la position spectrale et sur la structure de la bande luminescente [53]. En effet, dans le cas des structures monocliniques, le changement de l'environnement du tungstène et des données cristallographiques notamment les distances W-O entraînent de grandes différences des propriétés de luminescence de ces cristaux par rapport aux tungstates de type scheelite [53].

Les calculs antérieurs de Von Oosterhout [53], basés sur un modèle des orbitales moléculaires pour l'octaèdre $[\text{WO}_6]^{6-}$, ont montré que l'état le plus élevé occupé par la symétrie t_{1g} est associé à l'orbitale 2p de l'oxygène et l'état excité est constitué d'un électron occupant l'orbitale 5d du tungstène avec une symétrie t_{2g} . Compte tenu de ces résultats théoriques, l'absorption par le complexe $[\text{WO}_6]^{6-}$ est attribuée aux transitions permises ${}^1\text{A}_{g1} \Rightarrow {}^1\text{T}_{1u}$ (Figure I.7). Par conséquent, le scénario le plus probable pour l'émission implique des transitions qui commencent à partir de deux niveaux ${}^3\text{T}_{1u}$ vers le niveau énergétique fondamental ${}^1\text{A}_{g1}$.

I.5 Photocatalyse

I.5.1 Mécanisme de la photocatalyse.

La photocatalyse repose sur l'activation d'un matériau semi-conducteur suite à une irradiation UV ou visible, dans le but de dégrader des molécules organiques en milieu aqueux par des réactions d'oxydoréduction [54].

La structure électronique d'un semi-conducteur est composée d'une bande de valence et d'une bande de conduction, séparées par une bande interdite. Lorsque le semi-conducteur est irradié avec une énergie supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite, les photons absorbés provoquent le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction (**Figure I.8**). Deux types de charges sont ainsi générés : des électrons dans la bande de conduction et des lacunes électroniques, appelées trous, dans la bande de valence. Les paires électrons-trous photo-induites dans le photocatalyseur vont ensuite soit se recombiner, soit, si leur durée de vie le permet, migrer à la surface du photocatalyseur et participer à la réaction photocatalytique. Les charges peuvent également être piégées en surface avant de se recombiner ou d'être libérées. La recombinaison est le processus limitant la photocatalyse car elle empêche l'utilisation des porteurs de charge en surface pour la réaction d'oxydation catalytique [55].

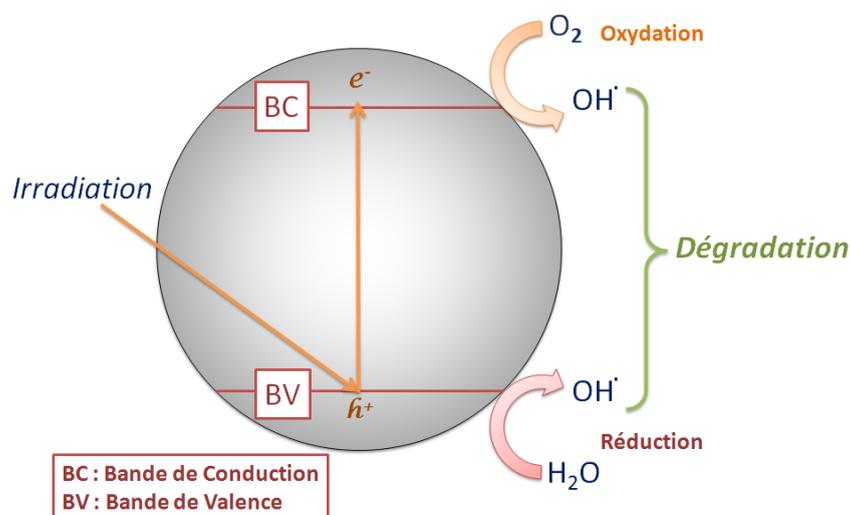


Figure I.8 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse

I.5.2 Propriétés photocatalytiques de BWO pur et substitué.

Depuis quelques années, le tungstate de bismuth est considéré comme étant un convertisseur potentiel d'énergie solaire [19], susceptible d'activer la dégradation de la matière organique [36] par le biais de mécanismes oxydo-réducteurs de surface. Malgré les récentes études réalisées, les mécanismes réactionnels restent toutefois complexes et peu connus. D'une manière générale, plusieurs chercheurs s'accordent sur le fait que la photocatalyse correspond en

grande partie à un phénomène d'oxydation gouverné par les trous (h^+) de la bande de valence et susceptible d'être influencé par la présence de certains ions (SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Cu^{2+} , Fe^{3+}) à concentration variable en milieu aqueux [56].

Récemment, des tungstates tels que $CdWO_4$, $PbWO_4$, $ZnWO_4$ et Ag_2WO_4 ont été exploités pour la photocatalyse grâce à leurs structures de bandes électroniques favorisant une réactivité chimique permettant la génération de radicaux libres dans la suspension aqueuse [57-59]. Cependant, la grande énergie de gap de ces matériaux reste un obstacle pour leurs applications dans le domaine visible.

L'étude théorique du tungstate de bismuth (**Figure I.9**) montre que la bande de valence de Bi_2WO_6 correspond à une hybridation des orbitales $O2p$ et $Bi6p$, avec une petite contribution des orbitales hybrides $Bi6s$. Le bas de la bande de conduction est constitué d'orbitales $5d$ du tungstène avec une contribution mineure des orbitales $Bi6p$. L'hybridation des orbitales $Bi6s$ et $O2p$ amène la bande de valence à être largement dispersée, ce qui favorise la mobilité des trous créés par excitation photonique et favorise les réactions d'oxydation [60-66].

De plus, le tungstate Bi_2WO_6 est également très utile dans la synthèse organique sélective (par exemple l'oxydation aérobie des alcools benzyliques en aldéhydes et du glycérol correspondant à la dihydroxyacétone sous la lumière visible) dans l'eau et pour l'inactivation des bactéries [67-69]. Bi_2WO_6 peut être préparé par plusieurs procédés classiques : procédés sol-gel [70], hydrothermal / solvothermal [71-73], sol-gel/hydrothermal combiné [74], sonochimique [75], avec différentes morphologies hiérarchiques comme les nanofeuillets, les globules, les formes de bol, les fleurs de pivoine, les microsphères, les nano-laminaires, les structures creuses, les microdisques, les disques multicouches etc. Ces superstructures avec de grandes surfaces spécifiques favorisent l'adsorption des molécules organiques et ainsi la photodégradation. Malgré sa polyvalence, ce tungstate a vu son utilisation en photocatalyse limitée, du fait de sa faible capacité d'absorption de lumière, de ses réponses limitées à la lumière visible et d'un degré élevé de recombinaison des porteurs de chargeurs. Les modifications envisagées pour pallier ces inconvénients sont discutées ci-dessous.

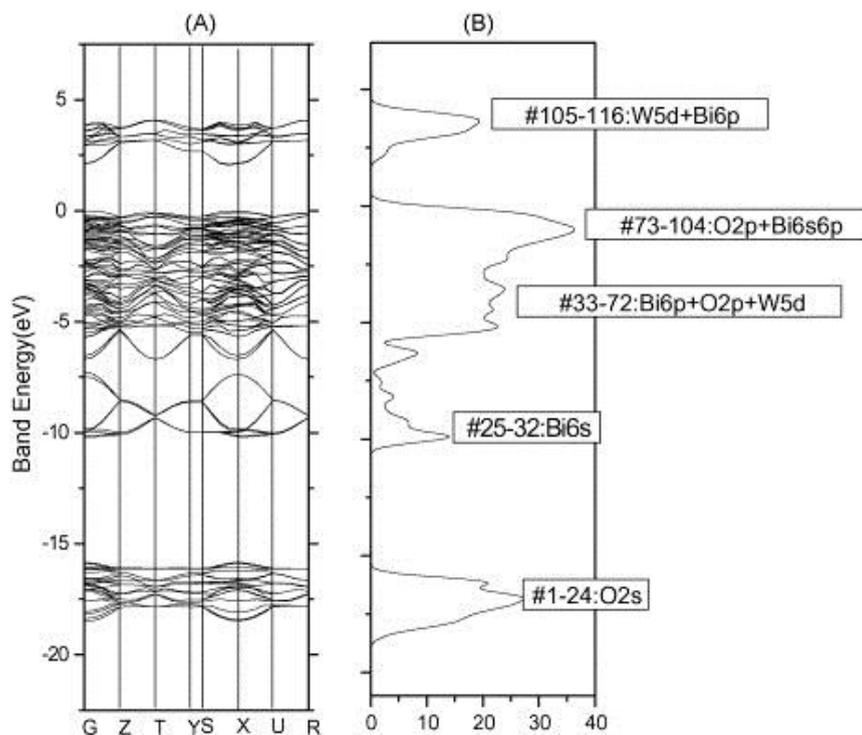


Figure I.9: Bi₂WO₆ : (A) Structure de bandes, (B) Densité d'états calculés par la méthode DFT.

La séparation des porteurs de charge a pu être améliorée en modifiant la surface de Bi₂WO₆ avec des ions cuivre (**Figure I.10**) [76] et en faisant appel à la synthèse de facettes réactives {0 1 0} [77]. Cette séparation des paires électron-trous, indispensable aux réactions de réduction et d'oxydation, permet la génération des espèces réactives de l'oxygène. Les facettes cristallines fournissent de plus amples surfaces pour des sites actifs pour la photocatalyse.

Même si le dopage par les métaux nobles, par exemple l'Argent, permet de piéger les électrons de la bande de conduction pour empêcher la recombinaison [78-79], les effets thermiques induits par la résonance plasmonique de surface ont permis au composite Ag-Bi₂WO₆ d'être photoactif même à la température de 50 à 70 ° C, ce qui suggère que ce composite pourrait fonctionner comme photocatalyseur à une température plus élevée que la température ambiante. Un couplage du composite Ag-Bi₂WO₆ avec le graphène, ou avec du carbone mésoporeux, a permis d'obtenir également une excellente capacité d'adsorption des rayonnements et une efficacité photocatalytique améliorée [80-81]. En outre, les nanoparticules d'argent se sont révélées être très efficaces pour la diffusion et l'absorption de la lumière visible. L'effet hybride de la surface des nanoparticules d'argent améliore la gamme spectrale et la haute conductivité des structures carbonées permet de mieux séparer les paires électron-trou améliorant ainsi les réactivités en surface et retardant leur recombinaison.

Dans le cas du composite Au-Bi₂WO₆, le matériau s'est révélé actif uniquement sous irradiation photonique dans le domaine de longueurs d'onde situées entre 400 et 800 nm, mais est resté insensible sous excitation photonique dans le domaine 500-800 nm, même si la résonance plasmonique de surface des nanoparticules d'or existe dans cette gamme [82]. Ce résultat indique qu'il n'y a pas de relation directe entre l'absorption de plasmon des nanoparticules de l'or et la performance photocatalytique.

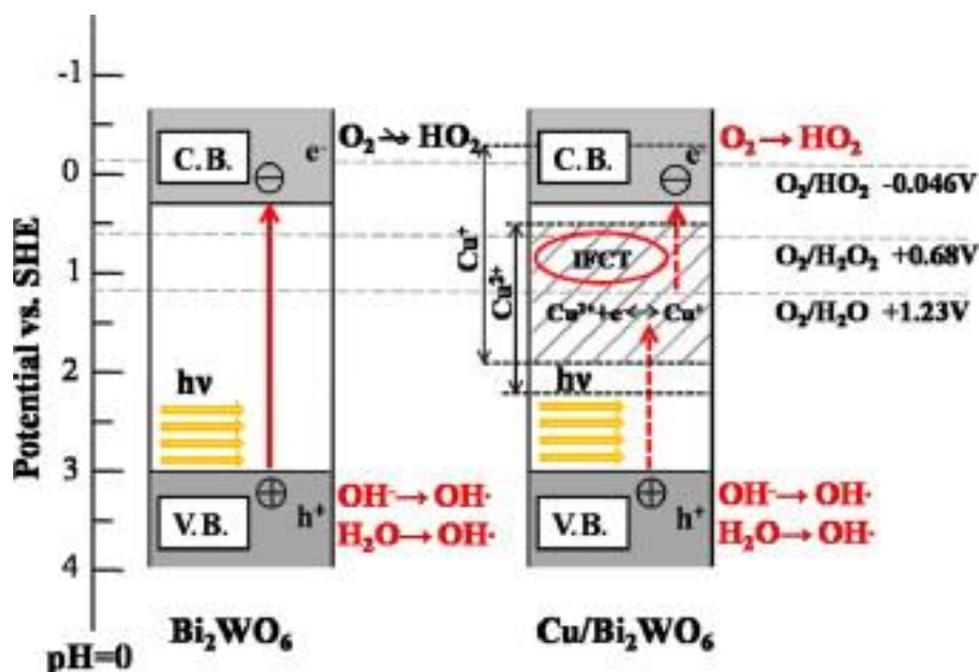


Figure I.10 : Mécanisme photocatalytique du BWO pur et BWO dopé avec le cuivre [76].

La substitution chimique (ou le dopage) influence la disposition des atomes au sein de la structure, modifie les liaisons chimiques et donc la structure de bandes de composés substitués de type Bi_{2-x}M_xWO₆ où M est un ion trivalent (Lu³⁺). Cette substitution joue aussi un rôle dans la croissance cristalline en cours de synthèse et peut donc induire diverses modifications morphologiques [82] pouvant être utiles aux réactions photocatalytiques.

Le dopage avec des ions métalliques de valence inférieure comme Zr⁴⁺ (à la place du W⁶⁺) dans la matrice Bi₂WO₆ conduit à un manque d'oxygène extrinsèque par compensation de charge et se traduit par un décalage significatif de l'absorption de la bande interdite vers le rouge [83]. Ces lacunes d'oxygène peut piéger des électrons excités facilement et inhibe la recombinaison des porteurs de charge. En outre, ces lacunes d'oxygène favorisent l'adsorption d'oxygène sur la surface du semi-conducteur, ce qui facilite la réduction du dioxygène pour former des radicaux superoxydes [84]. Xu et al. ont rapporté que l'évolution de la morphologie nano-plaquette par le dopage avec l'Europium était le principal et l'origine de la forte activité,

plutôt que le changement dans les propriétés d'absorption de la bande interdite (**Figure I.11**) [85].

Parmi les ions de terres rares suivants : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu et Gd, **les dopants** comme La, Gd et Eu sont les ions favorisant le plus l'activité photocatalytique, tandis que les ions Pr présentent une efficacité médiocre [85-87]. En particulier, les ions Gd^{3+} améliorent le taux de transfert en diminuant la résistance de transfert d'électrons qui est due principalement à sa configuration électronique à moitié remplie : lorsque Gd^{3+} piège un électron, sa stabilité diminue et l'électron ainsi piégé pourra être restitué à une espèce adsorbée à la surface, pour générer des radicaux superoxydes, ce qui par la suite restaure la stabilité électronique des ions Gd^{3+} [88-90].

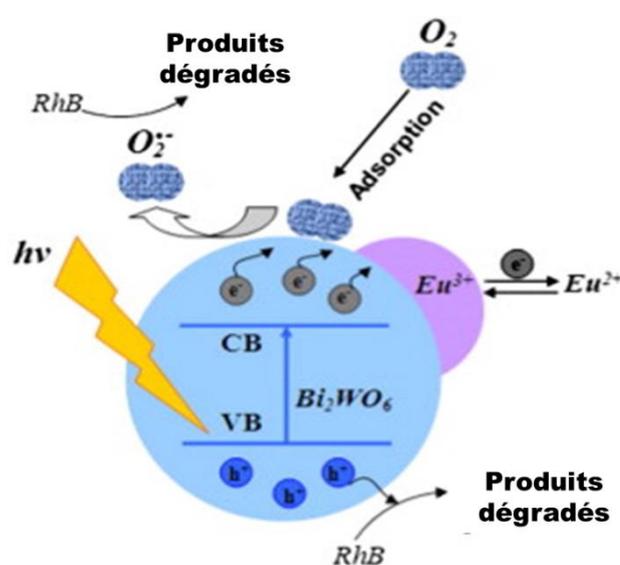


Figure I.11 : Mécanisme photocatalytique du BWO dopé avec l'euprécium [87].

Le dopage avec l'azote, le bore et l'iode a été bénéfique pour améliorer l'activité photocatalytique. Le bore peut améliorer l'acidité du catalyseur, ce qui permet l'adsorption des polluants mais avec une faible réponse à la lumière visible Bi_2WO_6 [91-93]. De plus, le bore est un électron déficient, il capture les électrons pour éliminer les canaux de recombinaison : Le bore pourrait agir comme un piègeur à électrons ce qui facilite la séparation des paires électron-trou photogénérés, améliorant ainsi l'efficacité photocatalytique.

L'iode a été utilisé comme dopant en insertion du fait de l'existence d'espèces multivalentes (I^0 et I^-) dans la matrice hôte. Au cours de la photocatalyse, I^0 agit comme un accepteur d'électrons et devient I^- , avec une ré-oxydation simultanée observée par le piégeage des trous. En outre, une haute concentration en lacunes d'oxygène et la réduction du tungstène

de l'état +6 à +4 pourraient reconfigurer le champ électrique local interne ce qui pourrait favoriser la séparation des porteurs de charge.

Récemment, l'auto-dopage avec les ions bismuth (Bi^{4+} ou Bi^{5+}) et avec les éléments cérium-fluor (Ce-F) ont été rapporté dans la littérature en vue d'obtenir une meilleure photoactivité [94-95]. Les auto-dopants (Bi^{3+} ou Bi^{5+}) ont accéléré la production de radicaux superoxydes et ont également augmenté la densité de porteurs de charge. Dans ce dernier cas, le dopage avec le cérium a produit un décalage vers la région bleue, de l'absorption du matériau synthétisé, l'incorporation du fluor était responsable de la réponse spectrale étendue. La modification simultanée de multiples espèces induit des effets synergiques qui se traduisent par la séparation des porteurs de charge et une dégradation plus rapide des polluants.

Le but de notre étude est de définir le rôle exact de la substitution chimique dans le système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$. Il faut rappeler que très peu d'études ont été entreprises sur l'action du lutécium comme substituant au sein des tungstates. Le lutécium de structure électronique $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$ peut être stabilisé sous sa forme Lu^{3+} avec une couche pleine externe $4f^{14}$. Son rôle en tant que dopant pour la photoluminescence ou pour la photocatalyse n'est pas connu à ce jour. Pour notre part nous nous intéressons aux modifications structurales, mais aussi physicochimiques et morphologiques, au sein du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$. Nous étudierons ensuite les diverses propriétés photoluminescentes, photocatalytiques et électriques en fonction de la composition x.

Références bibliographiques

- [1] A. M. Priya, R.K. Selvan, B. Senthilkumar, M.K. Satheeshkumar, C. Sanjeeviraja, *Ceram. Int.* 37 (2011) 2485–2488.
- [2] S.H. Chen, Z. Yin, S. L. Luo, X. J. Li., *Appl. Surf. Sci.*, 259 (2012) 7– 12.
- [3] Y. Li, J. Liu, X. Huang, *Nanoscale Res. Lett.*, 3 (2008) 365–371.
- [4] A. Kudo, S. Hijii, *Chem. Lett.* 10 (1999) 1103–1104.
- [5] J. Tang, Z. Zou, J. Ye, *Catal. Letters.* 92 (2004) 53–56.
- [6] J. Ren, W. Wang, L. Zhang, J. Chang, S. Hu, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1940–1943.
- [7] G. Li, D. Zhang, J.C. Yu, M.K.H. Leung, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4276–4281.
- [8] C. Wang, H. Zhang, F. Li, L. Zhu, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6843–8.
- [9] F. Amano, K. Nogami, M. Tanaka, B. Ohtani, *Langmuir.* 26 (2010) 7174–7180.
- [10] M. Chen, W. Chu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 4887 – 4893.
- [11] H. Fu, C. Pan, W. Yao, Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 22432–9.
- [12] Z. Liu, B. Wu, J. Niu, X. Huang, Y. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* 288 (2014) 369–372.
- [13] Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, H. He, Z. Wang, *J. Hazard. Mater.*, 162 (2009) 1477–1486.
- [14] S. Obregon Alfaro, A. Martinez-De La Cruz, *Appl. Catal. A*, 383 (2010) 128–133.
- [15] L. Zhang, Y. Zhu, *Catal. Sci. Technol.*, 2 (2012) 694-706
- [16] F. Amano, K. Nogami, B. Ohtani, *Catal. Comm.* 20 (2012) 12–16.
- [17] K.S. Knight, *Mineral. Mag.*, 56 (1992) 399–409.
- [18] T. Zeng, H. Yan, H. Ning, J. Zeng, M.J. Reece, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009) 3108–3110.
- [19] N.A. McDowell, K.S. Knight, P. Lightfoot, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 1493-1499.
- [20] H. Kodama, A. Watanabe, *J. Solid State Chem.*, 56 (1985) 225-229.
- [21] D.J. Buttrey, T. Vogt, B.D. White, *J. Solid State Chem.*, 155 (2000) 206-215.
- [22] G. Sankar, M.A. Roberts, J.M. Thomas, G.U. Kulkarni, N. Rangavittal, C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.*, 119 (1995) 210-215.
- [23] D.J. Buttrey, T. Vogt, U. Wildgruber, W.R. Robinson, *J. Solid State Chem.*, 111 (1994) 118-127.
- [24] P. Bégué, R. Enjalbert, J. Galy, A. Castro, *Solid State Sci.*, 2 (2000) 637-653.
- [25] V.I. Voronkova, E.P. Kharitonova, O.G. Rudnitskaya, *J. Alloys Compd.*, 487 (2009) 274-279
- [26] M. Maczka, L. Macalik, K. Hermanowicz, L. Kepiński, P. Tomaszewski, *J. Raman Spectrosc.*, 41 (2010) 1059-1066
- [27] J.S. Xue, M.R. Antonio, L. Soderholm, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 333-340.
- [28] T.M. Polyanskaya, S.V. Borisov, N.V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr.*, 15 (1971) 636-639.

- [29] J.A. Alonso, F. Rivillas, M.J. Martinez-Lope, V. Pomjakushin, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 2470-2476
- [30] A.V. Tyulin, V.A. Efremov, *Kristallografiya*, 32 (1987) 363.
- [31] A. Watanabe, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 1473-1477
- [32] Peter S. Berdonosov, Dmitri O. Charkin, Kevin S. Knight, Karen E. Johnston, Richard J. Goff, Valeriy A. Dolgikh, Philip Lightfoot, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 3437-3444.
- [33] P.S. Berdonosov, D.O. Charkin, V.A. Dolgikh, S. Yu. Stefanovich, R.I. Smith, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 26326-2634.
- [34] E.G. Khaikina, L.M. Kovba, Zh.G. Bazarova, M.V. Mokhosoev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 30 (1985) 1356-1358.
- [35] Z. Zhang, W. Wang, L. Wang, S. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 593–597.
- [36] H. Takeda, J. S. Han, M. Nishida, T. Shiosaki, T. Hoshina, T. Tsurumi, *Solid State Commun.*, 150 (2010) 836–839.
- [37] D.O. Charkin, D.N. Lebedev, S.Y. Stefanovich, S.M. Kazakov, *Solid State Sci.*, 12 (2010) 2079–2085.
- [38] M. Mączka, A.F. Fuentes, L. Kępiński, M.R. Diaz-Guillen, J. Hanuza, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 289–295.
- [39] T. Šalkus, L. Šatas, A. Kežionis, M. Kodols, J. Grabis, V. Vikhrenko, V. Gunes, M. Barre, *Solid state ionics*, 271 (2015) 73–78.
- [40] S.M. Sze “physics of semiconductor devices” 2nd Edition New York: Wiley-Interscience, 1981, ISBN 0-471-05661-8, p. 853.
- [41] M. Maczka, A.F. Fuentes, K. Hermanowicz, L. Macalik, P.E. Tomaszewski, L. Kepinski, R. Lisiecki, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (2010) 5746–5754
- [42] M. Guan, X. He, T. Shang, J. Sun, Q. Zhou, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Intern.*, 22 (2012) 334–340.
- [43] Z. J. Zhang, X. Y. Chen, *Materials Science and Engineering: B*, 209 (2016) 10–16.
- [44] A.M. Gurvich, Moscow (1976), pp. 46-52.
- [45]. G. Blasse, G. J. Dirksen, *Chem. Phys. Lett.*, 85 (2) (1982) 150-152.
- [46] O.M. bordun, A.T. stetskiv, T.M. yaremchuk, *Ukr. J. Phys.* 49 (2004) 991-995.
- [47] I. L Kuusmann, Ch. B. Lushchik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Set. Fiz.*, 40 (1976) 1785-1793.
- [48]. I.L. Kunsmann, O. G. Liid'ya, Ch. B. Lushchik, *Trudy Inst. Fiz. Akad. Nauk ESSR*, 46 (1976) 5-81.
- [49] V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, L. L. Nagornaya, V. D. Ryzhikov, F. Savikhin, G. Svenson, and I. A. Tupitsina, *Radiat. Meas.* 29 (1998) 247-250

- [50] G. Blasse, *Struct. Bonding (Berlin)* 42 (1980) 1-41
- [51] R. Grasser, A. Sharmann, K.R. Strack, *J. Lumin.* 27 (1982) 263-272
- [52] V.B. Mikhailik, H. Kraus, G. Miller, M.S. Mykhaylyk, D. Wahl, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 083523 (1-8).
- [53] A. B. J. von Oosterhout, *Chem. Phys.* 67, (1977), pp. 2412.
- [54] J. Herrmann, *Catal. Today.* 53 (1999) 115–129.
- [55] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M. a. Malati, *Appl. Catal. B Environ.*, 37 (2002) 91–105.
- [56] C. Wang, L. Zhu, M. Wei, P. Chen, G. Shan, *Water Research*, 46 (2012) 845–853.
- [57] H. Fu, C. Pan, L. Zhang, Y. Zhu, *Mater. Res. Bull.*, 42 (2007) 696–706.
- [58] T. Yan, L. Li, W. Tong, J. Zheng, Y. Wang, G. Li, *J. Solid State Chem.*, 184 (2011) 357–364
- [59] H. Chen, Y. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 319 (2014) 319–323.
- [60] H. Fu, L. Zhang, W. Yao, Y. Zhu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 66 (2006)100–110.
- [61] N. Zhang, R. Ciriminna, M. Pagliaro, Y.J. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 5276–5287.
- [62] L. Zhang, Y. Zhu, *Catal. Sci. Technol.*, 2 (2012) 694–706.
- [63] R. He, S. Cao, P. Zhou, J. Yu, *Chin. J. Catal.*, 35 (2014) 989–1007.
- [64] S. Sun, W. Wang, *RSC Adv.*, 4 (2014) 47136–47152.
- [65] A. Kudo, S. Hijii, *Chem. Lett.*, 28 (1999) 1103–1104.
- [66] J. Tang, Z. Zou, J. Ye, *Catal. Lett.*, 92 (2004) 53–56.
- [67] Y. Zhang, Y.J. Xu, *RSC Adv.*, 4 (2014) 2904–2910.
- [68] Y. Zhang, N. Zhang, Z.R. Tang, Y.J. Xu, *Chem. Sci.*, 4 (2013) 1820–1824.
- [69] J. Ren, W. Wang, L. Zhang, J. Chang, S. Hu, *Catal. Commun.*, 10 (2009) 1940–1943.
- [70] Y. Liu, H. Lv, J. Hu, Z. Li, *Mater. Lett.*, 139 (2015) 401–404.
- [71] R.P. Panmand, Y.A. Sethi, S.R. Kadam, M.S. Tamboli, L.K. Nikam, J.D. Ambekar, C.J. Park, B.B. Kale, *CrystEngComm*, 17 (2015) 107–115.
- [72] S.P. Hu, C.Y. Xu, L. Zhen, *Mater. Lett.*, 95 (2013) 117–120.
- [73] C. Xu, X. Wei, Y. Guo, H. Wu, Z. Ren, G. Xu, G. Shen, G. Han, *Mater. Res. Bull.*, 44 (2009) 1635–1641.
- [74] Y. Liu, H. Tang, H. Lv, Z. Li, Z. Ding, S. Li, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 6203–6209.
- [75] F.J. Zhang, F.Z. Xie, J. Liu, W. Zhao, K. Zhang, *Ultrason. Sonochem.*, 20 (2013) 209–215.
- [76] G. Tan, J. Huang, L. Zhang, H. Ren, A. Xia, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 11671–11679.
- [77] J. Wang, J. Li, N. Zhao, J. Sha, S. Hao, E. Liu, C. Shi, C. He, D. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 324 (2015) 698–704.
- [78] R.M. Mohamed, E.S. Aazam, *Mater. Res. Bull.*, 48 (2013) 3572–3578.

- [79] Z. Zhang, W. Wang, E. Gao, S. Sun, L. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 25898–25903.
- [80] Q. Zhao, M. Gong, W. Liu, Y. Mao, S. Le, S. Ju, F. Long, X. Liu, K. Liu, T. Jiang, *Appl. Surf. Sci.*, 332 (2015) 138–146.
- [81] J. Low, J. Yu, Q. Li, B. Cheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 1111–1120.
- [82] J. Yang, X. Wang, Y. Chen, J. Dai, S. Sun, *RSC Adv.*, 5 (2015) 9771–9782.
- [83] Z. Zhang, W. Wang, E. Gao, M. Shang, J. Xu, *J. Hazard. Mater.*, 196 (2011) 255–262.
- [84] L.G. Devi, N. Kottam, S.G. Kumar, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 15593–15601.
- [85] X. Xu, Y. Ge, B. Li, F. Fan, F. Wang, *Mater. Res. Bull.*, 59 (2014) 329–336.
- [86] Y. Tian, L. Zhang, J. Zhang, *J. Alloys Compd.*, 537 (2012) 24–28.
- [87] N. Tian, Y. Zhang, H. Huang, Y. He, Y. Guo, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 15640–15648.
- [88] A.W. Xu, Y. Gao, H.Q. Liu, *J. Catal.*, 207 (2002) 151–157.
- [89] L.G. Devi, N. Kottam, S.G. Kumar, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 15593–15601.
- [90] L.G. Devi, S.G. Kumar, *Appl. Surf. Sci.*, 261 (2012) 137–146.
- [91] M. Shang, W. Wang, L. Zhang, H. Xu, *Mater. Chem. Phys.*, 120 (2010) 155–159.
- [92] Y. Fu, C. Chang, P. Chen, X. Chu, L. Zhu, *J. Hazard. Mater.*, 254–255 (2013) 185–192.
- [93] J. Zhang, Z.H. Huang, Y. Xu, F. Kang, *Int. J. Photoenergy* (2012) 915386 (1-12).
- [94] X. Ding, K. Zhao, L. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (2014) 5823–5831.
- [95] H. Huang, K. Liu, K. Chen, Y. Zhang, Y. Zhang, S. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 14379–14387.

Chapitre II:

TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Ce chapitre présente l'ensemble des techniques structurales et morphologiques permettant de caractériser les échantillons élaborés.

Caractérisations structurales

II.1 Diffraction des rayons X

II.1.1. Généralités

La technique de diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier la structure cristalline des solides cristallisés. La loi de Bragg conditionne l'existence ou non de rayonnements diffractés par un monocristal pour une longueur d'onde de faisceau incident λ . Son expression vectorielle relie la variation $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ entre le nombre d'onde du faisceau incident représenté par le vecteur \mathbf{k}_0 et le nombre d'onde du faisceau diffracté représenté par le vecteur \mathbf{k} , au vecteur du réseau réciproque $\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ sous la forme:

$$\Delta \mathbf{k} = 2\pi \mathbf{r}_{hkl}^*$$

où (h,k,l) sont les indices de Miller et où $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$. L'angle $(\mathbf{k}_0, \mathbf{k})$ entre les vecteurs \mathbf{k}_0 et \mathbf{k} est noté 2θ où θ est l'angle dit de Bragg.

L'expression pratique de la loi de Bragg est donc : $\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl})$ où d_{hkl} est la distance réticulaire caractéristique du cristal et où θ_{hkl} est l'angle de Bragg caractéristique de la direction du rayonnement diffracté (la moitié de l'angle $(\mathbf{k}_0, \mathbf{k})$).

L'existence de rayonnements diffractés est de même conditionnée par l'existence d'éléments de symétrie de translation, soit liés à la nature du réseau de Bravais, soit liés à des axes hélicoïdaux ou miroirs à glissements.

Dans le cas de matériaux polycristallins, l'intensité diffractée pour un plan réticulaire (hkl) a pour expression générale : $I_{hkl} = K(\theta_{hkl}) \cdot m_{hkl} \cdot (F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*)$

où $K(\theta_{hkl})$ englobe des termes dépendant de la technique utilisée, de la nature de l'échantillon et dépendant de l'angle de Bragg, m_{hkl} est le facteur de multiplicité, F_{hkl} est le facteur de structure lié au groupe spatial du cristal.

L'échantillon sous forme polycristalline est disposé sur un porte échantillon plan, avec une face irradiée plane faisant un angle θ par rapport au faisceau incident. Le détecteur est placé de telle sorte que le rayonnement émis de l'échantillon fait un angle 2θ avec le rayonnement incident (**Figure II.1.a**). Le couplage $\theta - 2\theta$ standard consiste à enregistrer la diffraction issue de l'échantillon en imposant des vitesses de rotation $d\theta/dt$ et $d(2\theta)/dt$, à l'échantillon et au détecteur, respectivement. La première difficulté expérimentale à résoudre est le réglage du zéro angulaire (alignement source-face avant de l'échantillon - détecteur) et le positionnement de la face avant de l'échantillon par rapport au point de convergence du faisceau diffracté (déplacement de la face avant).

II.1.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre EMPYREAN de la Société PANALYTICAL (**Figure II.1**), muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV, le courant étant de 35 mA. Ce faisceau électronique, interagissant avec la matière, génère des radiations de longueur d'onde $\lambda(K\alpha_1)=1,5440598 \text{ \AA}$ et $\lambda(K\alpha_2)=1,544426 \text{ \AA}$ utilisées dans les expériences de diffraction. Le diffractomètre est équipé d'un détecteur Pixcel-1D. Ce dernier est muni d'un filtre de Nickel permettant d'éliminer les radiations K_β du cuivre. Des fentes de Soller d'anti-diffusion permettent d'éliminer les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon.

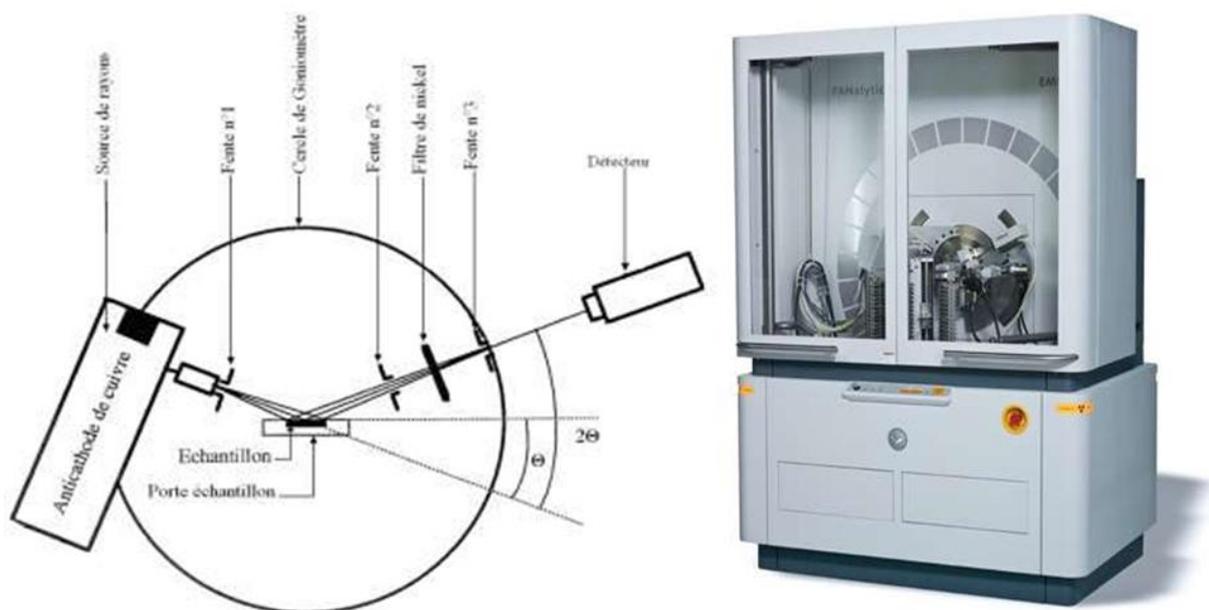


Figure II.1 : Schéma de principe de diffractomètre et appareillage utilisé.

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode continu dans un domaine angulaire en 2θ variant de 10° à 80° avec un pas de 0.013° et une vitesse angulaire de $0,002^\circ \cdot s^{-1}$

II.1.3. Étude des phases cristallines

L'identification des phases présentes s'effectue en comparant les diagrammes expérimentaux obtenus aux données de références du fichier JCPDS [1] (Joint Committee For Powder Diffraction Standards). Les diagrammes expérimentaux

sont traités avec le logiciel WinPLOTR [2, 3] afin de déterminer les positions angulaires, à partir du centre de gravité, et des largeurs à mi-hauteur $\Delta(2\theta)$ ou FWHM (Full Width at Half Maximum) relatives à chaque raie ainsi que les intensités (**Figure II.2**).

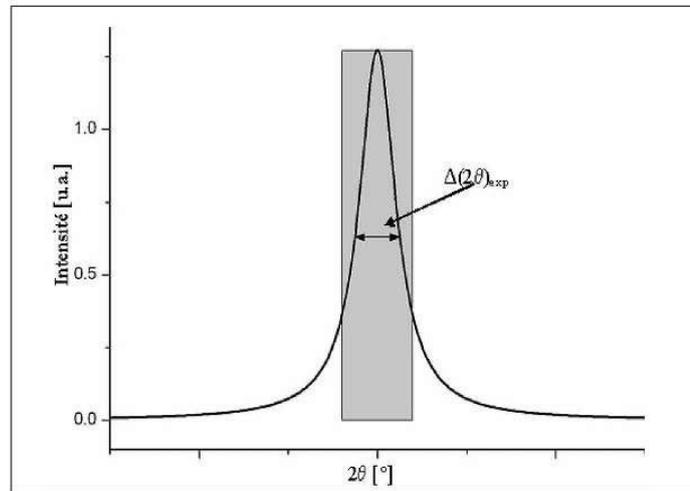


Figure II.2 : Schéma de détermination de la position angulaire et de FWHM.

II.1.4. Méthode d'affinement structural, dite méthode Rietveld.

En 1969, Rietveld [4, 5] a introduit une procédure d'affinement de structure à partir de données sur poudres lorsque la structure de l'échantillon est approximativement connue. Un affinement Rietveld consiste à simuler un diffractogramme de rayons X ou de neutrons (sur poudre) à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, en ajustant les paramètres de ce modèle afin d'atteindre un accord optimal entre diagramme calculé et diagramme expérimental.

Pour faire ces calculs, il faut prendre en compte un grand nombre de paramètres :

- La position, la forme et l'intensité des pics de Bragg
- Le fond continu
- Les caractéristiques du diffractomètre : Géométrie, longueurs d'onde, décalage de zéro...

Modélisation d'une raie de diffraction

Les fonctions de Gauss (ou Gaussienne) et de Cauchy Lorentz (ou Lorentzienne) ont été initialement utilisées pour décrire analytiquement les profils de raies de diffraction.

Afin d'approcher au mieux les profils calculés et observés, il a été nécessaire d'utiliser d'autres fonctions plus adaptées et plus souples. Ce sont des combinaisons de deux formes limite Gaussienne et Lorentzienne :

- Expression de fonction de Gauss

$$G(2\theta) = I_{max} e^{\frac{-4\ln(2)}{w^2}(2\theta - 2\theta_{hkl})}$$

- Expression de fonction de Cauchy-Lorentz

$$L(2\theta) = \frac{I_{max}}{1 + \frac{4}{w^2}((2\theta - 2\theta_{hkl})^2)}$$

- Expression de fonction Pearson VII

$$P(2\theta) = \frac{I_{max}}{[1 + \frac{4(\sqrt{2} - 1)}{w^2}(2\theta - 2\theta_{hkl})^2]^m}$$

- Expression de fonction Pseudo-Voigt

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G$$

La fonction Pseudo-Voigt a été introduite par *Wertheim* [6-8]. Elle correspond à une sommation des composantes lorentzienne et gaussienne, avec un facteur de mélange η . Ce paramètre de forme est compris entre les valeurs limites 0 et 1. Le but principal est d'obtenir les meilleures valeurs des paramètres cristallins, en accord avec les données, en minimisant la différence entre les profils observés et calculés par la méthode des moindres carrés :

$$M = \sum_{i=0}^n w_i (Y_{i\text{obs}} - Y_{i\text{calc}})^2$$

Où $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ est la pondération affectée à l'observable $Y_{i\text{obs}}$ (nombre de coups observés au pas i) dont σ_i est l'écart type, $Y_{i\text{calc}}$ est le nombre de coups calculés au pas i .

L'évaluation de la qualité d'un affinement de profil se fait à l'aide des facteurs de fiabilité (ou d'accord) R qui permettent la mesure de l'accord entre les observations et le modèle calculé au cours de l'affinement. Les facteurs d'accord utilisés peuvent être subdivisés en deux catégories :

- Facteurs de fiabilité de profil :

- Facteur de profil non pondéré R_p

$$R_p = 100 \cdot \left\{ \frac{\sum |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}|}{\sum |y_i^{\text{obs}}|} \right\}$$

- Facteur de profil pondéré R_{wp}

$$R_{wp} = 100. \{ \sum w_i | y_i^{obs} - y_i^{calc} |^2 / \sum w | y_i^{obs} |^2 \}^{1/2}$$

- Facteurs de fiabilité du modèle structural:

- Facteur de Bragg R_B

$$R_B = 100. \{ \sum | I_k^{obs} - I_k^{calc} | / \sum | I_k^{obs} | \}$$

- Facteur conventionnel d'affinement R_F

$$R_F = 100. \{ \sum | F_k^{obs} - F_k^{calc} | / \sum | F_k^{obs} | \}$$

Le protocole d'affinement

Le logiciel utilisé est le logiciel FullProf [9-10]. Ce logiciel permet d'affiner les paramètres cristallographiques et de profil. Pour effectuer ces affinements le logiciel FullProf exige l'introduction des informations suivantes:

- ✚ Les valeurs initiales de tous les paramètres variables.
- ✚ Le groupe d'espace des phases cristallines étudiées.
- ✚ La longueur d'onde utilisée.
- ✚ Le diagramme de diffraction de rayons X.

Le mode opérationnel d'affinement des paramètres cristallographiques à partir de diagrammes de diffraction de rayons X est le suivant :

1. Affinement du facteur d'échelle (après fixation des autres paramètres initiaux).
2. Affinement du facteur d'échelle, du point zéro du goniomètre et du bruit fond.
3. Blocage du point zéro du goniomètre et affinement du déplacement.
4. Affinement des paramètres de maille.
5. Affinement du profil de raies (U, V, W).
6. Affinement du déplacement de l'échantillon, affinement des paramètres de maille.
7. Affinement du facteur de Debye-Waller (B) global.
8. Blocage de tous les paramètres et libération des positions atomiques.
9. Libération des paramètres de vibration thermique des atomes (vibrations isotropes ou anisotropes), si besoin.
10. En fin d'affinement, on peut libérer le taux d'occupation de chaque site atomique.

II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.2.1. Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB) est capable de produire des images de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. En effet, elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur très précis et une grande profondeur de champ. Les images sont réalisées par la collecte des électrons secondaires par un détecteur formé d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Le MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X (**Figure II.3**). Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

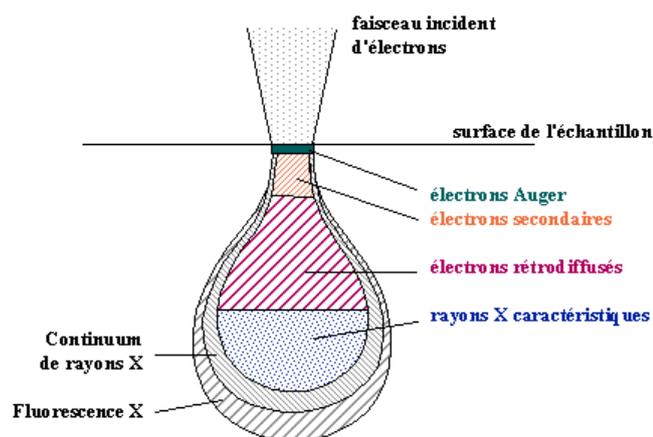


Figure II.3 : Domaine d'émission des diverses interactions

II.2.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un microscope SUPRA 40 VP COLONNE GEMINI ZEISS, couplé à un analyseur de type de type EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy, Oxford instruments X-Max 20 mm²) permettant de déterminer la composition élémentaire quantitative locale d'un échantillon, avec une résolution maximale de 1 μm sous des tensions allant de 10 à 25 kV (**Figure II.4**). L'utilisation du MEB dans le cas des nanomatériaux est moins efficace car la taille des particules est inférieure à la limite de résolution.

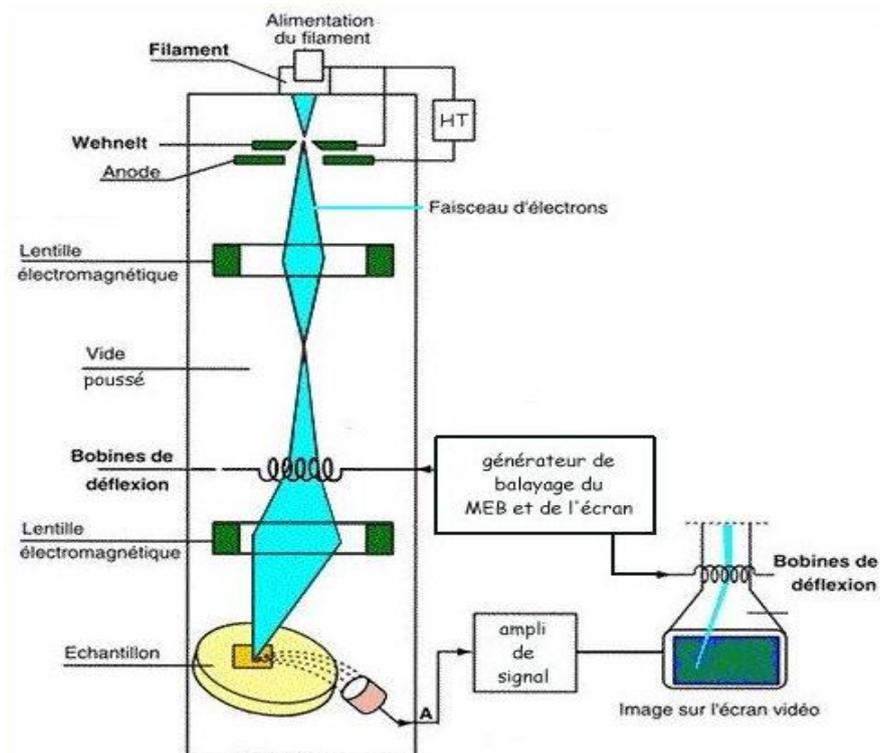


Figure II.4 : Schéma simplifié du microscope électronique à balayage

II.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

II.3.1. Principe

Dans le cas de la microscopie électronique en transmission, nous nous intéressons aux électrons transmis, diffusés et diffractés. Cette méthode nous permet d'obtenir des images de nanoparticules avec une bonne résolution. Le principe repose sur l'interaction électron-matière et sur la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. La chambre à vide (**Figure II.5**) d'un microscope est constituée d'un canon à électrons, de canalisation de pompage, des concentrateurs et condenseurs du faisceau (lentilles), de lentilles de mise au point et aussi de différents systèmes d'observation et d'enregistrement des clichés.

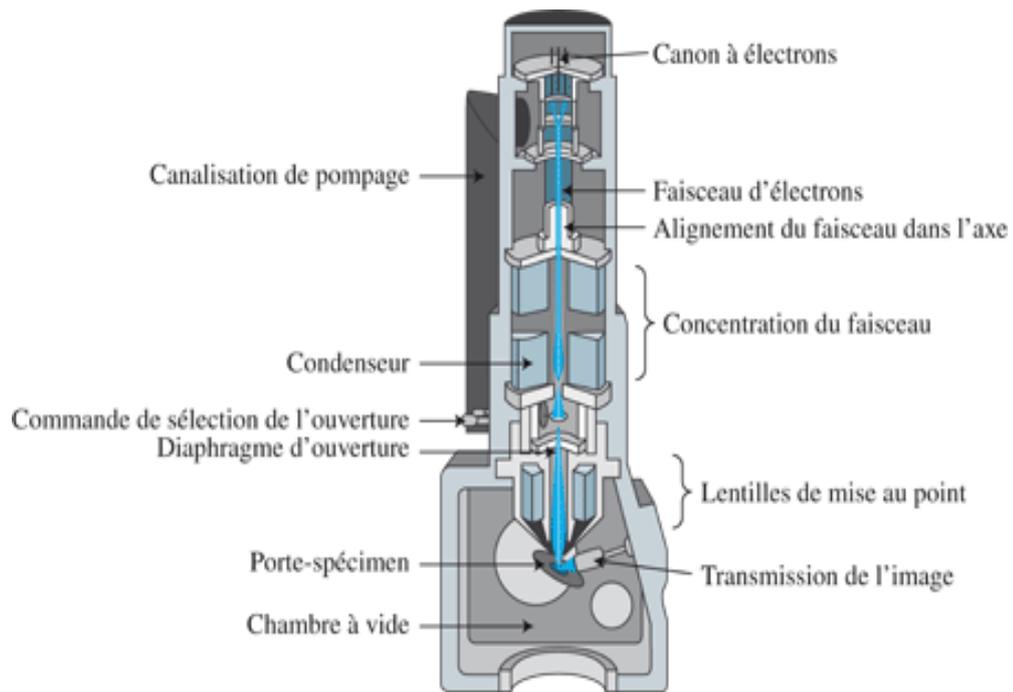


Figure II.5 : Schéma simplifié du microscope électronique en transmission

Plusieurs modes peuvent être utilisés en MET selon la nature des signaux détectés (figure II.6).

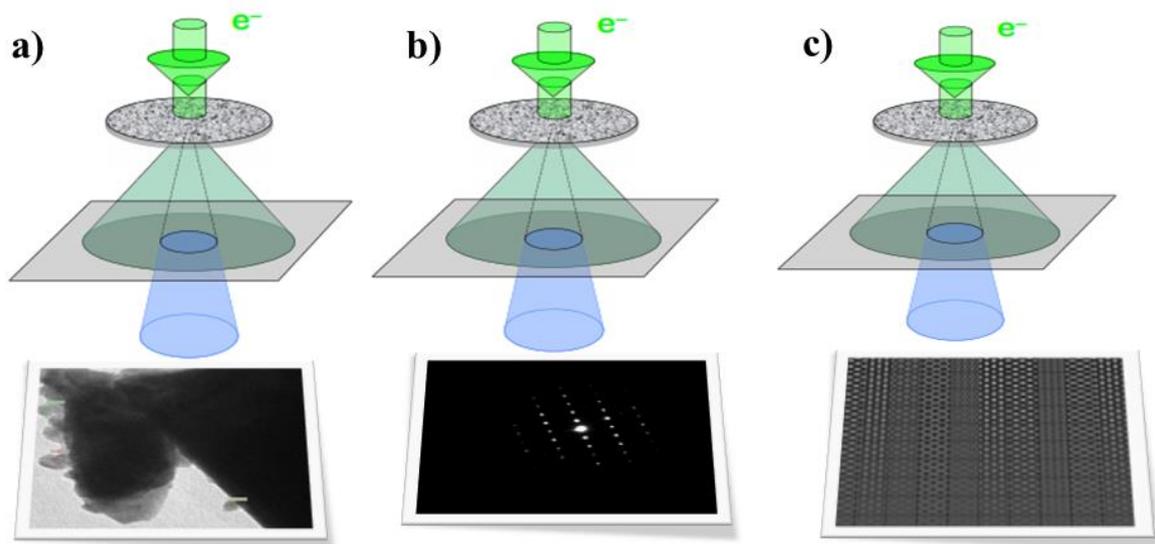


Figure II.6 : Différents modes du MET : (a) Imagerie conventionnelle, (b) Diffraction, (c) Haute résolution (HR-MET)

Le mode d'imagerie conventionnelle : Ce mode est obtenu par transmission du faisceau d'électrons à travers l'échantillon. Elle permet de déterminer la morphologie, la distribution spatiale des objets contenus dans un échantillon.

Le mode de diffraction: Dans le cas d'un échantillon cristallin, une partie du faisceau électronique est diffractée par les atomes du cristal, selon la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta_B$$

Avec λ : la longueur d'onde, d_{hkl} : la distance inter-réticulaire et θ_B : l'angle diffracté

Le mode de haute résolution (METHR): dans ce mode, l'image est formée par interférence du faisceau direct et des faisceaux diffractés sélectionnés. Nous déterminons généralement la structure par analyse de la transformée de Fourier de l'image.

II.3.2. Appareillage

L'appareil utilisé est de type Tecnai G² ayant une tension d'accélération de 200 kV. Il est muni d'un canon à électrons à pointe de LaB₆. L'échantillon sous forme de poudre est dispersé sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Cet appareil est équipé d'un système d'analyse X de type EDX permettant d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les éléments chimiques présents dans les échantillons.

II.4 Spectroscopie Raman

II.4.1. Principe

L'effet Raman [11-13] résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. Approximativement 1 sur 10 000 photons seront diffusés élastiquement par les molécules (sans changement d'énergie). On appelle cette diffusion la diffusion Rayleigh. Occasionnellement un photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 100 000 000) avec une légère perte en énergie et changement de longueur d'onde correspondant à une transition vibrationnelle : c'est la diffusion Raman. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intenses telles que les lasers sont nécessaires. Si on collecte cette lumière, on obtient un spectre Raman apportant de nombreuses informations sur le matériau, en particulier grâce aux fréquences vibratoires observées et aux largeurs à mi-hauteur des bandes vibrationnelles observées.

Le mécanisme de diffusion peut être décrit, de façon très schématique, de la manière suivante : lors de l'excitation par le photon incident, la molécule transite dans un état virtuel et redescend sur un niveau réel. La **figure II.7** ci-dessous illustre les mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman. Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) et on parle de raie Stokes [14]. Si au contraire le photon incident est diffusé à une

fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon), ce qui correspond à la raie anti-Stokes.

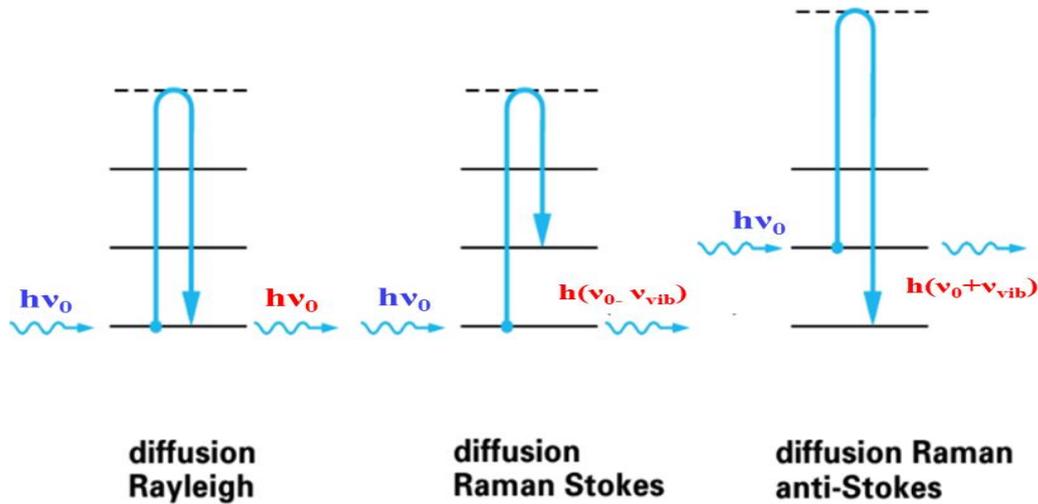


Figure II.7 : Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.

L'excitation dans le cas de la diffusion anti-Stokes se fait à partir d'un niveau énergétique supérieur à celui de la diffusion Stokes. Étant donné la répartition des molécules suivant la loi de Boltzmann, la probabilité d'avoir des molécules dans un état vibrationnel excité est plus faible que celle de les avoir dans un état stable, les bandes Stokes sont donc plus intenses que les anti-Stokes et sont préférentiellement enregistrées [15].

II.4.2. Appareillage

Le spectromètre Raman est ainsi constitué : les radiations d'une source laser puissante sont conduites par une fibre optique ou par un jeu de miroir jusqu'à l'échantillon à analyser, ce qui provoque sa diffusion. La lumière ainsi produite est recueillie puis acheminée jusqu'au réseau de diffraction. Couplée à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement. Dans ce travail, l'enregistrement des spectres Raman est obtenu à l'aide d'un spectromètre Horiba JobinYvon LabRam HR800 (**Figure II.8**). Il est résolu spatialement à quelques microns grâce à un microscope possédant une grande focale de 800 nm. Il est également équipé d'un microscope confocal qui permet de réduire avantageusement la dimension de la zone analysée à des dimensions micrométriques et de bénéficier d'une résolution spatiale de l'ordre du μm . Ce microscope est équipé de différents objectifs chargés de

l'illumination optimale de l'échantillon, de la collection la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman, ainsi que son transfert vers l'entrée du spectromètre.

Le processus Raman étant peu intense, un filtre de type « Edge » diélectrique est utilisé en mode injection/réjection. Cela permet de séparer avec efficacité le signal diffusé du signal Rayleigh beaucoup plus intense. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un système dispersif (réseau) permettant de séparer les photons selon leur longueur d'onde. Dans ce dispositif plusieurs réseaux peuvent être utilisés. Chaque réseau est caractérisé par le nombre de traits qu'il contient (dans cette étude nous avons utilisé un réseau de 600 traits) : ce paramètre détermine la résolution spectrale des résultats obtenus et l'étendue du domaine spectral sondé durant l'acquisition de chaque spectre. Chaque radiation est ensuite focalisée sur un détecteur multicanal CCD refroidi par air (-70°C). Enfin, un système d'acquisition électronique assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus des détecteurs. Le logiciel LabSpec assure le pilotage et les acquisitions des spectres.

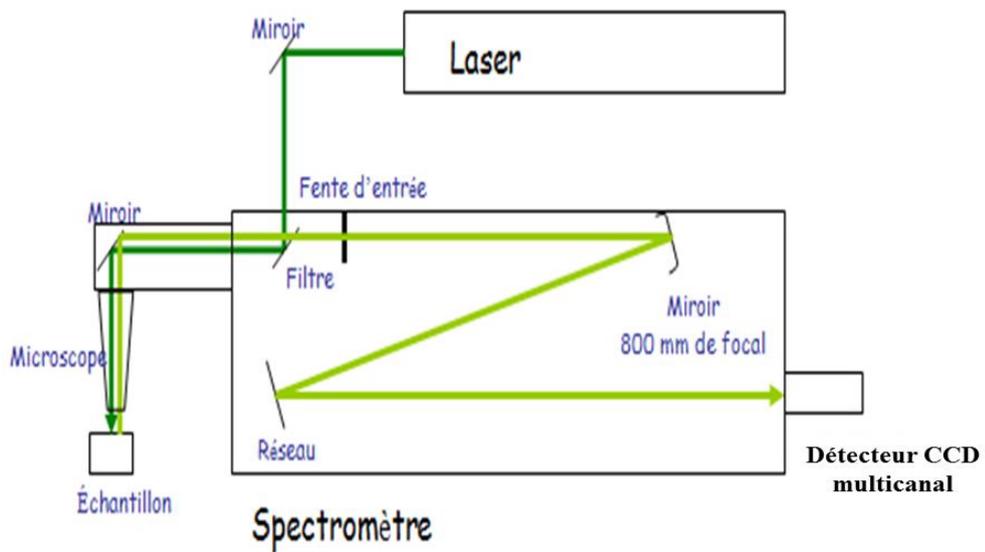


Figure II.8 : Schéma simplifié du spectromètre Horiba JobinYvon LabRam HR800

II.5 Méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

II.5.1. Principe

En 1938, les auteurs Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller ont publié pour la première fois un article sur la théorie BET, acronyme issu de leurs noms de famille [16]. La méthode BET permet d'expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et permet une mesure de la surface spécifique. L'unique donnée expérimentale est l'isotherme d'adsorption et de désorption. Cette donnée est obtenue point par point en laissant pénétrer dans le tube d'analyse, où se trouve l'échantillon maintenu à température constante, un volume connu de gaz. Une fois l'équilibre atteint, une jauge Pirani mesure la pression d'équilibre P dans le tube. En pratique, pour faciliter la comparaison entre plusieurs isothermes, nous déterminons la pression relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz. L'appareil utilisé possède une cellule de référence où P_0 est mesurée en permanence. Dans notre cas, le gaz utilisé est le diazote N_2 et l'expérience est conduite à 77 K.

Le modèle BET est fondé sur les hypothèses suivantes:

- ❖ Il s'agit d'une adsorption physique donc régie par les forces de Van der Waals
- ❖ Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.
- ❖ La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.
- ❖ Les molécules adsorbées formant une couche donnée constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- ❖ L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

II.5.2. Surface spécifique

La surface spécifique est la surface développée par les faces externes et les parois poreuses. Il existe plusieurs modèles pour déterminer la surface spécifique d'un solide. Parmi eux, la méthode BET est devenue une référence [16]. L'équation BET n'est valable que dans l'intervalle de pression relative P/P_0 de 0,05 à 0,35. À des valeurs inférieures, les hétérogénéités de surface du solide affectent la partie basse pression de l'isotherme, tandis qu'aux valeurs supérieures, les interactions latérales entre les molécules d'adsorbat deviennent de plus en plus importantes.

Dans ces conditions, Brunauer et al [16] ont élaboré la relation :

$$Y = \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{MC}C} + \frac{C-1}{V_{MC}C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Dans cette expression, V est le volume du gaz adsorbé à la pression relative P/P_0 , V_{MC} est le volume de la première monocouche adsorbée par unité de masse d'adsorbant et C est la constante BET qui s'exprime sous la forme :

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}}$$

où E_1 est l'enthalpie d'adsorption pour la première couche et E_L est l'enthalpie de liquéfaction, caractéristique des interactions adsorbat/adsorbant.

Le graphe $Y = \frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de la pression relative P/P_0 est une droite dont la pente p et l'ordonnée à l'origine i sont liées par la relation :

$$V_{MC} = \frac{1}{p + i}$$

Nous pouvons retrouver la surface totale S_T en considérant l'aire de A_{MC} d'une des molécules d'azote, constituant une couche monomoléculaire condensée sur la surface des pores. On a donc :

$$S_T = \frac{V_{MC} + A_{MC} + N}{V}$$

Avec N est le nombre d'Avogadro, V le volume de liquide adsorbé.

La méthode BET ne s'applique rigoureusement que dans le cas mésopores, mais ce modèle est maintenant utilisé pour tous les matériaux, ce qui conduit parfois à des valeurs sans significations structurales. C'est la raison pour laquelle il est en fait indispensable de valider les résultats obtenus par BET, au moins du point de vue des ordres de grandeur, à partir notamment d'observations morphologiques par MEB ou MET.

II.6 Spectroscopie de réflexion diffuse (SRD)

II.6.1. Principe

Les spectres d'absorption UV-Visible sont réalisés par réflexion diffuse. La réflexion résulte de deux contributions (**Figure II.9**) :

- La réflexion spéculaire R_s : elle provient de la réflexion directe de la lumière sur la surface des grains orientés.
- La réflexion diffuse R_d : le rayonnement pénètre à l'intérieur des grains et subit plusieurs réflexions avant d'émerger en surface. La lumière est alors diffusée dans toutes les directions de l'espace.

La SRD mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, ce qui représente le pourcentage de réflectance (%R). Les valeurs de réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk [17] avec l'expression :

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

où α est le coefficient d'absorption. Pour un semiconducteur à gap indirect, la valeur du gap E_g peut être obtenue à partir de la relation classique de Tauc [18] :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$$

où h est la constante de Planck, ν est la fréquence du photon et B est une constante.

L'analyse SRD permet de mesurer de façon indirecte l'absorption des photons de nos échantillons et de calculer leur énergie de gap.

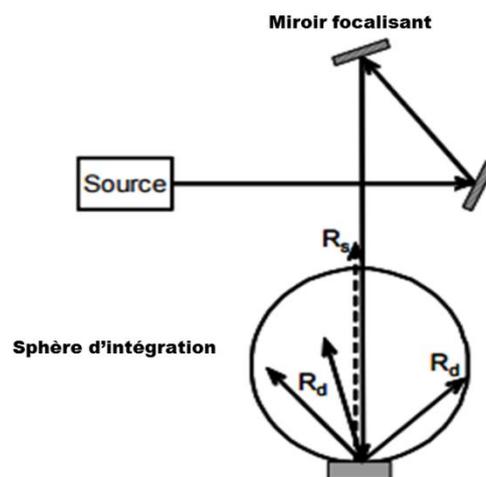


Figure II.9 : Schéma simplifié du principe de réflexion spéculaire et diffuse de la sphère d'intégration.

II.6.2. Appareillage

Les spectres SRD pour des longueurs d'onde variant de 250 à 800 nm ont été obtenus par un spectromètre PerkinElmer Lambda 1050 muni d'une sphère d'intégration recouverte de Sulfate de Baryum BaSO_4 adaptée à l'analyse en réflexion diffuse. La correction de ligne de base est effectuée à l'aide de deux pastilles de blanc organique. Les échantillons ont été analysés dans les conditions expérimentales permettant de satisfaire à l'ensemble de ces hypothèses :

- ❖ Les échantillons sont homogènes à l'échelle macroscopique.
- ❖ Le dispositif expérimental est tel que seule la contribution diffuse est analysée.
- ❖ Une épaisseur de quelques millimètres est considérée comme un milieu semi-infini

Références bibliographiques

- [1] Joint Committee for Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, Swarthmore, P. A, U.S.A. (1994).
- [2] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, “ WinPLOTTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis”, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, (2000) 118-123.
- [3] WinPlottr: <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>, décembre 2015
- [4] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2 (1969) 65-71.
- [5] H. M. Rietveld, Acta. Cryst., 22 (1967) 151-152.
- [6] Wertheim, G. K., Butler, M. A., West, K. W. and Buchanan, D. N. E. Rev. Sci. Instrum. 11 (1974) 1369-1371.
- [7] J. B. Hastings, W. Thomlinson, D. E Cox, J. Appl. Cryst., 17 (1984) 85-95.
- [8] R.A. Young, D. B. Wiles, J. Appl. Cryst., 15 (1982) 430-438.
- [9] J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis". Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV", Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse 1990.
- [10] J. Rodríguez-Carvajal, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter, 26 (2001) 12-19.
- [11] R. Loudon, Adv. Phys., 13 (1964) 423-482.
- [12] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, P2865 (1999) 1–31.
- [13] P. Colomban, Techniques de l'Ingénieur, Traité Etude et propriétés des Matériaux – Recherche et Innovation, RE5 (2002) 1.
- [14] R. Poilblanc, F. Crasnier, “Spectroscopies Infrarouge et Raman” ISBN : EDP Sciences (2006) 2-86883-744-1
- [15] D.A. Long, “Raman Spectroscopy”, Eds., Mcgraw-Hill International Book Compagny, New York, (1977) 276.
- [16] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319.
- [17] P. Kubelka, F. Munk Zeit. Für Tekn. Physik, 12 (1931) 593.
- [18] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Status Solidus, 15 (1966) 627-637.

Chapitre III :

ÉTUDE DU SYSTÈME $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Lu}_{(x)}\text{WO}_6$

Ce chapitre présente les conditions d'élaboration du système Bi_2WO_6 - BiLuWO_6 ainsi que les caractérisations structurales, microstructurales et vibrationnelles.

III.1 Conditions d'élaboration du système $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiLuWO}_6$

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des matériaux oxydes sous forme de poudre, nous citons, comme exemple, les méthodes de la chimie douce en milieu aqueux et la technique solide-solide qui est une technique communément adopté pour l'élaboration des matériaux en poudres. En principe, cette technique à haute température nécessite une série de broyage et de processus thermique associé à des variations de température et du temps de chauffage.

Notre choix a été porté sur la technique de réaction "solide-solide". Le tungstate de Bismuth Bi_2WO_6 (**BWO**) a été préparé à partir de l'oxyde de Bismuth Bi_2O_3 (Fluka Chemika > 99%) et l'oxyde de tungstène WO_3 (Fluka Chemika > 99%). Des quantités appropriées de ces oxydes ont été broyées dans un mortier en agate puis traitées thermiquement à 1000°C pendant une nuit (12 heures).

Pour préparer les différentes compositions $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ (**BLWO**) $0,1 \leq x \leq 1$, des quantités appropriées d'oxyde de lutécium Lu_2O_3 (Alfa Aesar Aldrich > 99%), d'oxyde de bismuth Bi_2O_3 et de l'oxyde de tungstène WO_3 , ont été mélangées et broyées dans les rapports stœchiométriques, dans un mortier en agate. Ensuite, tous les mélanges de composition variable ont été recuits à 1000°C pendant 15 heures avec une vitesse de montée de $20^\circ\text{C}/\text{minute}$.

Les échantillons ont été refroidis dans le four de la température de calcination à la température ambiante ($\sim 25^\circ\text{C}$) avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{minute}$.

Les caractéristiques des produits de départ utilisés sont rassemblées dans le **tableau III-1**.

Tableau III-1 : Caractéristiques des produits utilisées dans la synthèse.

Produit	Fournisseur	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)
Oxyde de Bismuth Bi_2O_3	Fluka chemika	99	465,95
Oxyde de Lutécium Lu_2O_3	Alfa Aesar	99	397,93
Oxyde de tungstène WO_3	Fluka chemika	99	231,85

L'organigramme de la synthèse des compositions BWO et BLWO est reproduit respectivement dans la **figure III.1** et la **figure III.2**.

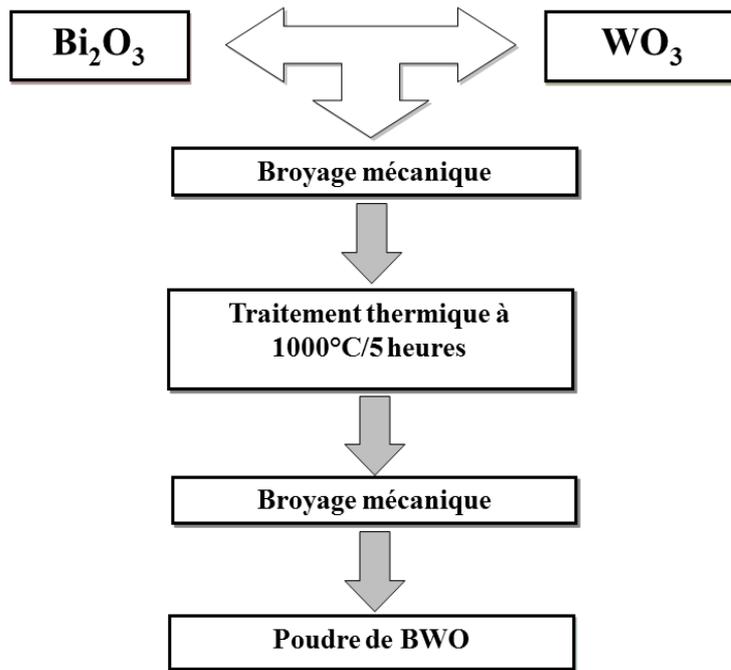


Figure III.1 : Organigramme de synthèse du Bi_2WO_6 par solide-solide.

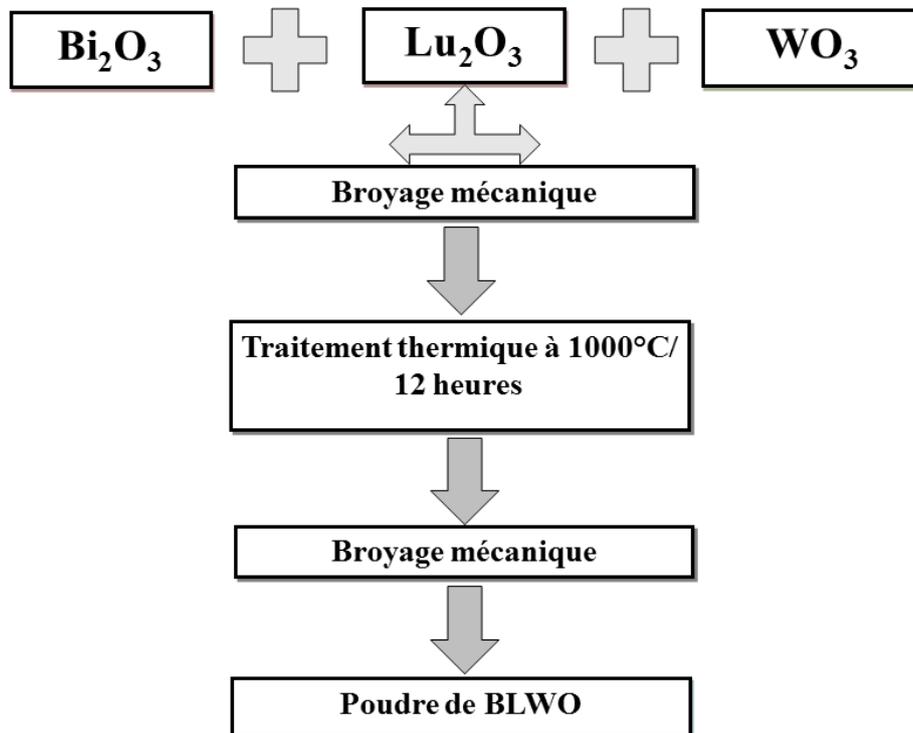


Figure III.2 : Organigramme de synthèse du $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ par solide-solide.

III.2 Caractérisation des poudres synthétisées Bi_2WO_6 - BiLuWO_6

III.2.1. Diffraction des rayons X

Afin d'identifier les phases cristallines synthétisées, nous avons caractérisé les différents échantillons par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ont été obtenus à température ambiante et dans un domaine angulaire de $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, avec un pas de $0,013^\circ$ et une vitesse de $0,002 \text{ s}^{-1}$.

III.2.1.1. Le Tungstate de bismuth Bi_2WO_6

La **figure III.3** représente le diffractogramme obtenu pour la phase Bi_2WO_6 (BWO). Tous les pics de diffraction ont été indexés dans la phase orthorhombique Russelite Bi_2WO_6 (JCPDS 79-2381). Les pics de Bragg sont très fins et caractéristiques d'une bonne cristallisation de la phase BWO.

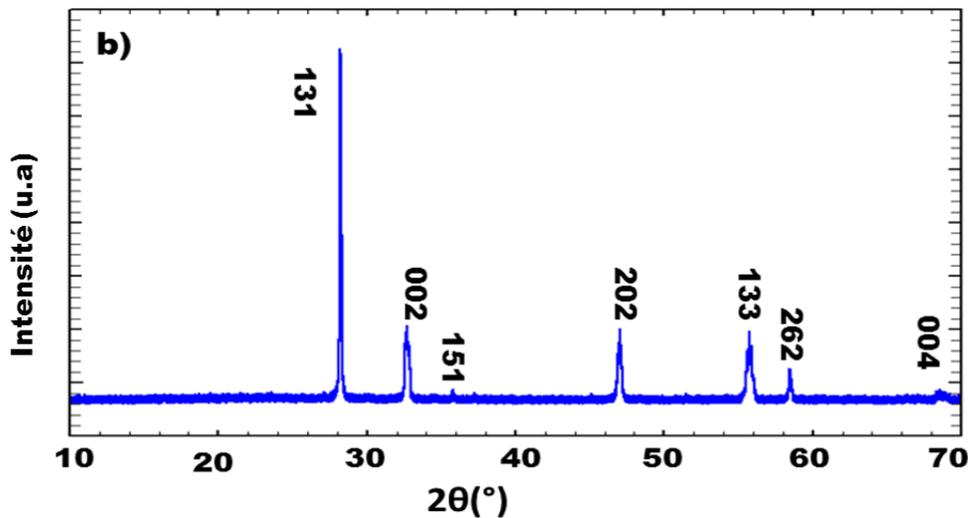


Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé BWO.

La structure cristalline connue du tungstate de bismuth BWO est composée de feuillets de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ alternés par des couches d'octaèdres $[\text{WO}_6]$ reliés entre eux par les sommets. Ce composé fait partie de la famille des oxydes de type Aurivillius dont la formule générale est $\text{Bi}_2\text{A}_{(n-1)}\text{B}_n\text{O}_{(3n+3)}$ (avec $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Na}, \text{K}$ et $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$) [1-2]. La figure III.4 illustre la structure de BWO.

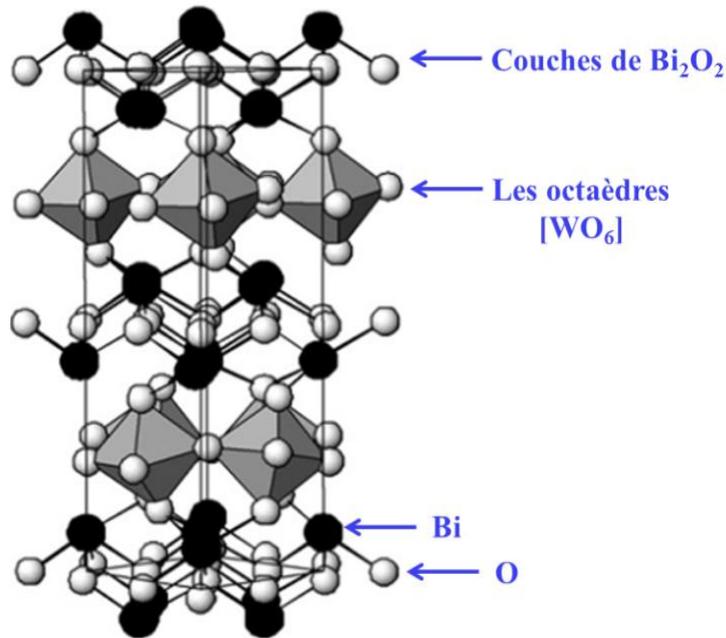


Figure III.4 : Structure Aurivillius de la phase BWO [2].

III.2.1.2. Affinement structural par la méthode Rietveld

L'affinement de Le Bail [3] a été effectué en utilisant le logiciel WinPlotr [4] pour optimiser les paramètres de maille et de profils. Ensuite, la méthode Rietveld [5-6] a été utilisée afin d'affiner différents paramètres structuraux. Le logiciel "FullProf Suite" [7-8] a été utilisé pour affiner plusieurs paramètres cristallographiques tels que : les paramètres de maille, les positions atomiques de Wyckoff, les taux d'occupations des atomes et les facteurs d'agitation thermique individuels B_{iso} et global B_{global} (Facteur de Debye-Waller).

Pour le tungstate de bismuth BWO, les résultats d'affinement ont été obtenus en utilisant les deux modèles de groupes d'espace $Pca2_1$ et $B2cb$ (pour la phase $T > T_c = 933K$). L'affinement structural utilisant le groupe d'espace $Pca2_1$ a permis un meilleur accord avec les données expérimentales que le modèle $B2cb$.

La figure III.5 illustre les profils observés et calculés obtenus avec le groupe spatial $Pca2_1$; la courbe de différence $I_{obs} - I_{calc}$ montre un bon accord entre profil expérimental et profil calculé.

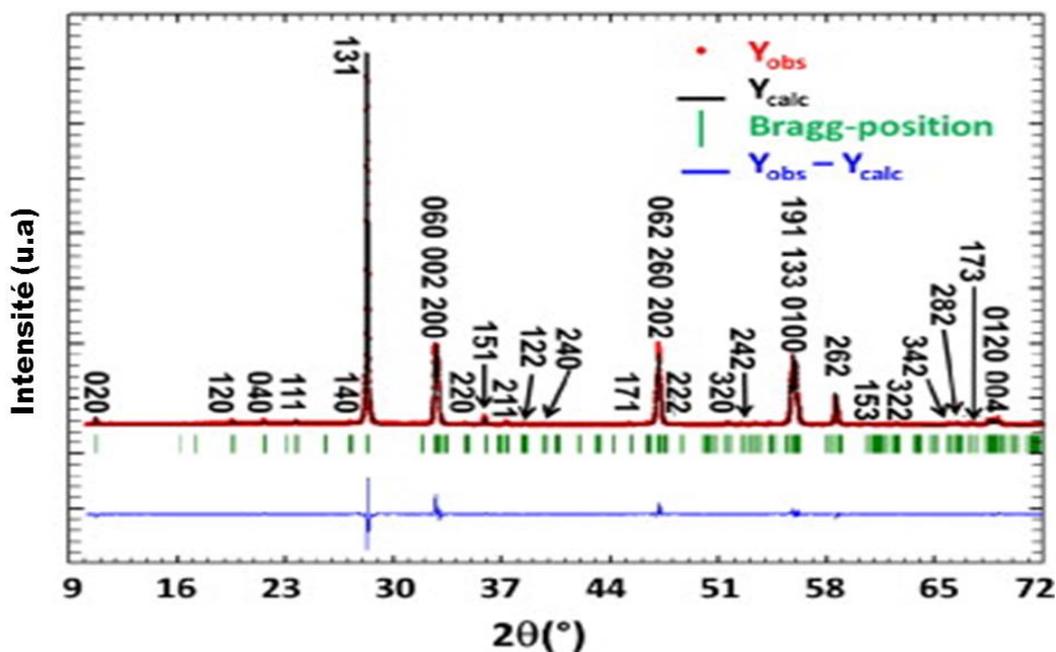


Figure III.5 : Diagramme de diffraction des rayons X correspondant à l’affinement Rietveld du composé BWO.

Le **tableau III.2** présente les paramètres structuraux et les données cristallographiques résultant de l’affinement Rietveld. Nous rassemblons dans ce tableau les paramètres et le volume de maille, les facteurs d’accord pour les deux modèles appliqués ($Pca2_1$ et $B2cb$). Les facteurs d’accord du $Pca2_1$ montrent une bonne corrélation avec les données expérimentales ce qui suggère que le tungstate de bismuth synthétisé adopte une structure orthorhombique avec un groupe d’espace $Pca2_1$. Le **tableau III.3** rassemble les positions atomiques de Wyckoff des atomes Bi, W et O. Durant l’affinement, nous avons affiné les positions des atomes lourds Bi et W, en fixant les positions des oxygènes. Ces positions d’atomes légers ne peuvent être affinées du fait des faibles contributions de l’oxygène aux facteurs de structure. C’est la raison pour laquelle ces coordonnées sont fixées lors des affinements. Les positions atomiques initiales sont données par Knight et al [2].

Tableau III.2 : Résultats d'affinement Rietveld de la phase BWO

Paramètre de maille (10^{-10} m): <i>a, b, c</i>	Groupe d'espace	Référence JCPDS 79-2381	
Volume (10^{-30} m ³)			
Incertitudes: ()			
<i>a</i> =5,4345 (2)	Orthorhombique <i>Pca2</i> ₁	<i>a</i> =5,4373	
<i>b</i> =16,4246 (4)		<i>b</i> =16,4302	
<i>c</i> =5,4563 (1)		<i>c</i> =5,4584	
<i>V</i> =487,02 (4)		<i>V</i> =487,63	
		<i>Pca2</i> ₁	<i>B2cb</i>
$R_p=100 \cdot \{ \sum y_i^{obs} - y_i^{calc} / \sum y_i^{obs} \}$		6,64%	18,43%
$R_{wp}=100 \cdot \{ [\sum w_i y_i^{obs} - y_i^{calc} ^2 / \sum w_i y_i^{obs} ^2]^{1/2} \}$		8,15%	22,24%
$R_{exp}=100 \cdot \{ [(N-P+C) / \sum w_i y_i^{obs} ^2]^{1/2} \}$		5,89%	14,16%
$R_B=100 \cdot \{ \sum I_k^{obs} - I_k^{calc} / \sum I_k^{obs} \}$		5,82%	12,17%
$R_F=100 \cdot \{ \sum F_k^{obs} - F_k^{calc} / \sum F_k^{obs} \}$		5,45%	12,20%
Avec <i>N</i> , <i>P</i> et <i>C</i> sont respectivement des nombres d'observations, de paramètres et de contraintes.			

Tableau III.3 : Les positions atomiques utilisées dans l'affinement Rietveld [2].

Atomes (Wyckoff)	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{iso} (Å ²) (*)
Bi (1)	0,519(2)	0,421(1)	0,980 (1)	0,36(2)
Bi (2)	0,479(1)	0,077(1)	0,973 (4)	0,62(3)
W	0,007(3)	0,249 (3)	0,000 (-)	0,16(1)
O (1)	0,057 (-)	0,140 (-)	0,076 (-)	0,85(-)
O (2)	0,259 (-)	0,999 (-)	0,263 (-)	0,69(-)
O (3)	0,240 (-)	0,500 (-)	0,255 (-)	0,40(-)
O (4)	0,705 (-)	0,232 (-)	0,250 (-)	0,79(-)
O (5)	0,213 (-)	0,263 (-)	0,330 (-)	0,96(-)
O (6)	0,561 (-)	0,359 (-)	0,561 (-)	0,69(-)

(*) Facteur thermique de Debye-Waller: $B=8\pi^2/3 \langle R^2 \rangle$ avec *R* associé aux amplitudes de vibration des atomes.

Le **tableau III.4** rassemble les distances issues de l'affinement Rietveld entre les atomes lourds et les oxygènes. Les distances W-O varient entre 1,796 et 2,153Å et les distances Bi-O sont situées dans l'intervalle de 2,172 à 3,366 Å.

Tableau III.4 : Distances entre les atomes lourds (Bi, W) et les oxygènes

	Bi(1)	Bi(2)	W
O1	–	2,441(1)	1,865(1)
O2	–	2,345(1)	–
O3	2,172(1)	–	–
O4	–	3,191(1)	1,809(1)/2,153(1)
O5	3,004(1)	3,348(1)	1,796(1)/2,138(1)
O6	3,366(1)		1,882(1)

III.2.1.3. Le système BLWO avec $0,1 \leq x \leq 1$

Les **figures III.6** et **III.7** présentent les diffractogrammes des diverses phases BLWO avec $0,1 \leq x \leq 1$. Remarquons que les profils de diffraction de tous les échantillons témoignent d'une bonne cristallisation. L'identification des phases obtenues se fait d'abord en comparant les données expérimentales aux données de référence du fichier JCPDS. L'analyse des diagrammes DRX montre la présence :

- d'un système biphasé dans l'intervalle de composition de $0,1 \leq x \leq 0,3$ présentant des **raies** caractéristiques à la fois de la phase orthorhombique Bi_2WO_6 et de la phase monoclinique BiLuWO_6 (**Figure III.6**) ;
- d'une solution solide monoclinique pure (pour des compositions $x \geq 0,4$), ces phases monocliniques adoptant une structure similaire à celle du tungstate de bismuth à haute température H-BWO [9] ;

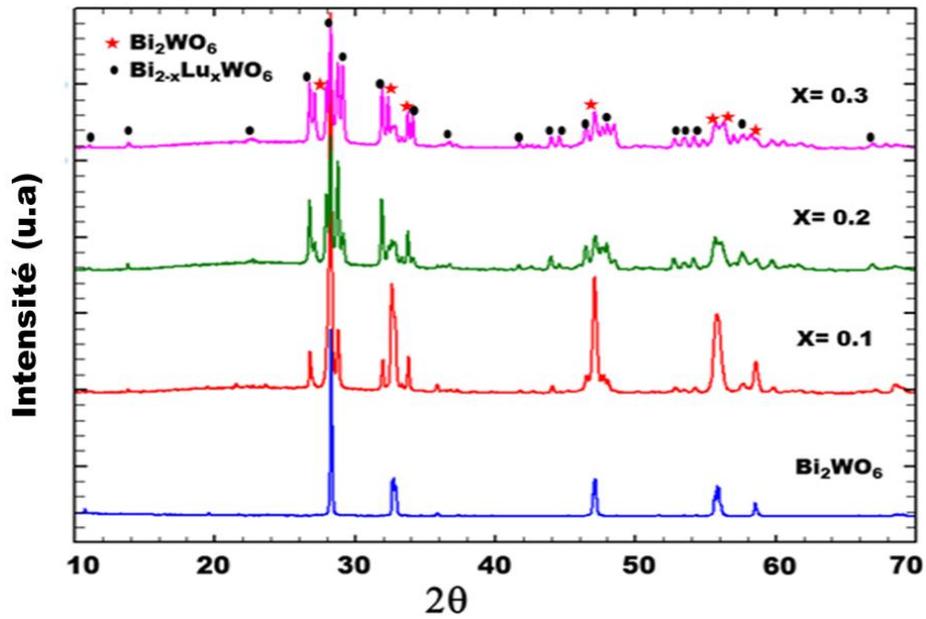


Figure III.6: Diffractogramme de diffraction des rayons X du système BLWO ($0 \leq x \leq 0,3$)

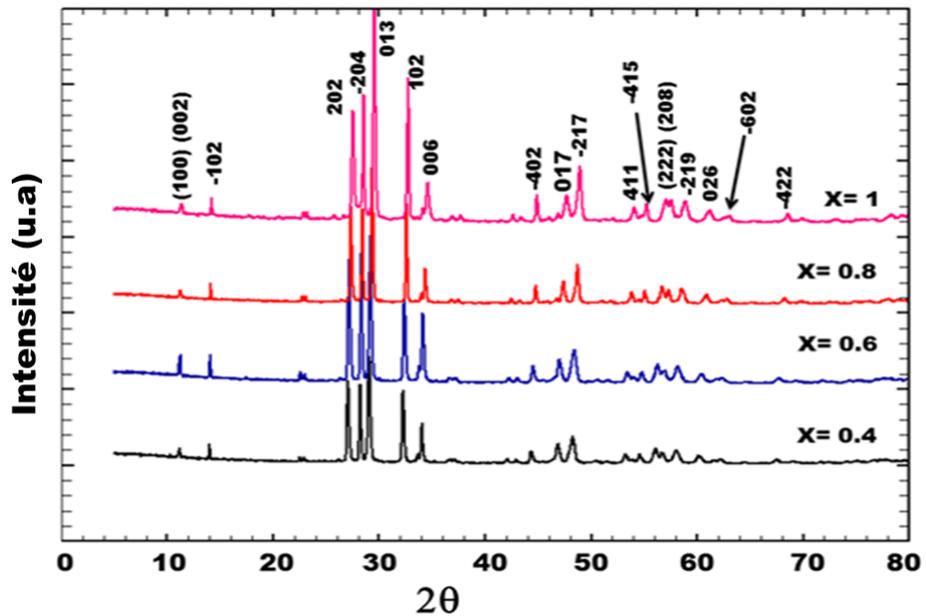


Figure III.7 : Diffractogramme de diffraction des rayons X du système BLWO ($0,4 \leq x \leq 1$)

Le changement de phase orthorhombique => monoclinique peut être expliqué par la différence des rayons ioniques et les configurations électroniques de Bi^{3+} et Lu^{3+} : dans le cas des cations Bi^{3+} (ayant une configuration électronique $6s^2 6p^0$), la paire libre $6s^2$ pourrait jouer un rôle dans l'organisation spatiale de la structure et la substitution progressive du bismuth devrait impliquer des distorsions spécifiques des octaèdres WO_6 à cause de l'alternance des courtes distances Lu-O et des grandes distances Bi-O. La figure III.8 montre un décalage des raies de diffraction vers les grands angles en fonction du taux de substitution x.

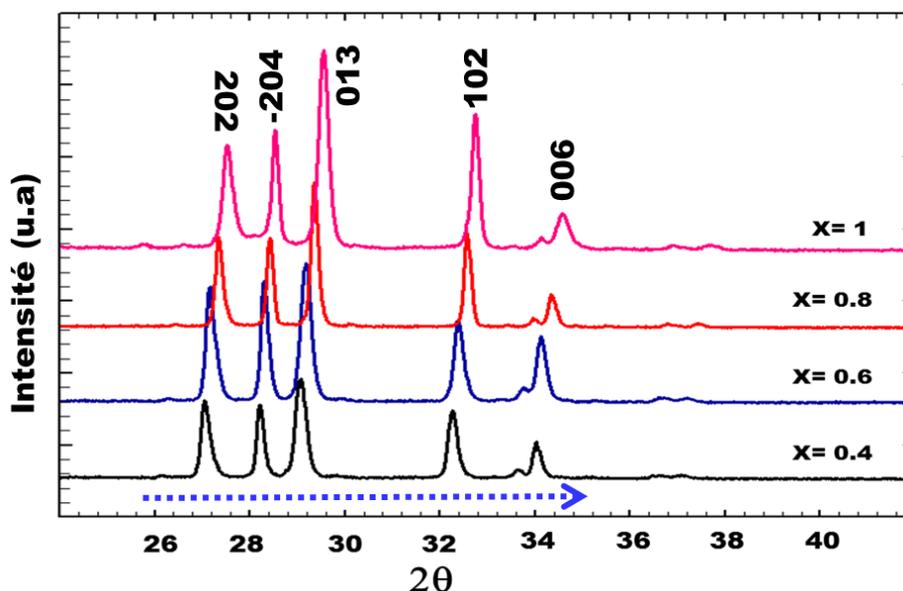


Figure III.8 : Décalage des raies de diffraction en fonction de x dans la zone de solution solide monoclinique $0,4 \leq x \leq 1$

Un décalage des raies de diffraction vers les grands angles lié à la diminution du paramètre de maille en fonction de x est observé. Cette évolution est directement liée à la substitution des ions de rayon ionique $r(\text{Bi}^{3+}) = 103 \text{ pm}$ par les ions de plus petit rayon ionique $r(\text{Lu}^{3+}) = 86 \text{ pm}$. Ceci confirme le fait que la substitution du bismuth par le lutécium conduit à la formation d'une solution solide isostructurale de celle du tungstate de bismuth à haute température.

i) Etudes structurales antérieures

Plusieurs modèles d'affinement ont été proposés pour ce type de structure monoclinique. Watanabe et al [10] ont analysé le système $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{WO}_6$. Ils ont observé, d'une part, la formation d'une solution solide orthorhombique ayant une structure de type L-BWO jusqu'à une composition de $x=0,2$ et, d'autre part, la formation d'une solution solide monoclinique de type H-BWO de groupe d'espace P2/c pour un intervalle de composition de $0,3 \leq x \leq 1$. Watanabe a également observé une série de structures de type Aurivillius à base de terres rares $\text{Bi}_{2-x}\text{TR}_x\text{WO}_6$ (TR= Terre Rare), structures constituées de couches de tétraèdres isolés WO_4 [10-11]. Récemment, Berdonosov et al [9] ont ré-analysé la structure de ces composés en utilisant la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons. Il ont montré que ces composés contiennent des couches de $[(\text{Bi/Ln})_2\text{O}_2]$ intercalées avec les couches $(\text{WO}_4)^{2-}$ caractérisées par le partage de l'arête et de l'angle avec des octaèdres WO_6 . Ce travail a constitué une nouvelle approche pour ce type de composés : ils ont proposé, en contradiction

avec les structures P2/c proposées par Watanabe et al, une structure monoclinique désordonnée avec un groupe d'espace A2/m pour les structure BiYWO₆, BiGdWO₆ et BiNdWO₆. Cette modification typique de Berdonosov réside dans la nouvelle maille monoclinique (a,b,c,β) avec b=b'/2 tel que b' est l'axe des ordonnées dans le modèle de Watanabe. Le modèle du désordre structural de Berdonosov a été adopté dans notre étude pour résoudre la structure de la solution solide monoclinique.

III.2.1.4. Affinement Rietveld des phases BLWO

Les paramètres structuraux de la solution solide monoclinique allant de $0,4 \leq x \leq 1$ ont été affinés en utilisant le logiciel FullProf [7-8] et en adoptant le modèle du désordre structural proposé par Berdonosov. Dans ce modèle, les atomes du lutécium sont supposés être répartis sur les deux sites du bismuth dans la structure monoclinique caractérisée par le groupe d'espace A2/m.

Nous avons affiné les coordonnées atomiques des atomes lourds (Bi/Lu) et W, y compris leurs facteurs de Debye –Waller individuels, en fixant les positions atomiques des oxygènes. Les facteurs d'occupations de tous les atomes ont été fixés en accord avec la composition globale x. Nous avons obtenu une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les facteurs R_p , R_{exp} , R_{wp} et R_B .

Le **tableau III.5** présente les paramètres de maille calculés pour les échantillons de la solution solide monoclinique. Le **Tableau III.6** rassemble les coordonnées atomiques utilisées dans l'affinement. Chaque site (Bi, Lu) est supposé être occupé par les atomes Bi et Lu dans des proportions correspondantes à la composition x.

Tableau III.5 : Paramètres de maille et les facteurs de debye –Waller des atomes lourds (Bi, Lu,W)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β(°)	B _{iso} (Bi/Lu)	B _{iso} (W)
Bi _{1,6} Lu _{0,4} WO ₆	8,1683(2)	3,7797(1)	16,1564(3)	102,184(1)	0,28(3)	0,33(4)
Bi _{1,4} Lu _{0,6} WO ₆	8,1403(2)	3,7619(3)	16,0923(3)	102,209(1)	0,57(4)	0,35(2)
Bi _{1,2} Lu _{0,8} WO ₆	8,1134(1)	3,7405(3)	16,0202(2)	102,382(1)	1,11(3)	0,32(3)
BiLuWO ₆ [34]	8,0830(1)	3,7238(1)	15,9493(2)	102,634(2)	0,72(3)	0,31(2)

Tableau III.6 : Les coordonnées atomiques (x, y, z, N) des atomes (Bi,Lu), W et O.

Compositions	Coordonnées atomiques (x, y, z) et les occupations N (u,a)				
	x	y	z	N(Bi) / N(Lu) N(W) or N(O)	
x=1	Bi/Lu(1)	0,9224(2)	0,000	0,000 (2)	0,125 / 0,125
	Bi/Lu(2)	0,3960(2)	0,000	0,3170(2)	0,125 / 0,125
	W(1)	0,2951(3)	0,4792(3)	0,4925(3)	0,250
Facteurs d'accord ^(a)	$R_p = 7\%$; $R_{exp} = 3\%$; $R_B = 4,99\%$; $R_F = 4,74\%$				
x=0,8	Bi/Lu(1)	0,9233(3)	0,000	0,3321(2)	0,150/0,100
	Bi/Lu(2)	0,3943(4)	0,000	0,3176(3)	0,100/0,150
	W(1)	0,2960(2)	0,4450(2)	0,4970(3)	0,250
Facteurs d'accord ^(a)	$R_p = 8,35\%$; $R_{exp} = 7,73\%$; $R_B = 6,20\%$; $R_F = 4,72\%$				
x=0,6	Bi/Lu(1)	0,9266(3)	0,000	0,3327(2)	0,175/0,075
	Bi/Lu(2)	0,3929(2)	0,000	0,3189(2)	0,075/0,175
	W(1)	0,3020(2)	0,4485(3)	0,4994(2)	0,250
Facteurs d'accord ^(a)	$R_p = 9,21\%$; $R_{exp} = 6,79\%$; $R_B = 7,43\%$; $R_F = 5,48\%$				
x=0,4	Bi/Lu(1)	0,9277(2)	0,000	0,3331(3)	0,200/0,050
	Bi/Lu(2)	0,3950(3)	0,000	0,3183(2)	0,05/0,200
	W(1)	0,2985(3)	0,4560(3)	0,4990(4)	0,250
Facteurs d'accord ^(a)	$R_p = 9\%$; $R_{exp} = 7,87\%$; $R_B = 5,46\%$; $R_F = 5,24\%$				
Atomes Oxygènes	O(1)	0,1188	0,000	0,2489	0,250
	O(2)	0,3640	0,500	0,2338	0,250
	O(3)	0,3224	0,000	0,5284	0,125
	O(4)	0,5068	0,438	0,5745	0,250
	O(5)	0,1709	0,414	0,5669	0,250
	O(6)	0,1664	0,609	0,3992	0,250
	O(3a)	0,2978	0,000	0,4628	0,125
^(a) Facteurs d'accord : $R_p = 100. \left\{ \frac{\sum y_i^{obs} - y_i^{calc} }{\sum y_i^{obs} } \right\}$ $R_{exp} = 100. \left\{ \left[\frac{(N-P+C)}{\sum w_i} y_i^{obs} ^2 \right]^{1/2} \right\}$ $R_B = 100. \left\{ \frac{\sum I_k^{obs} - I_k^{calc} }{\sum I_k^{obs} } \right\}$ $R_F = 100. \left\{ \frac{\sum F_k^{obs} - F_k^{calc} }{\sum F_k^{obs} } \right\}$ Avec <i>N</i> , <i>P</i> et <i>C</i> sont respectivement des nombres d'observations, de paramètres et de contraintes.					

La **Figure III.9** illustre la différence entre les profils de diffraction calculés et observés ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) pour les échantillons $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ ($x= 0,4 ; 0,6 ; 0,8$ et 1).

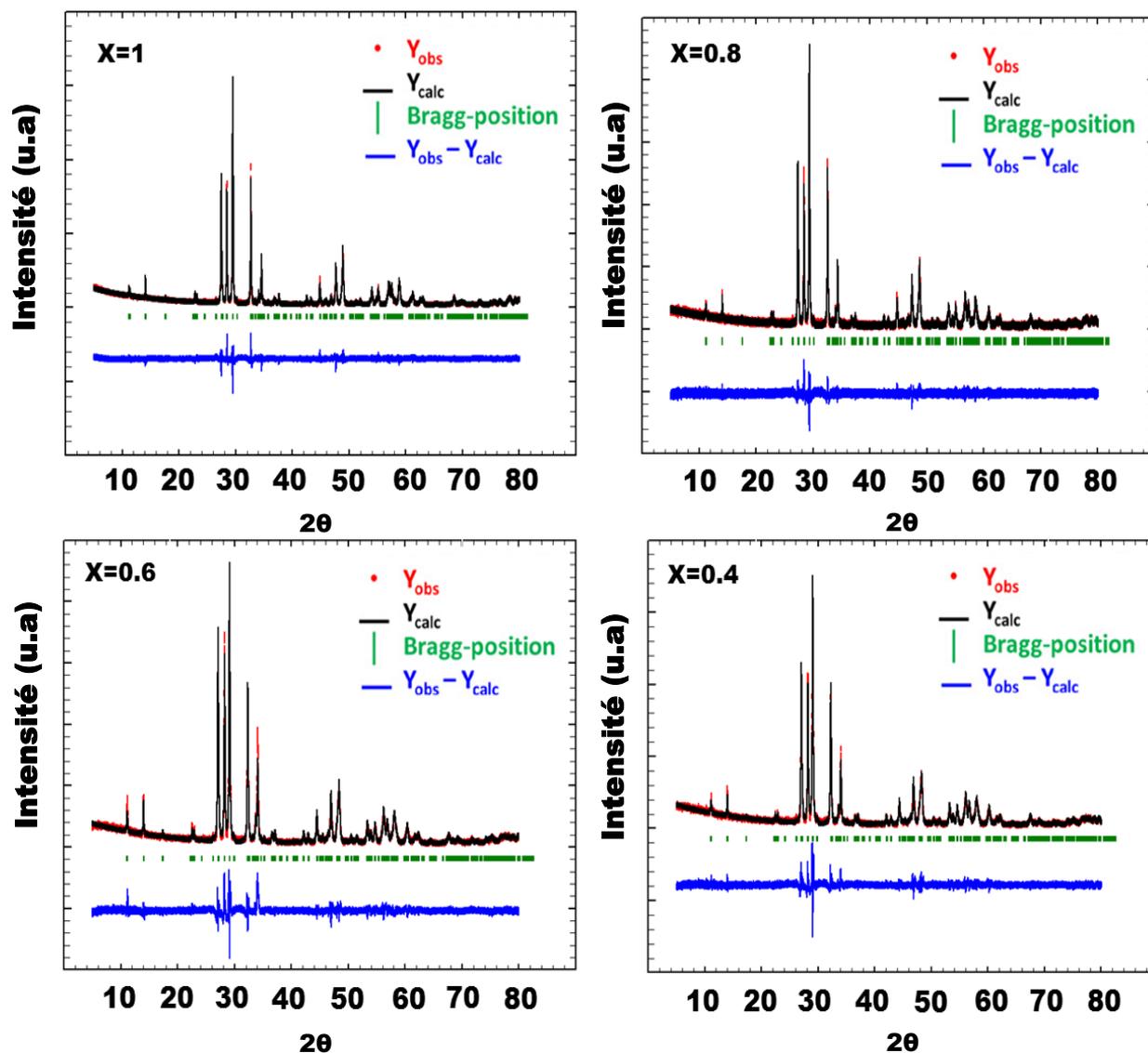


Figure III.9 : Affinement Rietveld du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ ($x= 0,4 ; 0,6 ; 0,8$ et 1) suivant le modèle du désordre A2/m.

La **figure III.10** illustre l'évolution et l'influence de la substitution du bismuth par le lutécium sur les paramètres de maille. Ces derniers varient linéairement avec la composition x selon les équations suivantes :

$$a(\text{\AA}) = -0,1414x + 8,2252 \quad (R^2=0,999),$$

$$b(\text{\AA}) = -0,0945x + 3,8177 \quad (R^2=0,997),$$

$$c(\text{\AA}) = -0,3467x + 16,297 \quad (R^2= 0,999).$$

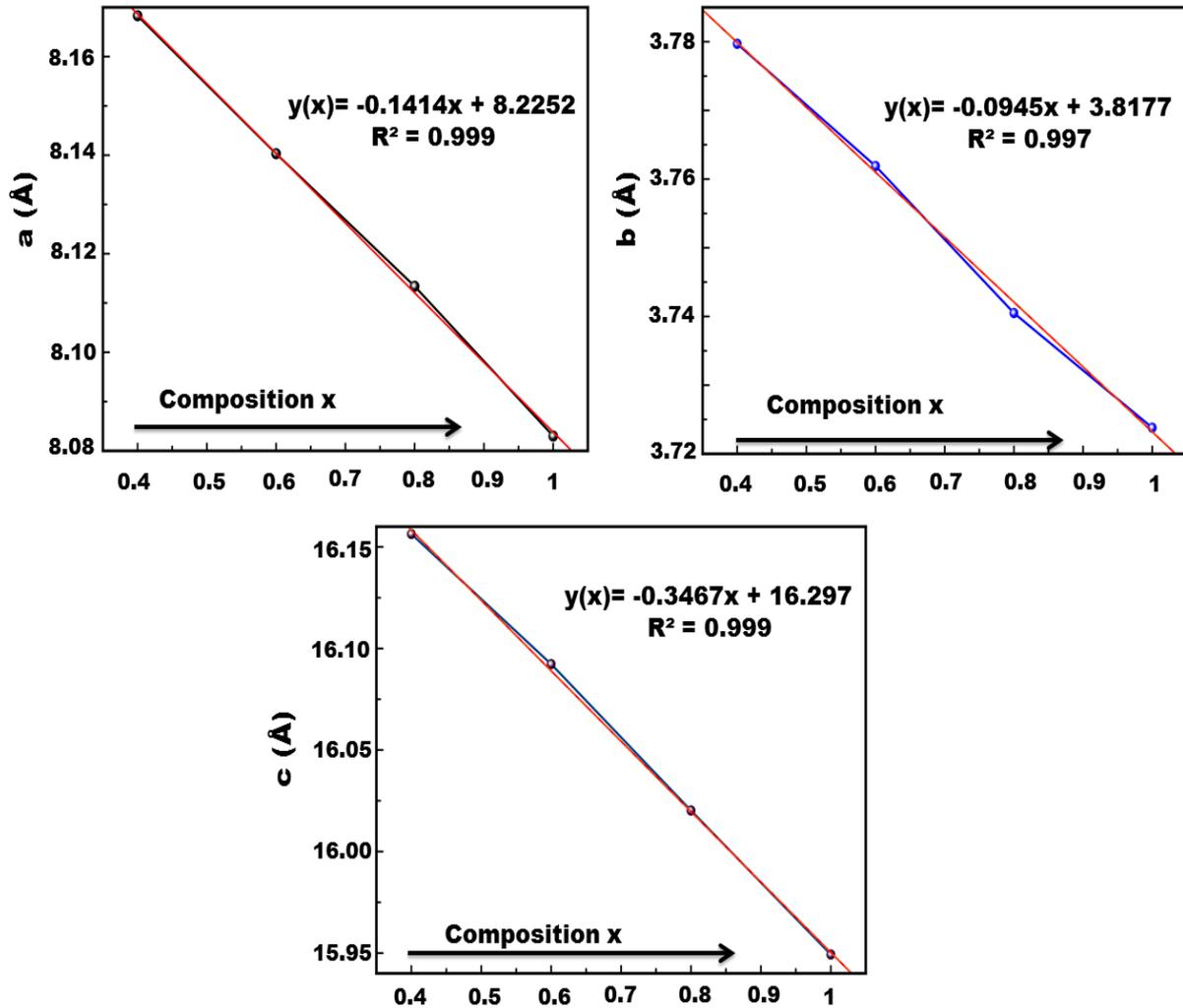


Figure III.10 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la composition x .

Le facteur de Debye-Waller B_{iso} du site (Bi,Lu) augmente avec la composition x ; une valeur maximale apparente a été observée à $x=0,8$ (**Figure III.11**). L'augmentation de B peut être attribuée à l'augmentation des distorsions locales impliquées par le désordre dans le site Bi/Lu. Ce désordre, en cohérence avec les auteurs [9-11], peut être illustré par l'alternance des différentes liaisons chimiques Bi-O et Lu-O. Les écarts types d'évolution de B_{iso} sont de l'ordre de 10 à 15 %.

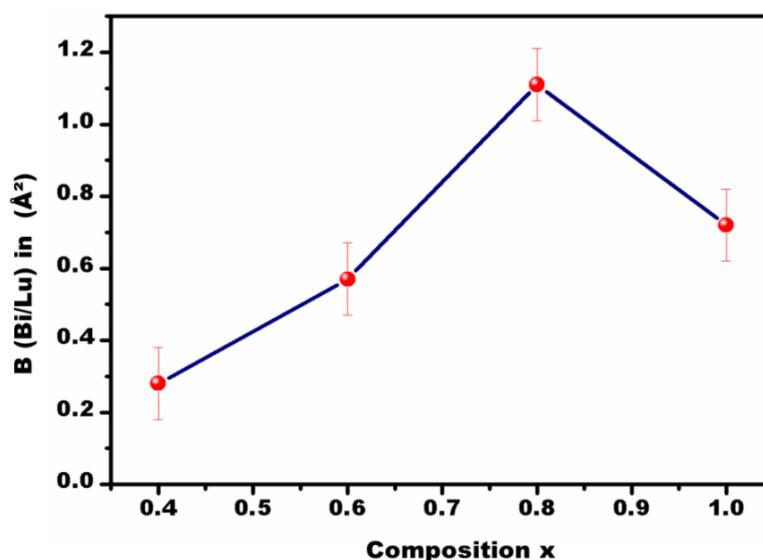


Figure III.11: Evolution du facteur Debye-Waller B du site (Bi,Lu) en fonction de x.

La structure monoclinique des composés $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ peut être considérée comme étant proche d'une structure de type wolframite. La **figure III.12** montre l'alternance des couches $(\text{Bi,Lu})_2\text{O}_2$ et le partage de l'arête avec les octaèdres WO_6 . Les données cristallographiques obtenues à partir de l'affinement Rietveld ont montré que les complexes octaédriques WO_6 ont des formes irrégulières avec courtes, moyennes et longues liaisons des atomes W-O allant de 1,65 à 2,13Å.

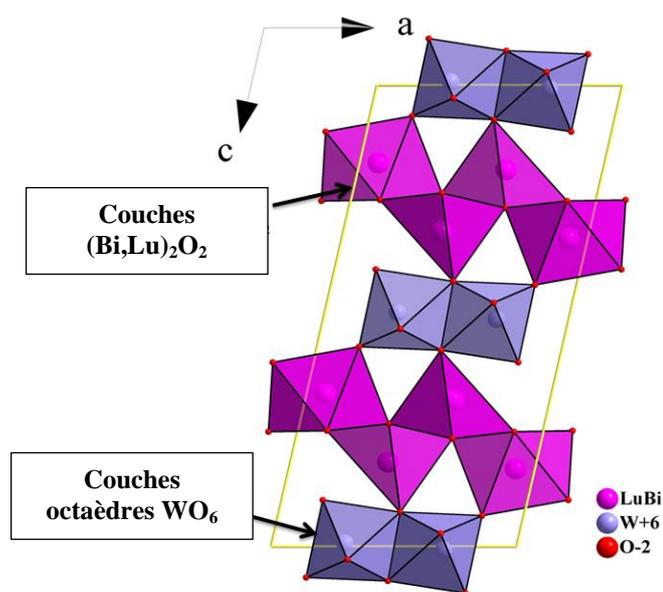


Figure III.12: Structures monocliniques de $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ dans le plan (010).

III.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Afin de faire une étude morphologique comparative entre les différents matériaux élaborés, une étude microstructurale a été effectuée par la microscopie électronique à balayage qui nous apporte des informations sur la morphologie (forme des grains et des agglomérats), la taille et la texture des poudres synthétisées. Le MEB est couplé à une analyse X (EDX) qui permet de vérifier la composition chimique des échantillons.

La **Figure III.13** illustre les différentes micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ ($0 \leq x \leq 1$):

- L'échantillon de tungstate de bismuth BWO ($x=0$) est constitué d'agglomérats de petits grains de formes irrégulières, de tailles de l'ordre de 0,2 à 0,5 μm .
- Dans la gamme de composition $0,1 \leq x \leq 0,3$, les échantillons présentent deux types morphologiques : des petits grains similaires à ceux observés dans l'échantillon pur BWO attribuables à la phase orthorhombique et de gros grains attribuables à la phase monoclinique. Ces deux aspects morphologiques sont cohérents avec les analyses de diffraction des rayons X qui ont montré la présence de ces deux phases dans ce domaine.
- Dans la zone de la solution solide $0,4 \leq x \leq 1$, nous observons une morphologie assez uniforme, constituée de gros grains de formes arrondies et de tailles régulières, de 1 à 2 μm , morphologie attribuable à la seule phase monoclinique.

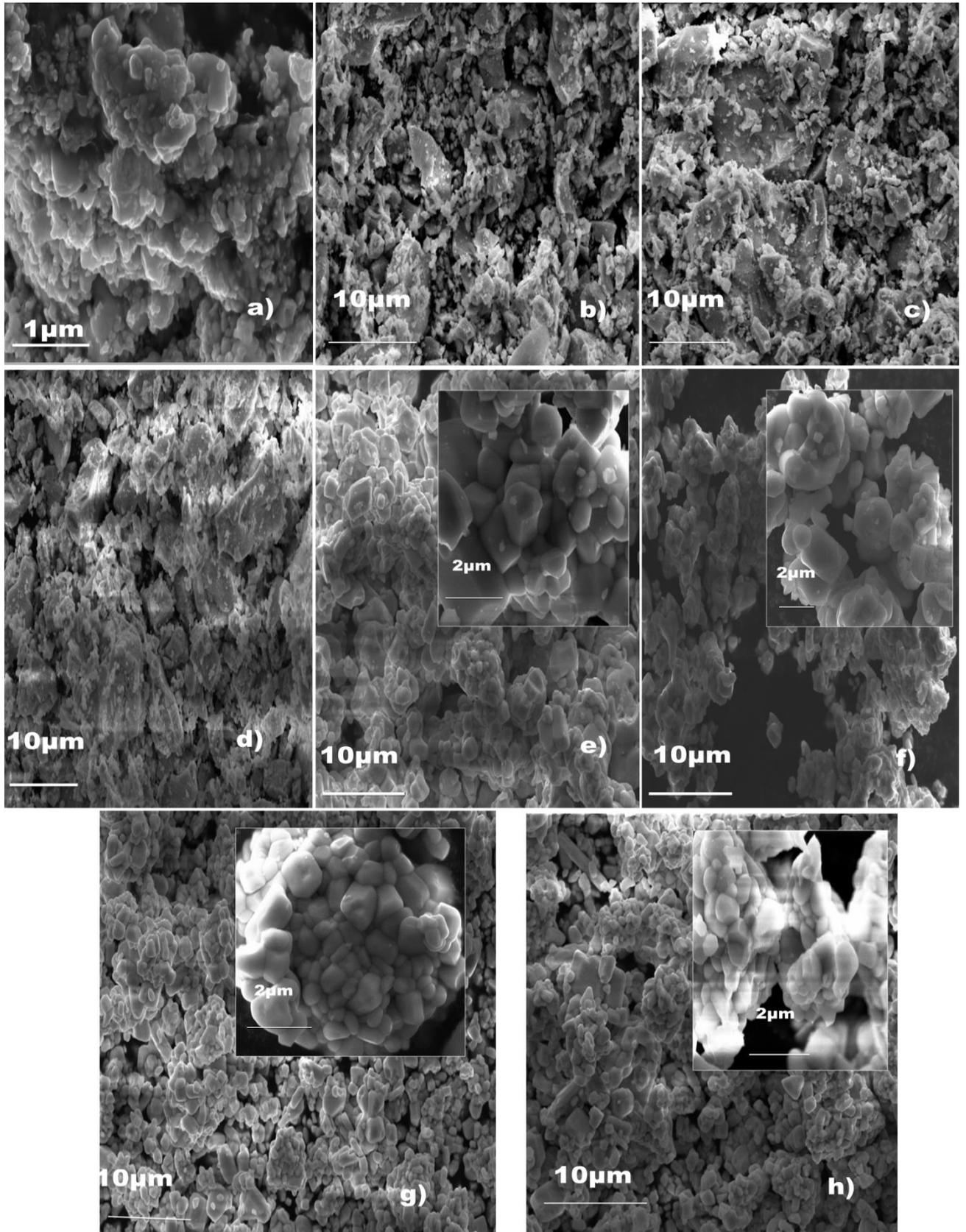


Figure III.13: micrographes MEB des échantillons BLWO préparés : Echantillons biphasés : a) $x=0$; b) $x=0,1$; c) $x=0,2$; Solution solide (forme arrondie) d) $x=0,3$; e) $x=0,4$; f) $x=0,6$; g) $x=0,8$; h) $x=1$

L'analyse chimique élémentaire par EDX est une méthode permettant de déterminer les éléments constituant l'ensemble des phases ainsi que leurs pourcentages respectifs. La **figure III.14** présente quelques spectres EDX obtenus pour certaines compositions. Le **tableau III.7** présente les analyses obtenues pour les échantillons élaborés ; les atomes d'oxygènes ont été exclus lors de l'analyse EDX. Les résultats sont en cohérence avec la composition chimique nominale en atomes lourds dans les composés $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$.

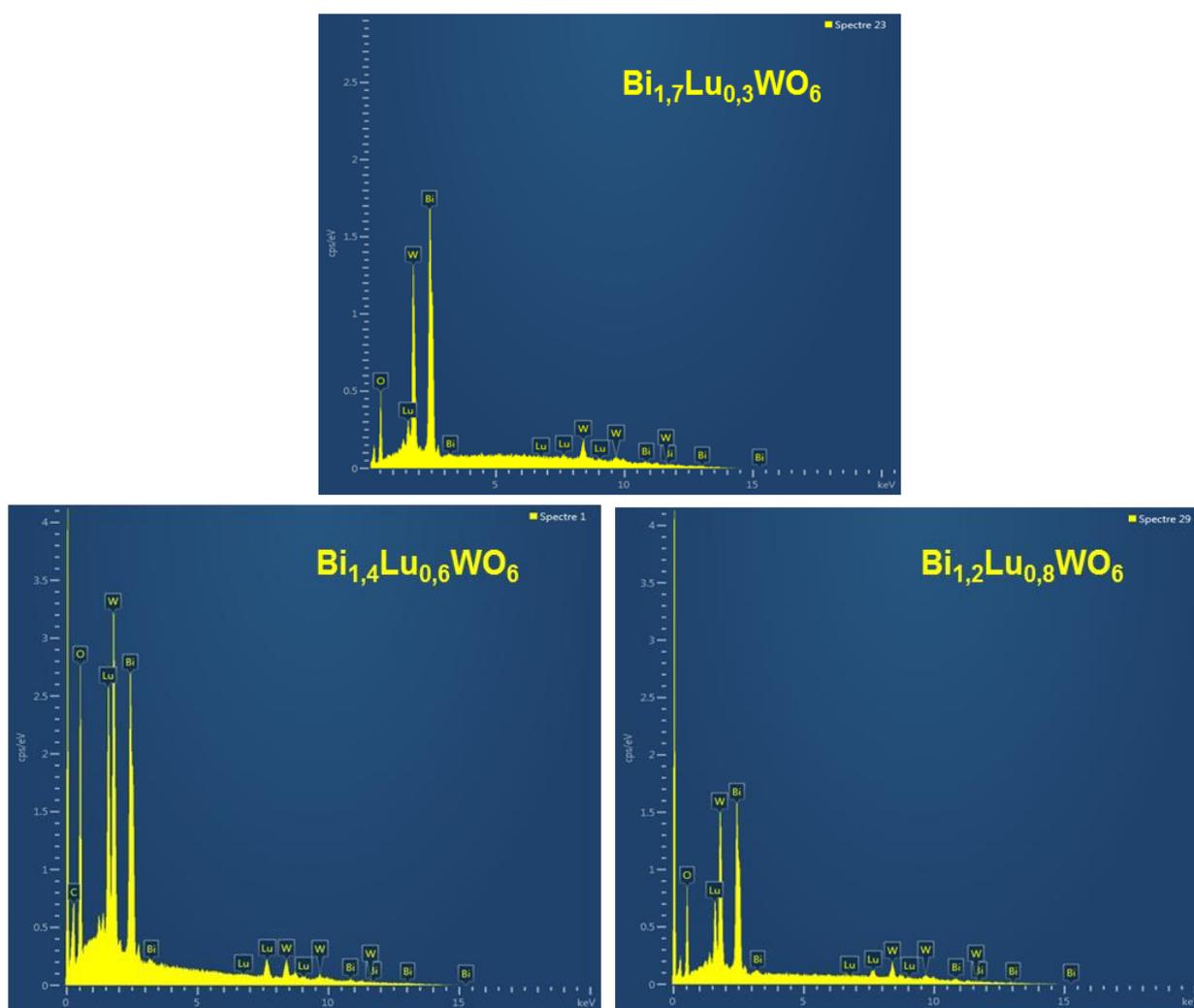


Figure III.14 : Spectres EDX des phases pour $x=0,6$; $0,8$ et $0,3$.

Tableau III.7 : Compositions nominales et expérimentales obtenues par EDX.

Composé	Composition nominale (at.%)	Analyse EDS (at.%) (*)
x=0,1	Bi (63,33), Lu (3,33), W (33,33)	Bi (64), Lu (3), W(33)
x=0,2	Bi (60,00), Lu (6,66), W (33,33)	Bi (59), Lu (8), W(33)
x=0,3	Bi (56,66), Lu (10,00), W (33,33)	Bi (57), Lu (10), W(33)
x=0,4	Bi (53,33), Lu (13,33), W (33,33)	Bi (53), Lu (14), W(33)
x=0,6	Bi (46,66), Lu (20,00), W (33,33)	Bi (46), Lu (20), W(34)
x=0,8	Bi (40,00), Lu (29,33), W (33,33)	Bi (40), Lu (27), W(33)
x=1	Bi (33,33), Lu (33,33), W (33,33)	Bi (33), Lu (33), W(34)

(*) Les écarts statistiques (en%) sur Bi, Lu et W sont d'environ : Bi (2 à 4%) / Lu (4-15%) / W (4%).

III.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans cette partie nous allons étudier la structure à l'échelle locale des deux composés Bi_2WO_6 et BiLuWO_6 , respectivement de structure orthorhombique et monoclinique. Ces composés ont été étudiés par la diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS) et la microdiffraction. Les taches de diffraction expérimentales sont ensuite comparées à des taches simulées par le biais du logiciel JEMS [12] en utilisant les données cristallographiques de diffraction des rayons X.

III.2.3.1 Le tungstate de bismuth Bi_2WO_6

L'objectif principal de la diffraction électronique est de confirmer le groupe d'espace utilisé dans l'affinement Rietveld, à l'échelle locale.

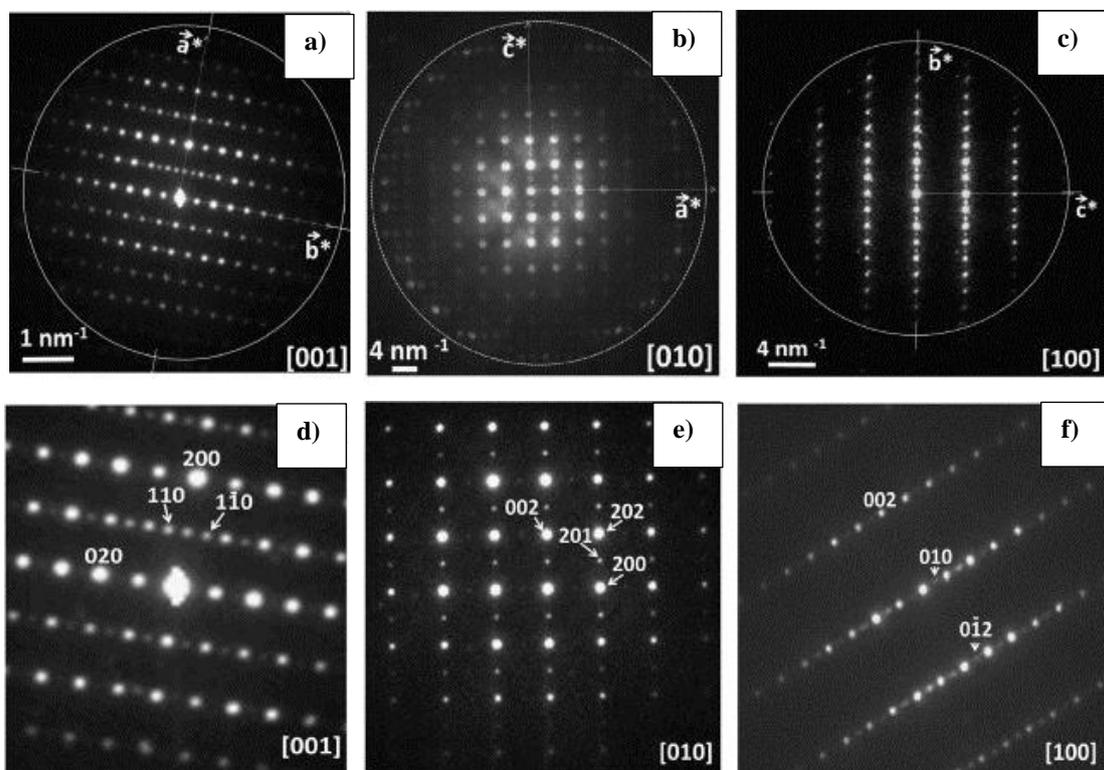
Les diagrammes de diffraction électroniques correspondant aux axes de haute symétrie (**figure III.15**) montrent la présence de deux miroirs orthogonaux liés au système cristallin orthorhombique. Nous rappelons que l'axe b est perpendiculaire aux couches de la structure BWO. Étant donné que les paramètres a et c (situés dans le plan des couches et $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ et $(\text{WO}_4)^{2-}$) ont des valeurs similaires, il n'a pas été possible de distinguer nettement les deux axes de zone [100] et [001]. Il a donc été nécessaire d'analyser les axes de zone (1k0) pour identifier les axes effectifs ((**Figure III.15d**)). La grande valeur du paramètre de maille b nous a permis d'observer différentes zones de Laue. Les rangées de réflexions de la zone de Laue du premier ordre (FOLZ), indexées (h10) et (011), sont situés dans le prolongement de la zone de Laue d'ordre zéro (ZOLZ), indexée (h00) et (00l): ceci confirme que le réseau de

Bravais est bien primitif (**figure III.15b**) et valide à l'échelle locale le choix du groupe spatial issu des analyses par diffraction de rayons X. En outre, on observe clairement le long du vecteur réciproque a^* des réflexions supplémentaires correspondant à une translation de $a^*/2$: cela montre clairement la présence d'un plan de glissement de type a. L'indexation de chaque spectre nous a permis de déterminer les paramètres de maille ($a = 5,4 \text{ \AA}$; $b = 16,4 \text{ \AA}$ et $c = 5,4 \text{ \AA}$) qui sont en bon accord avec nos résultats de DRX.

Des séries de mesures (séries "tiltées") ont été effectuées en imprimant aux cristallites étudiées un mouvement de bascule par rapport à une direction donnée. La série tiltée [uv0] (**Figure III.15 d, e, f**) montre la présence d'un axe hélicoïdal 2_1 . Trois groupes d'espace peuvent alors être attribués à ces éléments de symétrie (P, 2_1 et a) :

- ❖ Le groupe d'espace $Pca2_1$
- ❖ Le groupe d'espace $Pmn2_1$
- ❖ Le groupe d'espace $Pna2_1$

Toutefois, dans les spectres d'axes de zone [010] et [100], nous observons des extinctions suivant les seules directions a^* ou c^* , ce qui permet d'exclure la présence de tout plan de glissement type n. Ainsi, le seul groupe d'espace compatible avec les données à l'échelle locale est $Pca2_1$.



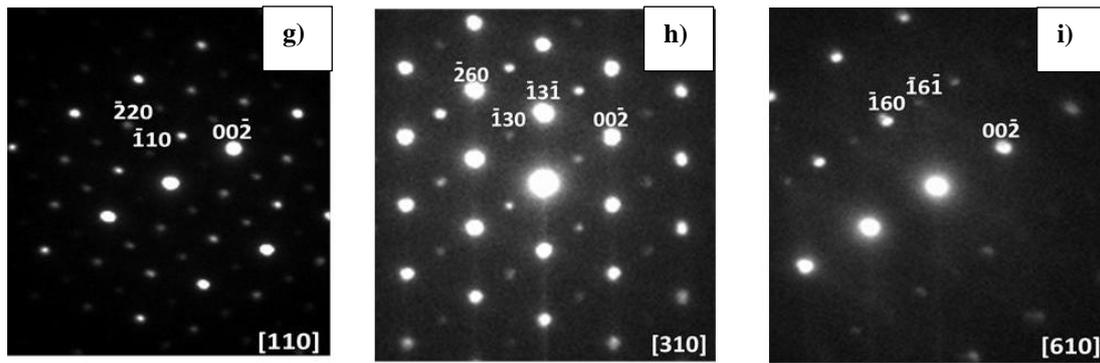


Figure III.15 : Diffraction électronique des axes de haute symétrie [100], [010], [001] et la série tiltée [uv0]

III.2.3.2 Le tungstate BiLuWO₆

Les données de la diffraction électronique ont été étudiées à deux niveaux : les données correspondant à la maille moyenne (taches de diffraction intenses) et les données correspondant à une surstructure (taches de diffraction supplémentaires de faibles intensités).

i) Analyse de la maille

L'étude a été réalisée en se basant sur les résultats DRX et de l'affinement Rietveld (paramètres de maille et position atomiques). Des séries "tiltées" de diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS) ont été réalisées à partir de la direction [001] vers les directions [100] et [010]. En outre, des clichés de diffraction ont été obtenus pour les axes [0vw] et [u0w].

A partir du cliché de diffraction correspondant à l'axe de zone [001] de la **Figure III.16**, les conditions de réflexions déduites des taches de haute intensité sont les suivantes: $0k0$ et $hk0$ (avec $k=2n$). La différence entre les réflexions de la zone de Laue d'ordre zéro (ZOLZ) et celles de la zone de Laue du premier ordre (FOLZ) suivant le vecteur réciproque a^* (voir flèches \uparrow et \downarrow) signifie que le réseau de Bravais est face centrée de type A [13].

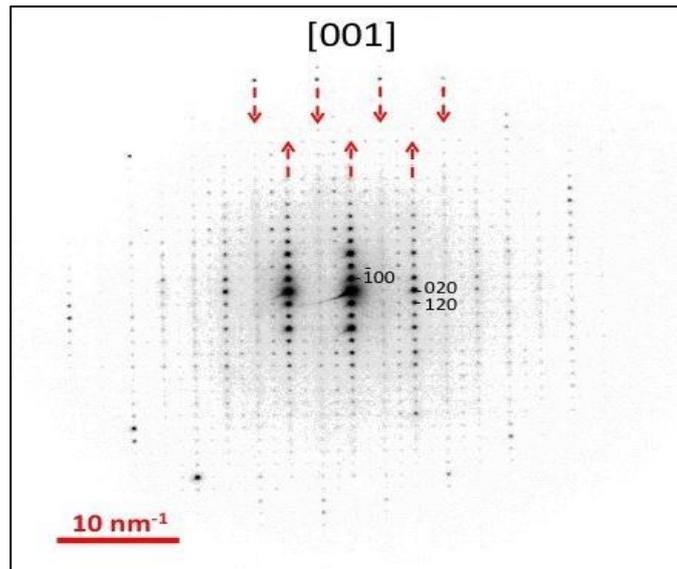


Figure III.16 : Cliché de diffraction électronique suivant l'axe de zone [001] : réflexions appartenant au ZOLZ (flèche ↑) et réflexions appartenant au FOLZ (flèche ↓)

Dans la **figure III.17**, correspondant à un cliché suivant la direction [u0w], nous obtenons les conditions de réflexions : $0k0$ ($k=2n$), $h0l$ ($l=2n$) et hkl ($k+l=2n$). Dans la **figure III.18**, correspondant à un cliché suivant la direction [0vw], nous obtenons les conditions de réflexions: $0kl$ ($k + l = 2n$) et hkl ($k + l = 2n$).

En outre, les angles entre les réflexions ($h00$) et ($0kl$) ne sont pas orthogonaux signifiant que le système est monoclinique : les angles déterminés respectivement à partir de la réflexion (-100) avec ($0-1-1$) et ($02-4$) (**Figure III.18b** et **Figure III.18c**), sont en bon accord avec le paramètre $\beta = 102^\circ$ de la maille monoclinique.

Les distances réticulaires d'indices de Miller (020) et (100) ont été évaluées à $1,88 \pm 0,04 \text{ \AA}$ et $8,01 \pm 0,08 \text{ \AA}$ respectivement ; cela donne deux paramètres de maille $b = 3,76 \pm 0,08 \text{ \AA}$ et $a = 8,01 \pm 0,08 \text{ \AA}$. Ces résultats sont cohérents avec les données de l'affinement Rietveld.

Toutes ces observations ont clairement confirmées le groupe d'espace $A2/m$ et les valeurs des paramètres de maille (a et b).

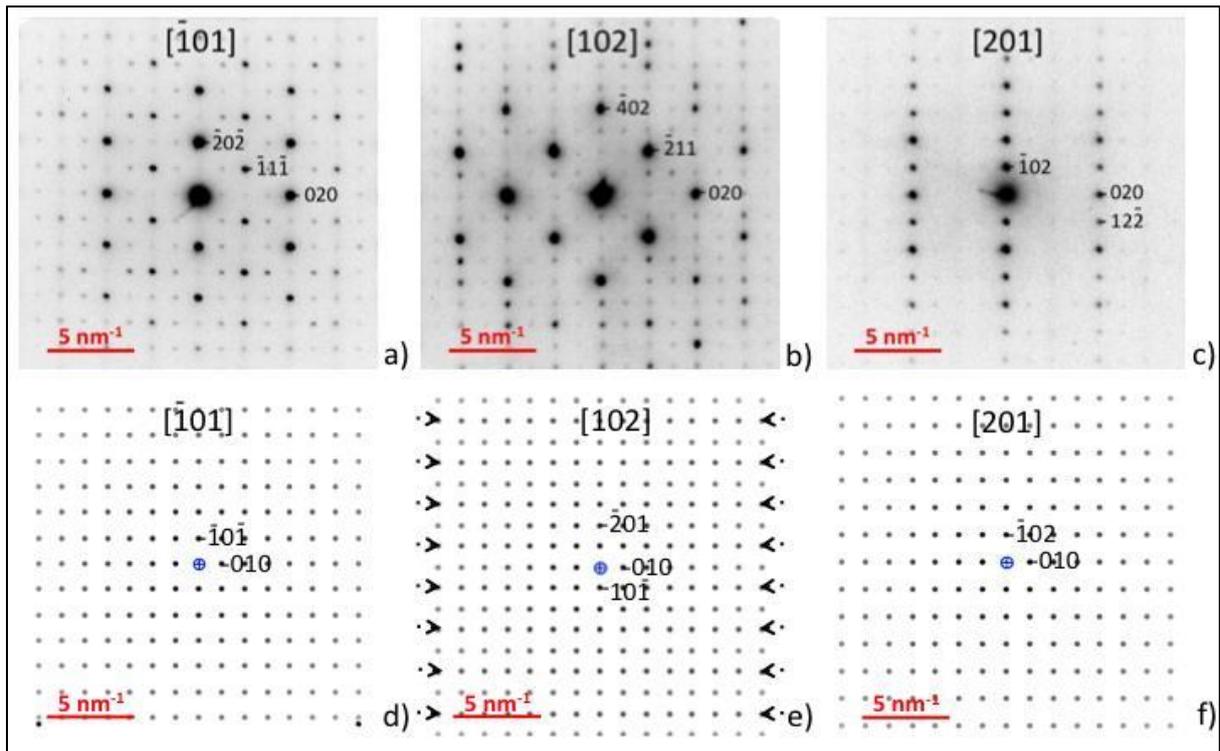


Figure III.17 : (a → c) Cliché de diffraction électronique expérimental suivant l'axe de zone $[u0w]$, (d → f) Clichés simulés par JEMS montrant les conditions de réflexions.

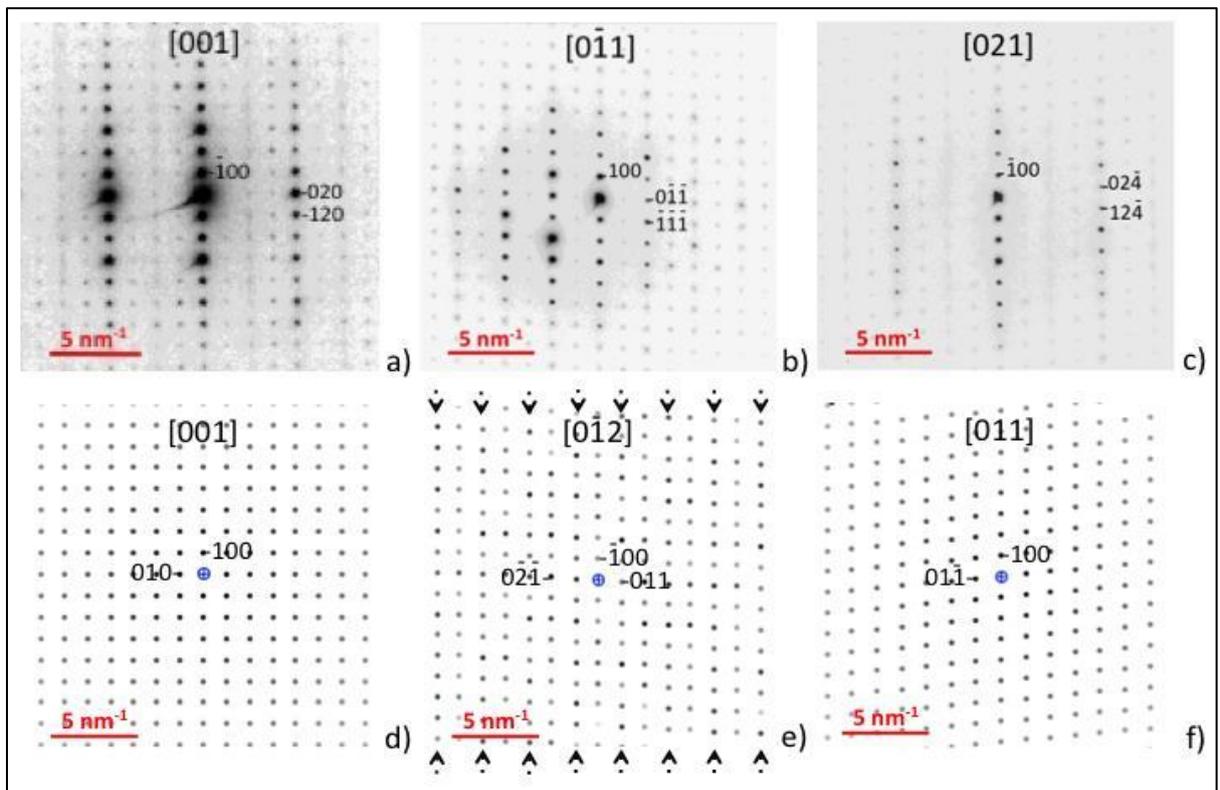


Figure III.18 : (a->c) Clichés de diffraction électronique suivant l'axe de zone $[0vw]$, (d->f) Clichés simulés par JEMS

ii) Analyse de surstructure

L'observation approfondie des images de diffraction électronique en aire sélectionnée a révélé la présence systématique de taches de faibles intensités dans tous les clichés étudiés. Dans la **figure III.16**, des traces de diffusion supplémentaires ont été détectées entre la tache centrale (000) et la tache (020) : des spots (010) et $(0 \frac{1}{2} 0)$ sont clairement observés. Dans la **figure III.17**, une surstructure de $b_{\text{sur}} = 2*b$ devrait être déduite à cause des lignes (spots) supplémentaires de faible intensité. Ce résultat pourrait donner un nouveau vecteur de translation de $b_{\text{sur}} = 7,52 \text{ \AA}$. En effet, cette contradiction avec les résultats de l'affinement Rietveld pourrait être ainsi expliquée comme suit :

- ❖ Par observations MET à l'échelle locale, l'ordre partiel des atomes de Bi/Lu, est associé à un ordre local des octaèdres WO_6 .
- ❖ Par affinement Rietveld, on obtient des informations à longue distances liées à la juxtaposition des zones localement ordonnées avec des configurations différentes ce qui impliquerait un désordre significatif apparent.

La présence de réflexion $(-1 \ 0 \ 2)$ dans les clichés de l'axe de zone $[201]$, observée à un vecteur de translation réciproque $r^*_{(-102)} = 0,16 \text{ \AA}^{-1}$ de la tache centrale, est en accord avec les paramètres a et c trouvés par la diffraction de rayons X. Aucun spot supplémentaire n'est observé dans les clichés de diffraction $(h0l)$ signifiant que le paramètre c n'est pas doublé.

Les clichés simulés : $[u0w]$ (**Figure III.17** .d,e,f), $[001]$ (**figure III.18.d**) et $[0vw]$ (**figure III.18.e,f**) sont complètement compatibles avec la maille monoclinique primitive de groupe d'espace $P2$ ou $P2/c$. En comparaison avec le paramètre de maille initial b de la maille de groupe d'espace $A2/m$, le nouveau paramètre de maille b_{sur} est doublé ($b_{\text{sur}} = 2b$). Par conséquent, les axes de zones initiales $[0 \ -1 \ 1]$ et $[0 \ 2 \ 1]$ deviennent respectivement $[0 \ -1 \ 1]_{\text{sur}}$ et $[0 \ 2 \ 1]_{\text{sur}}$. Par contre, la présence des taches faibles $(-10-1)$ et (-201) dans la **figure III.18 (d,e)** implique l'absence d'un miroir c (miroir de glissement suivant c et parallèle au plan (a,c)) ce qui permet d'exclure le groupe d'espace $P2/c$.

Conclusion

Les clichés expérimentaux (**Figure III.17a,b,c**) montrent que la surstructure observée serait compatible avec une maille monoclinique primitive avec $b'(\text{surstructure})=2b(\text{structure})=7,44 \text{ \AA}$ où b' serait le paramètre proposé par Watanabe et al. . Les flèches illustrées dans les **figures III.17** et **III.18e** montrent les rangées FOLZ additionnelles

correspondantes à des vecteurs réciproques proches de la sphère d'Ewald et donnant de faibles intensités.

En prenant en considération les très faibles intensités observées pour les taches (h0l) (**Figure III.17d,e**), nous pouvons conclure que deux groupes d'espace P2 ou P2/m seraient représentatifs de la structure à moyenne ou courte distance. Le groupe d'espace P2/c proposé par Watanabe et al. [10-11] pourrait donc être validé dans le cas de BiLuWO₆. Il indiquerait alors l'existence d'ordre partiel observable à moyenne distance (quelques nm), mais pourrait dépendre fortement des traitements thermiques appliqués à l'échantillon. Cette conclusion ne peut toutefois pas s'appliquer aux autres échantillons de la solution solide monoclinique qui est désordonnée à courte, moyenne et longue distance.

III.2.4. Spectroscopie RAMAN

Les spectres Raman [14-16] sont enregistrés en utilisant un laser de longueur d'onde 514,5 nm comme excitatrice et en analysant les émissions dans un domaine de fréquence allant de 50 à 1100 cm⁻¹. La puissance au niveau l'échantillon est de 30 mW et le temps d'acquisition est de 30 s.

III.2.4.1 Étude du tungstate de bismuth Bi₂WO₆ par spectroscopie RAMAN

L'analyse théorique du tungstate de bismuth BWO, prédit 105 modes de vibrations répartis dans la représentation irréductible suivante :

$$\Gamma = 26A_1 + 27A_2 + 26B_1 + 26B_2$$

On note la présence de six modes Raman actifs ($2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g$) et neuf modes infrarouges actifs ($4A_{2u} + 5E_u$). Ces modes peuvent être regroupés en mode symétrique (A_{1g}), asymétriques (A_{2u}), vibrations d'élongation des octaèdres WO₆ ($A_{2u}+E_u$), vibrations de flexion des octaèdres WO₆ ($E_g+2E_u+A_{2u}+B_{2u}$), vibrations d'élongation et flexion des couches (Bi₂O₂)²⁺ ($B_{1g}+E_g+A_{2u}+E_u$), mouvements de translation des ions Bi³⁺ ($A_{1g}+E_g$) et vibrations impliquant les mouvements des ions Bi³⁺ et W⁶⁺ ($A_{2u}+E_u$) [17-20].

La **figure III.19** montre les bandes Raman de la phase orthorhombique BWO :

- ❖ Les bandes 793 et 827 sont associées respectivement à l'élongation symétrique (A_{1g}) et asymétriques (A_{2u}) des groupes WO₆. Ces bandes impliquent des mouvements apicaux des oxygènes.

- ❖ Les bandes faibles dans le domaine spectral 700-740 sont attribuées à l'élongation asymétrique (E_u) des octaèdres WO_6 qui implique des mouvements équatoriaux des atomes d'oxygènes.
- ❖ Les bandes dans le domaine spectral 180-600 sont à l'origine des modes flexion des octaèdres WO_6 couplés à des vibrations flexion des polyèdres bismuth-oxygène.
- ❖ La bande à 150 (mode E_u) est attribuée aux modes de translation des ions de bismuth.

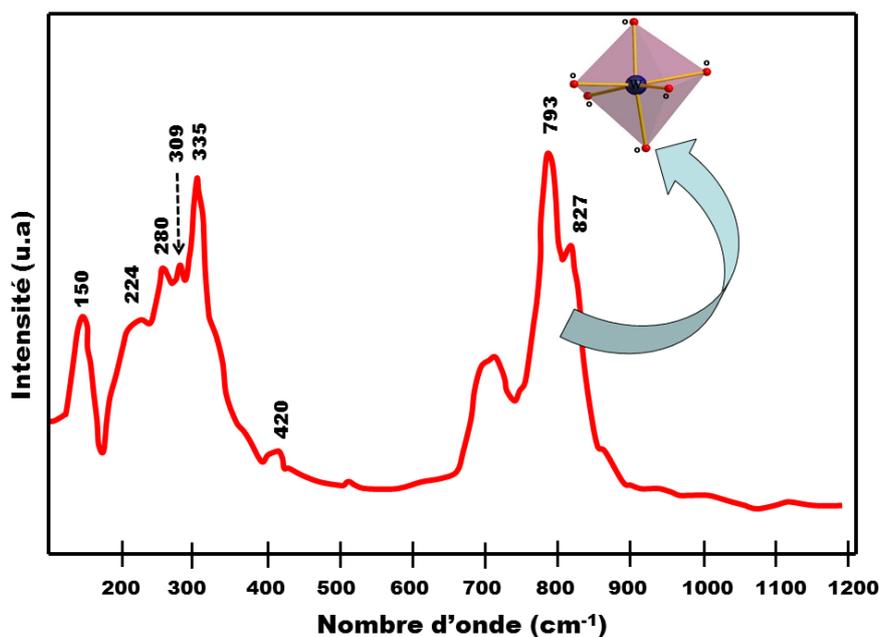


Figure III.19 : spectre Raman du BWO

III.2.4.2 Le système $Bi_{2-x}Lu_xWO_6$

Cette famille de composés Aurivillius cristallise selon la même structure monoclinique la phase monoclinique Bi_2WO_6 à haute température. On a établi la représentation irréductible pour cette famille :

$$\Gamma = 18A_g + 9A_u + 9B_g + 18B_u \text{ (54 modes optiques avec 27 mode Raman notés } A_g \text{ et } B_g)$$

G. N. Rocha et al [21] ont présenté une étude détaillée des modes de vibrations des composés $BiYWO_6$, $BiNdWO_6$ et $BiGdWO_6$. Cette famille de composés présente la même structure monoclinique que notre série $Bi_{2-x}Lu_xWO_6$. La représentation irréductible de ces structures est comme suit :

$$\Gamma = 24A_g + 18A_u + 20B_g + 24B_u \text{ (44 modes Raman)}$$

Généralement, les modes Raman (A_g et B_g) peuvent être classés selon quatre catégories :

- Vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des octaèdres WO_6
- Vibrations de flexion des octaèdres WO_6
- Vibrations d'élongation et de flexion des couches $(Bi_2O_2)^{2+}$.
- Vibrations de mouvement de translations des ions Bi^{3+}/Lu^{3+} et W^{6+} .

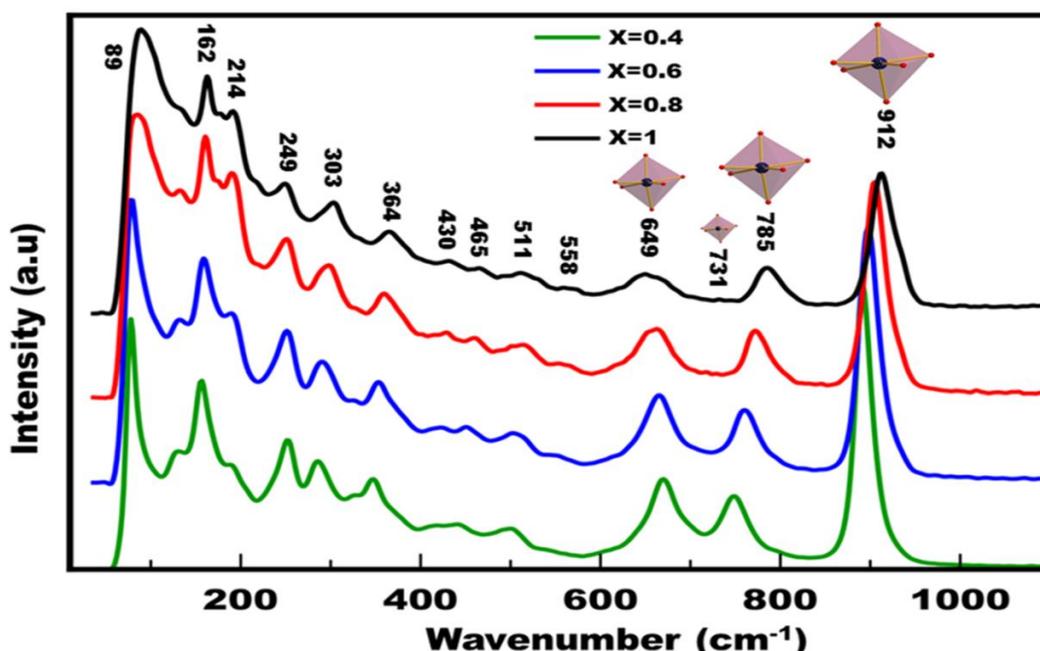


Figure III.20 : Spectre Raman ($\lambda=514,5$ nm) de la solution solide $Bi_{(2-x)}Lu_{(x)}WO_6$ ($0,4 \leq x \leq 1$).

La **Figure III.20** présente les bandes de vibrations Raman des composés appartenant à la gamme de composition ($0,4 \leq x \leq 1$) : tous les produits synthétisés présentent une même tendance vibrationnelle avec un déplacement des bandes de vibrations vers les hautes valeurs des nombre d'onde lorsque la composition x du Lutécium augmente. Le **tableau III.8** rassemble les attributions des bandes vibrationnelles Raman et indique la largeur à mi-hauteur des bandes vibrationnelles de chaque échantillon de la solution solide $Bi_{(2-x)}Lu_{(x)}WO_6$. On constate ainsi que les nombres d'onde des modes de vibrations de la phase monoclinique augmentent avec la composition x en lutécium. Cette augmentation observée est le résultat de deux types effets :

- ❖ Dans le cas des vibrations des octaèdres WO_6 eux-mêmes liés aux ions Bi^{3+}/Lu^{3+} , il y aurait une nette augmentation de constantes de force des liaisons W-O, traduite par l'augmentation des nombres d'onde, observée au niveau des modes à 750 et 900 cm^{-1} ;
- ❖ La liaison Lu-O₁ (2,31 Å) étant plus courte que la liaison Bi-O₁ (2,60Å) (distances calculées à partir de l'affinement Rietveld), il y aurait augmentation des constantes de force en fonction de x, qui pourrait être compensée par l'augmentation des masses des vibreurs; ceci expliquerait les faibles variations des autres nombre d'onde de faibles valeurs.

Les bandes Raman peuvent être décrites comme suit :

- ❖ Les bandes Raman des modes Ag à 904 et Bg à 760 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des octaèdres WO_6 . Ces bandes impliquent des mouvements apicaux des atomes d'oxygène, perpendiculaires aux couches. On observe un élargissement puis un dédoublement de la bande à 760 cm^{-1} lorsque x augmente. Ces modifications sont dues aux interactions fortes avec la présence de lutécium se substituant au bismuth.
- ❖ Les bandes Raman appartenant à la région 720-640 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation asymétrique des octaèdres WO_6 impliquant des mouvements équatoriaux d'atomes d'oxygène au sein des couches [17-22]; on note le dédoublement de la bande à 660 cm^{-1} pour les compositions x=0,8 et 1.
- ❖ Les bandes correspondant aux nombres d'ondes 370-589 cm^{-1} représentent les modes de flexion des octaèdres WO_6 et les modes d'élongation-flexion des complexes (Bi, Lu)O_n.
- ❖ Les bandes dans le domaine spectral 180-370 cm^{-1} sont liées aux modes de flexion O-Bi-O dans les couches Bi₂O₂.
- ❖ Les bandes au-dessous de 180 cm^{-1} sont attribuées aux mouvements de translation des ions Bi^{3+}/Lu^{3+} et W^{6+} [17,23-24].

D'autre part, l'analyse des profils de raie Raman montre l'existence de certaines bandes associées à un effet de distorsion locale désordonné impliqué par la substitution des atomes de Bi par les atomes de Lu, ce qui signifie une augmentation de la population des liaisons Lu-O qui ont des grandes constante de force à cause de la distribution désordonnées des liaisons Lu-O et Bi-O. L'augmentation des largeurs à mi-hauteur en fonction de la composition x témoigne d'un effet de désordre progressif au niveau des vibrations des octaèdres WO_6 . On observe un dédoublement de la bande à 660 cm^{-1} pour les compositions x=0,8 et 1: cela

témoigne d'une levée de dégénérescence due à des zones du cristal fortement perturbées par les liaisons Lu-O. Cela pourrait aussi conforter la possibilité d'un ordre partiel, suggérée par l'étude des clichés de diffraction électronique, entre les positions des atomes Lu et Bi pour la composition $x=1$.

Tableau III.8: Données de l'analyse spectrale Raman et les attributions des différentes bandes pour la solution solide ($0,4 \leq x \leq 1$). Nombre d'onde (ν) and la largeur à mi-hauteur (FWHM) in cm^{-1} .

Nombre d'onde (FWHM)				Attributions [21]
x=0.4	x=0.6	x=0.8	x=1 [35]	
891 (20)	897 (25)	905 (30)	912 (40)	Ag Élongation asymétrique de WO_6 (mouvement Apical O)
750 (30)	762 (27)	770 (20)	785 (30)	Bg Élongation asymétrique des WO_6 (mouvement Apical O)
—	708 (—)	729 (3)	731 (5)	
667(20)	664(18)	665(20)	670 (22)	Élongation asymétrique des WO_6 (Mouvement équatorial O)
—	—	647 (-)	649 (22)	
544 (12)	550 (10)	554 (19)	558 (20)	Flexion (WO_6) et élongation-flexion des groupes $(\text{Bi,Lu})\text{O}_n$
500 (22)	504 (30)	509 (27)	511 (20)	
440 (—)	451(9)	459 (10)	465 (15)	
413 (—)	417 (10)	428 (10)	430 (16)	
347 (18)	353 (15)	359 (17)	364 (15)	Flexion des oxygènes O dans (WO_6) et dans les couches Bi_2O_2
286 (21)	289 (19)	299 (20)	303 (12)	
251 (21)	251 (22)	249 (20)	249(20)	
—	—	—	214 (—)	
189 (11)	189 (10)	189 (8)	191(10)	
154 (16)	158 (18)	160 (17)	162(15)	Translation des ions $\text{Bi}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ et W^{6+}
77 (21)	77 (25)	83 (27)	89 (35)	

La **figure III.18** illustre la variation du nombre d'onde des modes A_g et B_g en fonction de la composition en lutécium x . Ces nombres d'onde, attribués aux groupes WO_6 , augmentent linéairement en fonction de x dans le domaine de la solution solide monoclinique.

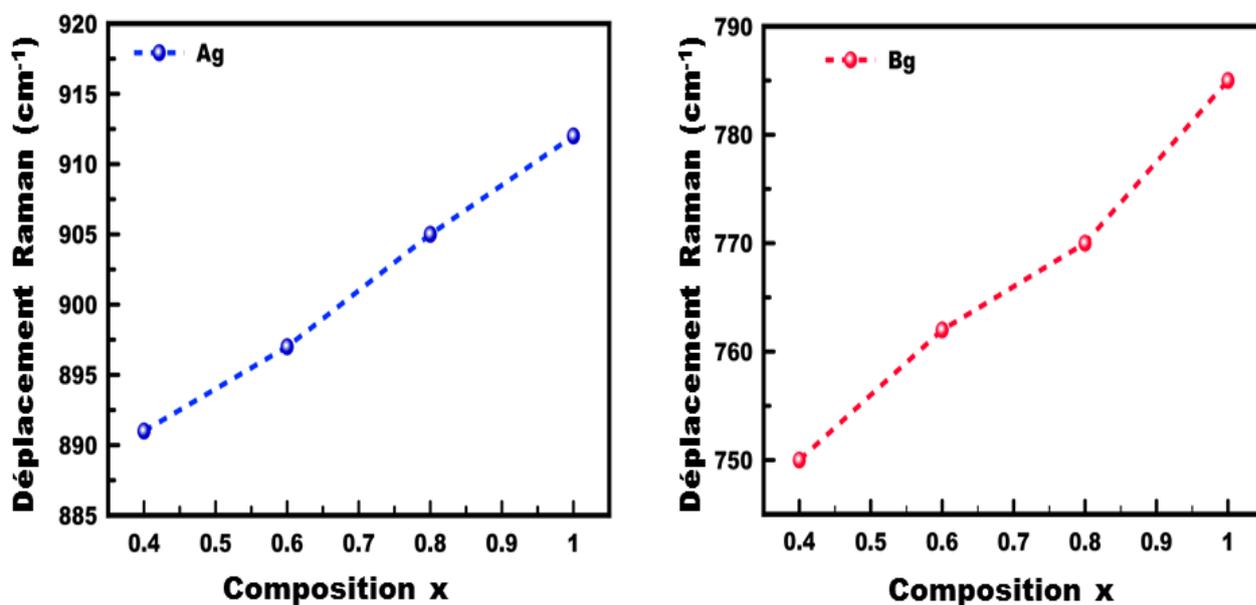


Figure III.21 : Variation du nombre d'onde des modes A_g et B_g en fonction de x .

III.3 Conclusion du chapitre

Les études structurales et microstructurales du système $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiLuWO}_6$ ont mis en évidence :

- ❖ La phase orthorhombique de tungstate de bismuth Bi_2WO_6 .
- ❖ L'existence d'un système biphasé dans le domaine $0,1 \leq x \leq 0,3$, avec une phase orthorhombique BWO et une phase monoclinique de type H-BWO.
- ❖ L'existence d'une solution solide monoclinique dans le domaine $0,4 \leq x \leq 1$, de type H-BWO.

La solution solide synthétisée est essentiellement désordonnée. Le modèle du désordre appliqué dans l'affinement Rietveld pour résoudre la structure monoclinique est en bon accord avec les résultats expérimentaux et permet une bonne description de la structure à longue distance. Le paramètre d'atténuation Debye-Waller B semble pouvoir indiquer une augmentation des distorsions locales impliquées par le désordre dans le site Bi/Lu.

L'analyse de la structure BiLuWO_6 par microscopie électronique en transmission (diffraction électronique) montre que la juxtaposition de zones localement ordonnées avec des configurations différentes pourrait expliquer le désordre significatif à longue distance observé par diffraction de rayons X. Dans ces conditions, le groupe d'espace local ne devrait pas être $A2/m$. Une analyse approfondie des taches de diffraction par MET a montré un probable doublement du paramètre b utilisé dans le groupe d'espace $A2/m$ et qu'il fallait envisager deux groupes spatiaux alternatifs P2 ou P2/m. Le groupe d'espace P2/c proposé par Watanabe pourrait cependant être validé à courte et moyenne distance. En tout état de cause, l'utilisation des groupes P2 et P2/m reste problématique pour envisager un affinement de type Rietveld sur poudre, du fait du nombre excessif des coordonnées atomiques à affiner, qui en résulterait.

La spectroscopie Raman a confirmé la nature désordonnée de la solution solide BLWO car les mouvements de vibrations des octaèdres WO_6 et des couches $(\text{Bi/Lu})_2\text{O}_2$ sont directement perturbés par le désordre des liaisons Bi-O et Lu-O, croissant avec la composition x.

Références bibliographiques

- [1] B. Aurivillius, *Arkiv. Kem.*, 5 (1952) 39–47
- [2] K.S. Knight, *Mineralogic. Mag.*, 56 (1992) 399–409
- [3] A. Lebail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, 23 (1988) 447-452.
- [4] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, (2000) 118-123.
- [5] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65-71.
- [6] H. M. Rietveld, *Acta. Cryst.*, 22 (1967) 151-152 .
- [7] J. Rodríguez-Carvajal, "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis". Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the International Union of Crystallography, Toulouse 1990.
- [8] J. Rodríguez-Carvajal, "Recent Developments of the Program FULLPROF", in *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter* 26 (2001) 12-19
- [9] P. S. Berdonosov, D. O. Charkin, K. S. Knight, K. E. Johnston, R. J. Goff, V. A. Dolgikh, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3437-3444.
- [10] A. Watanabe, Z. Inoue, T. Ohsaka, *J. Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 397-404.
- [11] A. Watanabe, Y. Sekikawa, F. Izumi, *J. Solid State Chem.* 41 (1982) 138-142.
- [12] P. Stadelmann, *Ultramicroscopy.* 21 (1987) 131-146.
- [13] J.P. Morniroli, J.W. Steeds, *Ultramicroscopy*, 45 (1992) 219-239
- [14] R. Loudon, "The Raman effect in crystals" *Adv. Phys.*, 13 (1964) 423
- [15] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt et F. Fillaux, "Spectrométrie Raman" *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, P2865 (1999) 1–31.
- [16] P. Colomban, "Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes" *Techniques de l'Ingénieur, Traité Etude et propriétés des Matériaux – Recherche et Innovation*, RE5 (2002) 1.
- [17] M. Mączka, L. Macalik, K. Hermanowicz, L. Kępiński, P. Tomaszewski, *J. Raman Spectrosc.*, 41 (2010) 1059–1066.
- [18] M. Mączka, L. Macalik, S. Kojima, *J. Phys. Condens. Matter.*, 23 (2011) 405902 (1-7)
- [19] H.C. Gupta, V. Archana, *J. Mol. Struct.*, 1005 (2011) 53–58.
- [20] M. Mączka, L. Macalik, J. Hanuza, *J. Raman Spectrosc.*, 40 (2009) 2099–2103.

- [21] G.N. Rocha , L.F.L. Melo , M.C. Castro Jr. , A.P. Ayala , A.S. de Menezes, P.B.A. Fechine *J. Phys. Chem.*, 71 (2010) 579-582.
- [22]. M. Maczka, J. Hanuza, W. Paraguassu, A.G. Souza Filho, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, *J. Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 112911 (1-3).
- [23] H. Huang, H. Chen, Y. Xia, X. Tao, Y. Gan, X. Weng, W. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.*, 370 (2012) 132–138.
- [24] L.W. Zhang, Y.J. Wang, H.Y. Cheng, W.Q. Yao, Y.F. Zhu, *J. Adv. Mater.*, 21 (2009) 1286–1290.

Chapitre IV:

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DU SYSTÈME $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Lu}_{(x)}\text{WO}_6$

Ce chapitre présente les propriétés électriques du système Bi_2WO_6 - BiLuWO_6 par la spectroscopie d'impédance électrique (SIE), en fonction de la composition et de la température.

IV.1 Spectroscopie d'impédance électrique (SIE)

IV.1.1. Principe et généralités

La spectroscopie d'impédance électrique (SIE) communément appelée aussi la spectroscopie d'impédance complexe (SIC) est une méthode expérimentale permettant d'étudier les phénomènes de transport de charges électriques susceptibles d'apparaître dans les matériaux soumis à un champ électrique. Les mesures de conductivité sont en général réalisées en courant alternatif (CA), sur une large bande de fréquence.

Lorsque l'on applique une tension alternative la forme $U(t)=U_0 \exp(j\omega t)$, où ω est la pulsation, la réponse en régime permanent est de la forme $I(t)=I_0 \exp(j\omega t + \varphi)$, où φ est le déphasage courant/tension.

L'impédance complexe est définie par :

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\varphi} = |Z| e^{j\varphi} = Z' + jZ''$$

La détermination expérimentale de $|Z|$ et φ en fonction de ω permet de tracer les diagrammes de Bode et la représentation de Nyquist dans un plan complexe ($x=Z'$, $y=-Z''$) : cette dernière représentation des mesures d'impédance complexe consiste à tracer dans le plan d'Argand les variations de $-Z''(\omega)$ en fonction de $Z'(\omega)$ pour différentes valeurs de la pulsation ω .

L'interprétation des courbes se fait par modélisation de la réponse du matériau par le biais d'un circuit équivalent. Cette dernière permet ainsi d'attribuer à chaque élément de circuit un phénomène physique.

Nous avons trois types de courbes qui peuvent apparaître selon la nature intrinsèque du matériau :

Un conducteur parfait : l'impédance se réduit à sa partie réelle $Z=R$, $Z'=R$ et $Z''=0$, alors la représentation de Nyquist dans ce cas, qui est supposé idéal, est une succession de points confondus sur l'axe des réels, à la valeur R .

Un isolant parfait : l'impédance dans ce cas a l'expression suivant :

$$Z = \frac{1}{jC\omega}, \quad Z' = 0 \quad \text{et} \quad Z'' = \frac{-j}{C\omega}$$

La représentation de Nyquist se traduit par une demi-droite confondue avec le demi-axe des imaginaires négatifs.

Un semi-conducteur : le schéma équivalent peut être représenté par un circuit RC en parallèle.

Avec :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} = jC\omega$$

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad Z' = \frac{R}{1 + R^2C^2\omega^2} \quad Z'' = \frac{RC\omega}{1 + R^2C^2\omega^2}$$

En regroupant Z' et Z'' , on obtient une équation (Z'' , Z') :

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = R^2/4$$

Ceci est l'équation cartésienne d'un demi-cercle de $R/2$ de centre $(R/2, 0)$. **La figure IV.1** présente les évolutions de $Z'(\omega)$ et $Z''(\omega)$ pour des matériaux semi-conducteur, conducteur parfait (cas idéal) et isolat parfait.

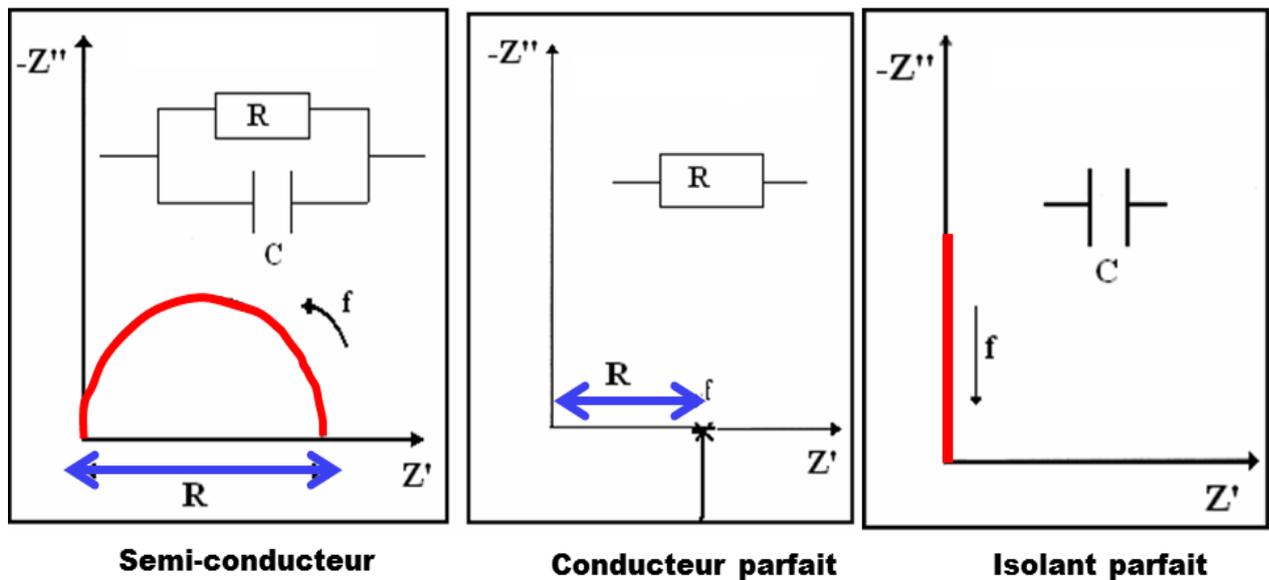


Figure IV.1 : Diagrammes de Nyquist pour différentes nature de matériau.

La **figure IV.2** illustre la représentation de Nyquist dans le cas d'un solide réel pour lequel, le cercle n'est pas toujours centré sur l'axe des réels, mais peut être décalé d'un angle, dit angle de dépression noté :

$$\delta = \frac{(1 - n)\pi}{2}$$

Avec n un paramètre lié à l'hétérogénéité du matériau.

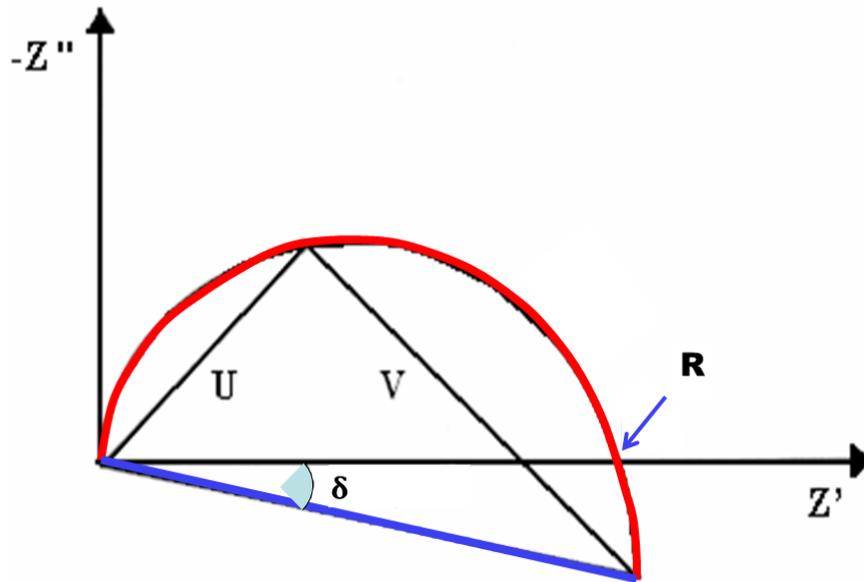


Figure IV.2 : Diagrammes de Nyquist dans le cas d'un solide réel, avec rotation dans le plan du cercle Nyquist d'un angle δ .

Au niveau expérimental, les diagrammes SIE dans le plan de Nyquist peuvent représenter plusieurs demi-cercles successifs plus au moins facile à déceler et à dissocier. L'analyse de ces résultats se fait par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel ZView [1]. Plusieurs modèles et multiples approches théoriques ont été proposées pour interpréter les observations expérimentales [2].

Le modèle communément utilisé est le CPE (Constant Phase Element) « élément à angle de phase constant » qui correspond à une impédance imaginaire :

$$Z(CPE) = \left(\frac{1}{jC^*\omega}\right)^n$$

Où n désigne un exposant lié à l'angle de rotation (ou angle de dépression) δ . Cet angle est généralement lié au caractère hétérogène des matériaux.

Dans le modèle CPE la constante C^* qui remplace la capacité classique, n'a la dimension d'une capacité (Farad) que pour $n=1$. L'unité de la constante C^* notée $[C^*]$ du terme CPE est une fonction de l'exposant n :

$$[C^*] = (Hz)^{-1}(\Omega)^{-1/n}$$

L'impédance équivalente pour un circuit R//CPE aurait pour expression :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + (jC\omega)^n$$

D'où

$$Z = \frac{R}{(1 + R(jC\omega)^n)}$$

Un autre modèle a été utilisé par Jonscher [2,3] pour calculer les valeurs de R et C dans lequel l'impédance dépend de l'angle de dépression suivant :

$$Z = \frac{R}{(1 + (jC\omega)^n)}$$

Dans ce dernier modèle la capacité C et la résistance R sont directement corrélés. Citons enfin l'approche plus complexe de Warburg, qui peut être assimilée à un modèle CPE (approché) avec un exposant n=0.5 et qui dérive d'équations liées à des phénomènes de diffusion [4].

La modélisation des diagrammes de Nyquist permet de déterminer les composantes du circuit électrique équivalent et ainsi calculer la valeur de la conductivité σ du matériau à l'aide de l'expression :

$$\sigma = \frac{e}{RS}$$

Avec :

e : Épaisseur de la pastille

S : Surface de pastille en contact avec l'électrode.

Cette conductivité suit dans la plupart des cas une loi de type Arrhenius [5,6] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Avec :

R : La constante de Boltzman $1,23 \cdot 10^{23}$ (J. K⁻¹)

E_a : Energie d'activation

Nous pouvons déterminer les énergies d'activation en traçant la variation de la

conductivité en fonction de la température. Dans le cas de la conduction ionique, la conductivité suit généralement la loi d'Arrhenius suivant :

$$\sigma \cdot T = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

A_0 est un facteur pré-exponentiel.

Compte tenu des incertitudes expérimentales et du domaine restreint de températures concernées par les mesures, l'application des deux modèles (conductions électroniques ou ioniques) aux données expérimentales de conductivité conduit souvent à des valeurs de E_a et E_a' très voisines, ce qui ne permet pas de différencier les origines électroniques ou ioniques des conductivités mesurées.

IV.1.2. Dispositif expérimental

Les mesures SIE ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre SOLATRON Analytical Modulab MTS, piloté par un ordinateur muni du logiciel Modulab MTS permettant d'assurer l'acquisition de données, de visualiser et de tracer les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode. La cellule de mesure est placée dans un tube en quartz, lui-même introduit dans un four cylindrique, CARBOLITE CTF 12/65, interfacé avec le spectromètre d'impédance électrique.

La cellule schématisée dans la **figure IV.3** illustre les composantes principales de l'appareillage d'analyse SIE. Les échantillons, sous forme de pastilles cylindriques, sont placés entre les deux électrodes en platine, l'ensemble étant maintenu par une légère pression mécanique assurant un contact stable et reproductible. Les échantillons ont été préalablement compactés sous une pression d'environ 6 kBar. La cellule de mesure, en Stumatite, est placée dans le four relié au spectromètre d'impédance électrique (la température varie de l'ambiante à 700°C). Une tension alternative de fréquence variable ω est appliquée entre les électrodes. Les mesures ont été réalisées dans le domaine de fréquence variant de 10^{-1} à 10^6 Hz et avec une tension fixe de 1 V.

Deux cycles de mesures ont été effectués sous air, après une première montée en température, pour assurer la stabilisation des échantillons, ce qui avait pour objectif d'assurer la reproductibilité des résultats de l'ambiante à 700°C. Le pas de la montée en température étant de 25°C. Les résultats du deuxième cycle se sont révélés comme étant les plus représentatifs (un troisième cycle opéré sur certains échantillons n'ayant pas apporté de modification significative des résultats) et ont été retenus pour comparer les propriétés des échantillons en fonction de leur composition et analysés à partir des modélisations issues du

logiciel ZView [1]. Ces analyses nous permettront de calculer les valeurs de différents paramètres électriques (résistances, capacités, exposants n , constantes A ...).

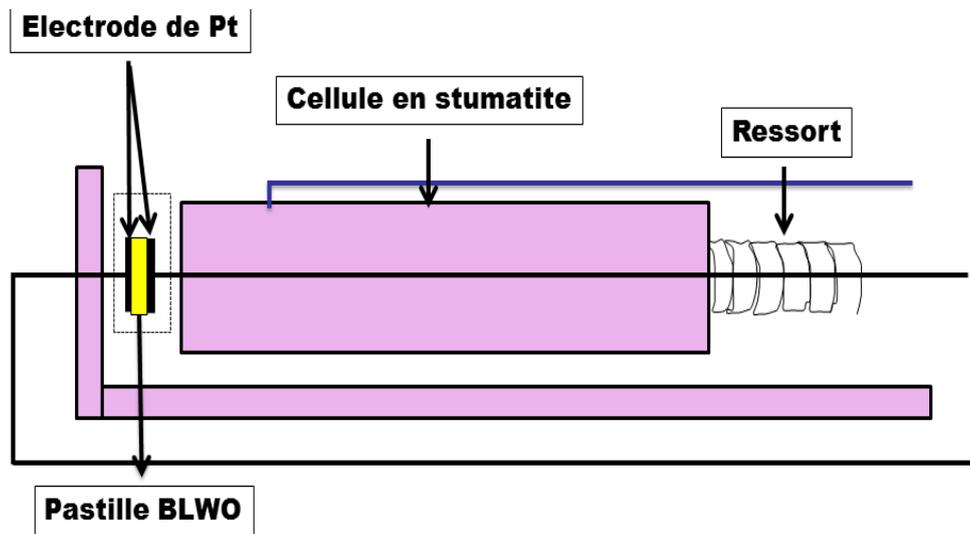


Figure IV.3 : Schéma simplifié de la cellule de mesure.

IV.2 Spectroscopie d'impédance électrique de Bi_2WO_6 (BWO)

IV.2.1 Représentations de Nyquist.

Les mesures électriques ont été effectuées de 300°C à 700°C selon les conditions reportées dans le paragraphe précédent. La Figure IV.4 représente les représentations de Nyquist de la pastille frittée de Bi_2WO_6 . Nous remarquons deux types de représentations Nyquist selon le domaine de température :

- De 300 à 400°C les diagrammes Nyquist présentent deux demi-cercles, comme on peut l'observer sur la figure IV.4.
- De 450 à 700°C les diagrammes Nyquist présentent un demi-cercle et une droite inclinée par rapport à l'axe des réels Z' .

Dans toute la gamme de la température étudiée, lorsque la température augmente, le rayon des demi-cercles diminue ce qui signifie une diminution de la résistance du BWO et une augmentation de la conductivité du matériau.

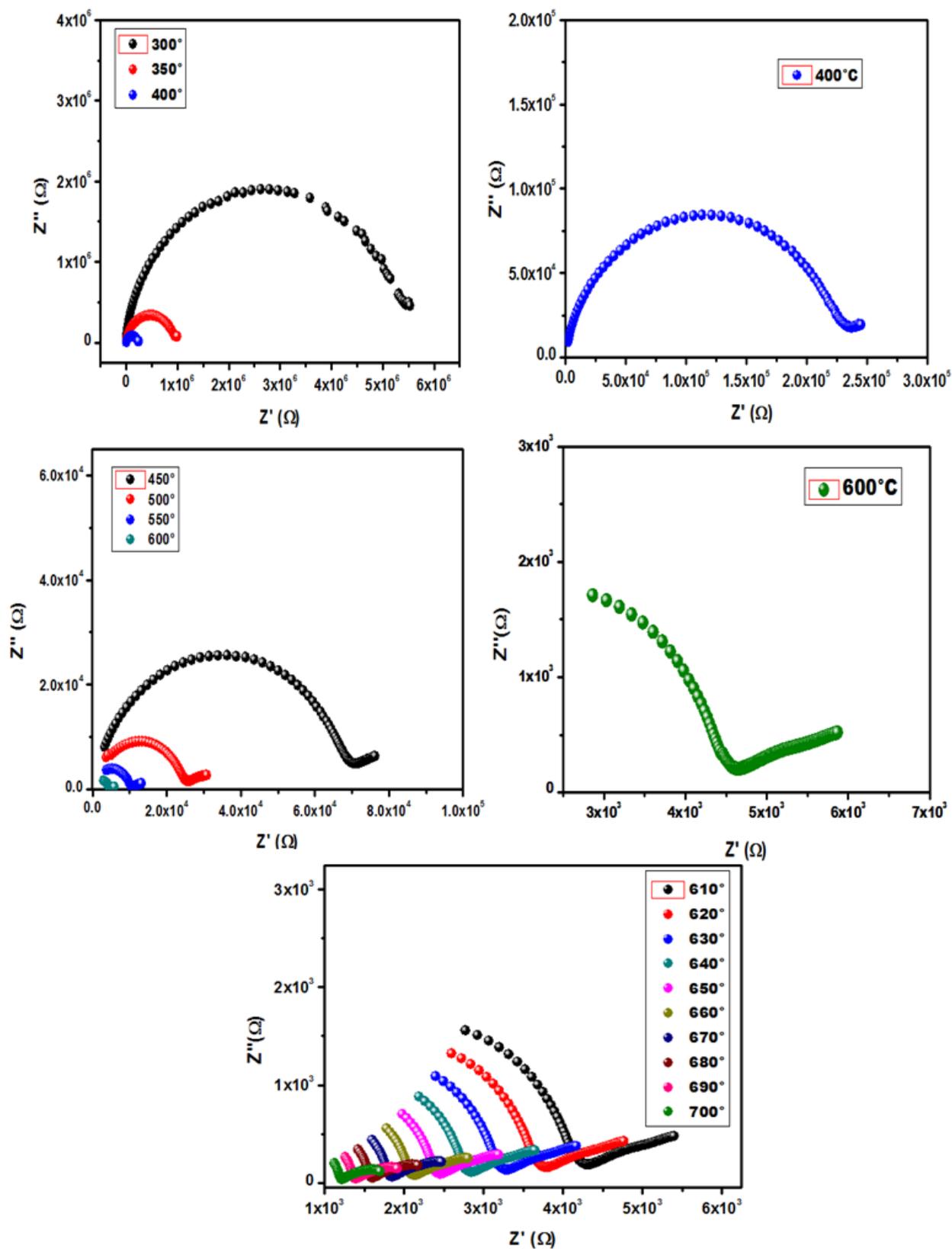


Figure IV.4 : Diagrammes Nyquist du tungstate de bismuth à différentes températures

IV.2.2 Circuits électriques équivalents et analyse des paramètres électriques

Les données expérimentales des impédances électriques du tungstate de bismuth BWO ont été modélisées en utilisant le logiciel Zview. Le modèle de circuit électrique, comportant deux composantes placées en série, a été adopté pour élaborer une simulation cohérente des diagrammes Nyquist à faible température (300°C-350°C). Chaque composante étant constituée d'une résistance et d'une CPE "en parallèles" (R//CPE). Le même circuit a été utilisé dans tout le domaine de température 300°-700°C.

En général, trois types de conductions peuvent apparaître dans les diagrammes Nyquist selon les composés et selon le domaine de fréquences utilisé :

- Aux hautes fréquences, la conduction en cœur de grains est prédominante.
- Aux fréquences moyennes, la conduction aux joints de grains devient observable.
- Aux basses fréquences, les transferts de charges au niveau des électrodes deviennent observables et répondent à diverses lois traduisibles en termes de composantes CPE par exemple.

Dans notre cas la situation est complexe : l'observation de deux composantes nous a amené à séparer les diagrammes Nyquist en deux contributions, l'une attribuable aux cœurs de grains, l'autre attribuable à la fois aux joints de grains et aux électrodes. A haute température (au-dessus de 600°C) il semblerait qu'une composante de type Warburg ou R//CPE apparaisse, indiquant une réaction chimique aux électrodes.

Les **figures IV.5 (a,b,c)** permettent de comparer les courbes expérimentales et calculées. Le segment de droite, à basse fréquence, étant incliné d'un angle inférieur à 45° par rapport à l'axe des réels, ne correspond pas à une simple composante de Warburg (Ws) "idéale", mais à une composante plus complexe, assimilable à un circuit R//CPE avec un exposant $n < 0,5$.

Nous présentons dans le **tableau IV.1** les valeurs modélisées des paramètres électriques du BWO de chaque circuit équivalent dans un domaine de température de 300 à 700°C. Nous constatons que les valeurs de la résistance diminuent en fonction de la température.

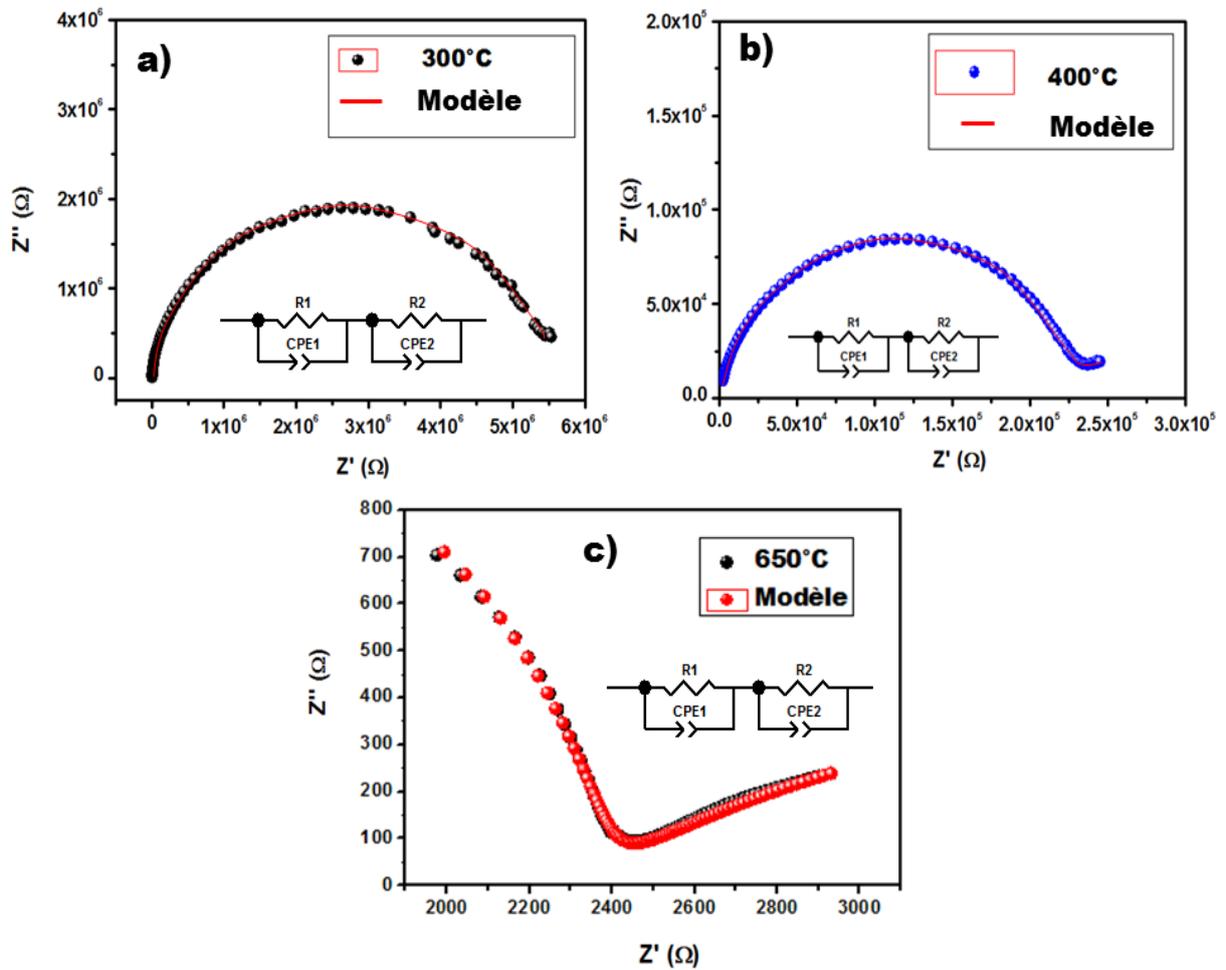


Figure IV.5 : Spectres expérimentaux et modélisation de mesures d'impédance électrique et circuits équivalents modélisés : a) 300°C, b) 400°C et c) 650°C

Tableau IV.1 : paramètres électriques modélisés du modèle R1//CPE1-R2//CPE2 pour BWO.

T(°C)	R ₁ (Ω)	CPE ₁ (Hz ⁻¹ ·(Ω) ^{-n₁})	R ₂ (Ω)	CPE ₂ (Hz ⁻¹ ·(Ω) ^{-n₂})	n ₁	n ₂
300	3,74.10 ⁶	3,56.10 ⁻¹¹	1,58.10 ⁶	1,45.10 ⁻¹⁰	0,77	0,26
350	6,23.10 ⁵	3,42.10 ⁻¹¹	3,79.10 ⁵	1,34.10 ⁻¹⁰	0,77	0,25
400	9,38.10 ⁴	3,31.10 ⁻¹¹	2,22.10 ⁴	4,32.10 ⁻⁹	0,78	0,27
450	6,72.10 ⁴	3,15.10 ⁻¹¹	6,33.10 ³	2,02.10 ⁻⁹	0,79	0,27
500	2,40.10 ⁴	2,87.10 ⁻¹¹	5,20.10 ³	1,77.10 ⁻⁹	0,78	0,28
550	9548	1,94.10 ⁻¹¹	5725	6,82.10 ⁻⁸	0,79	0,27
600	4161	1,43.10 ⁻¹¹	2682	5,14.10 ⁻⁸	0,82	0,28
650	2325	1,21.10 ⁻¹¹	1896	3,55.10 ⁻⁸	0,87	0,28
700	1345	1,05.10 ⁻¹¹	580	1,72.10 ⁻⁸	0,89	0,29

Les résistances R_1 et R_2 donnent respectivement les contributions intra-granulaire et inter-granulaire de l'échantillon incluant les phénomènes aux électrodes. Les valeurs de CPE ayant une grandeur de 10^{-11} F est caractéristique d'un comportement intra-granulaire par contre la CPE de l'ordre de 10^{-9} F est liée à la conduction aux joints de grain [7]. Ainsi, nous pouvons associer le circuit $R1//CPE1$ à la réponse électrique en volume du grain mais le circuit $R2//CPE2$, quant à lui, pourrait être attribué à la réponse électrique aux joints de grains. Les valeurs de n_1 variant de 0,77 à 0,89 indiquent la présence d'une relative homogénéité de la pastille préparée. Les valeurs n_2 de la partie linéaire assimilable à un circuit $R//CPE$, à basse fréquence, sont comprises entre 0,25 et 0,29.

A partir des valeurs de résistances dans le domaine de température de 300 à 700°C, nous avons calculé la conductivité σ par la relation :

$$\sigma = \frac{e}{RS}$$

Avec $R = R_1 + R_2$ résistances associées au deux demi-cercles de la représentation Nyquist.

Nous rappelons que le processus de la conduction électrique résulte de la migration des porteurs de charge mobiles soumis à l'action d'un champ électrique. Pour un solide idéal (homogène et isotrope) la conductivité électrique σ est la somme des conductivités partielles σ_i associées à chaque type de porteurs de charge susceptibles de se déplacer à l'intérieur du solide. Ces porteurs de charge peuvent être des électrons et/ou trous (défauts électroniques) ou lacunes et interstitiels (défauts ioniques) dans la structure du solide. L'expression totale est donc :

$$\sigma_T = \sigma(\text{ion}) + \sigma(e^-) + \sigma(h)$$

Chaque contribution peut s'exprimer sous la forme : $\sigma_i = q_i \cdot C_i \cdot \mu_i$ avec q_i , C_i et μ_i sont respectivement les charges électriques, les concentrations en porteurs de charge et les mobilités ioniques ou électroniques.

L'évolution de la conductivité en fonction de la température est représentée selon la loi d'Arrhenius semi empirique :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

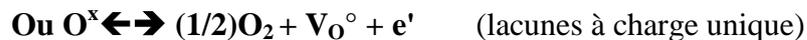
Généralement, dans les oxydes semi-conducteurs, on peut considérer la présence de défauts extrinsèque dont les lacunes d'oxygène, est dû à la technique d'élaboration de

l'échantillon ainsi qu'aux procédés de traitement thermiques. Si l'on suppose que les lacunes d'oxygène sont les principaux défauts, alors nous aurons l'équation suivante (Notation de Vink et Kröger):



Avec la constante d'équilibre $K_1 = P^{1/2} [\text{V}^{\circ\circ}] \cdot [e']^2$ où P est la pression partielle d'oxygène, $[\text{V}^{\circ\circ}]$ et $[e']$ sont les fractions molaires des lacunes d'oxygènes et d'électrons. Les conditions d'électro-neutralité de l'échantillon imposent d'avoir $2[\text{V}^{\circ\circ}] = [e']$.

Pour le tungstate de bismuth BWO, les auteurs [8] ont conclu que la conductivité est associée principalement à des lacunes d'oxygène dans les couches WO_4 . Cependant, ces lacunes sont généralement associées soit aux électrons de la bande de conduction soit à la formation des défauts W^{5+} (les électrons piégés dans les cations W^{6+}). D'autres auteurs [9] ont proposé un modèle de lacunes d'oxygène ionisé, associé à une conduction électronique et ils ont suggéré l'existence des défauts complexes dans le système BWO étudié. Les équilibres des défauts hypothétiques pourraient être comme suit :



En supposant que nous avons des défauts W' (des ions W^{5+}), l'équilibre supplémentaire suivant pourrait être pris en considération :



Les notations W^x , $\text{V}_\text{O}^{\circ\circ}$, V_O° , V_O^x , W_W' et e' désignent respectivement les atomes de tungstène dans un site x, lacunes doublement chargées, lacunes à charge unique, lacunes neutres, les atomes W chargés négativement et la charge électronique.

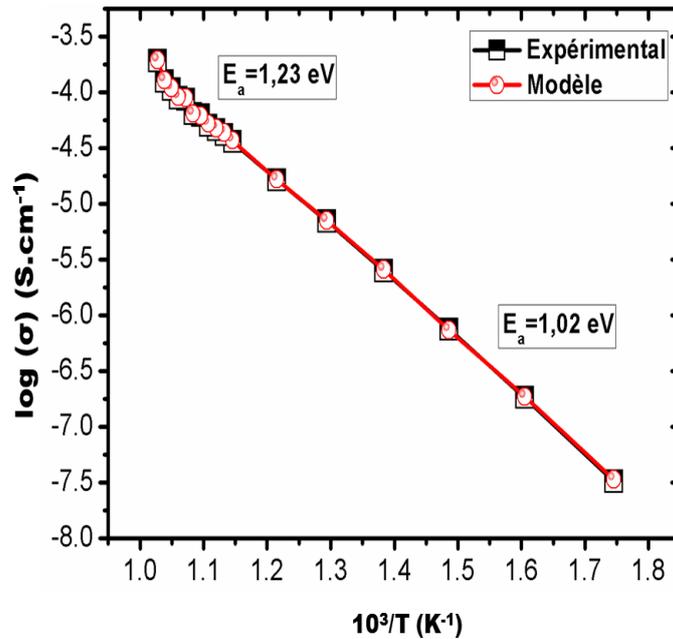


Figure IV.6 : Evolution de la conductivité expérimentale et modélisée du BWO en fonction de la température.

La **figure IV.6** présente la variation du logarithme de la conductivité $\log(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température (plus précisément de $1000/T$). La figure montre que nous avons une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle abordé pour expliquer l'évolution de la conductivité. Selon ce modèle, en absence de transition de phase et en supposant qu'au moins deux types de porteurs de charges peuvent coexister, la conductivité peut être représentée comme la somme de deux contributions thermiquement activées tel que l'indique l'équation suivante [10] :

$$\Rightarrow \sigma = (K_1/T).\exp(-E_1/RT) + (K_2/T).\exp(-E_2/RT)$$

Avec E_1 et E_2 désignant les enthalpies de migration des porteurs de charges associés aux lacunes initiales d'oxygènes puis aux défauts de Schottky devenant dominants à haute température. Les constantes K_1 et K_2 sont liées aux concentrations en porteurs et à leurs charges. Les énergies d'activations expérimentales et modélisées sont représentées dans le **tableau II**.

Tableau IV.2 : Valeurs des énergies d'activations E_a expérimentales et modélisées du Bi_2WO_6 .

	Bi_2WO_6	
	Expérimental	Modèle
E_{a1} (eV)	$1,02 \pm 0,08$	$1,03 \pm 0,07$
E_{a2} (eV)	$1,23 \pm 0,09$	$1,23 \pm 0,05$
K1	0,25	
K2	10^7	

IV.2.3 Impédances en fonction des fréquences

La **figure IV.7** reporte la variation des impédances Z' et Z'' en fonction du balayage de fréquences aux températures suivantes 300°C, 400°C, 500°C et 600°C. L'impédance réelle Z' diminue en augmentant la température jusqu'à une valeur fixe de fréquence ce qui suggère une importante réduction de la résistance du matériau. En outre, l'impédance Z' atteint un plateau à haute fréquence ce qui implique une libération possible de charges d'espace qui signifie l'absence de relaxation de fréquence dans le matériau [11-12].

Tandis que l'impédance Z'' se comporte de façon différente. Elle atteint un maximum à une fréquence bien déterminée, mais variable en fonction de la température. L'analyse de la largeur à mi-hauteur du pic et le décalage vers les hautes fréquences indique clairement une non-relaxation de Debye.

Ces résultats expliquent la présence d'un processus de relaxation qui dépend de la température d'analyse et dû à la présence des charges peu mobiles à faibles fréquences et aux défauts et vacances engendrées par l'augmentation de la température.

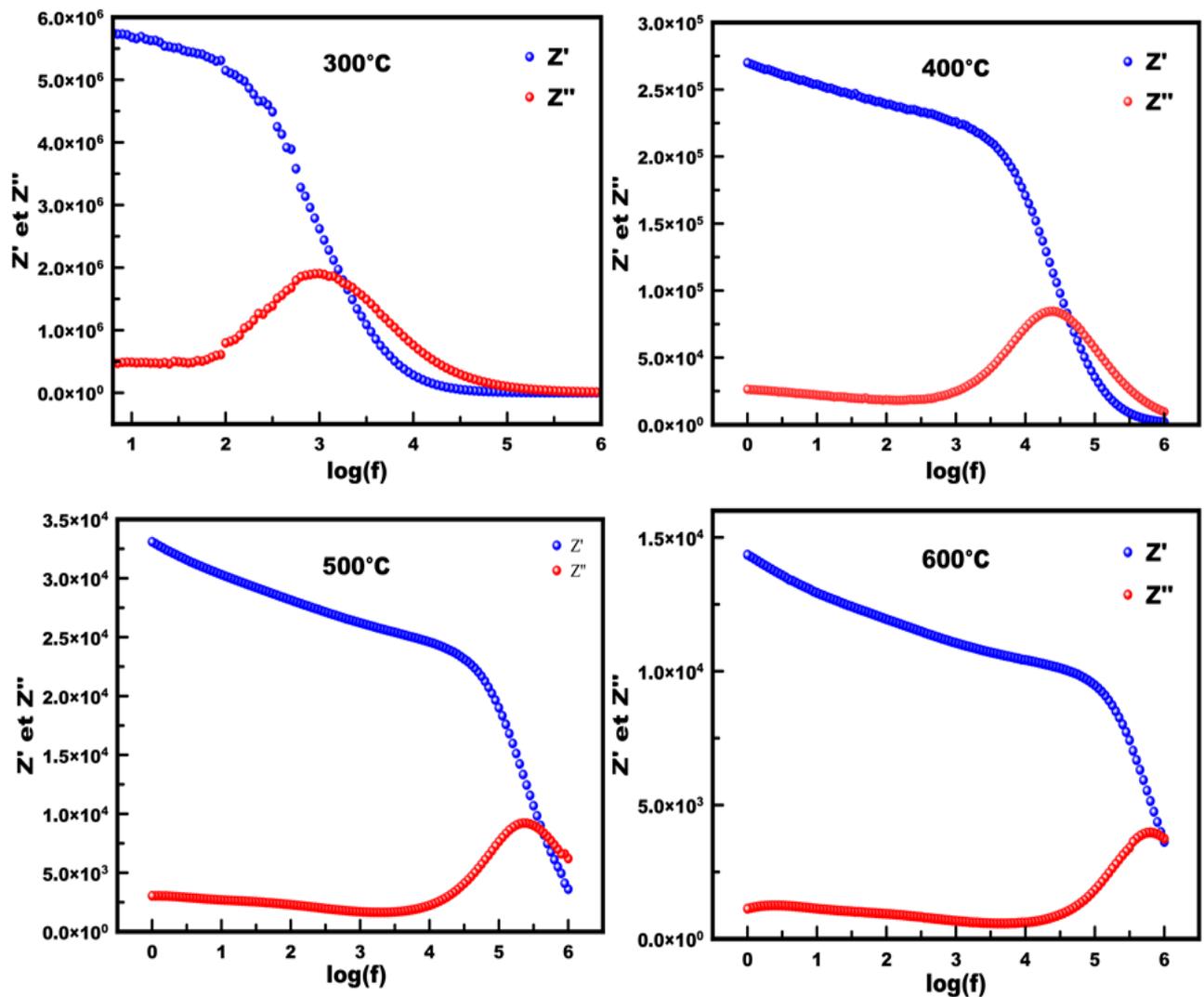


Figure IV.7 : Variation des impédances Z' et Z'' en fonction de la fréquence à des températures bien définies.

IV.3 Spectroscopie d'impédance électrique de la phase monoclinique (BLWO)

IV.3.1 Diagrammes Nyquist du $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$

Les mesures électriques par spectroscopie d'impédance électrique ont été effectuées pour la solution solide monoclinique de 400 à 700°C. La **figure IV.8** rapporte quelques exemples de représentations Nyquist de ces composés. Nous constatons qu'elles présentent deux demi-cercles et l'absence de la demi-droite associée à la composante de Warburg aux basses fréquences. Le diamètre des demi-cercles diminue lorsque la température augmente jusqu'à 700°C.

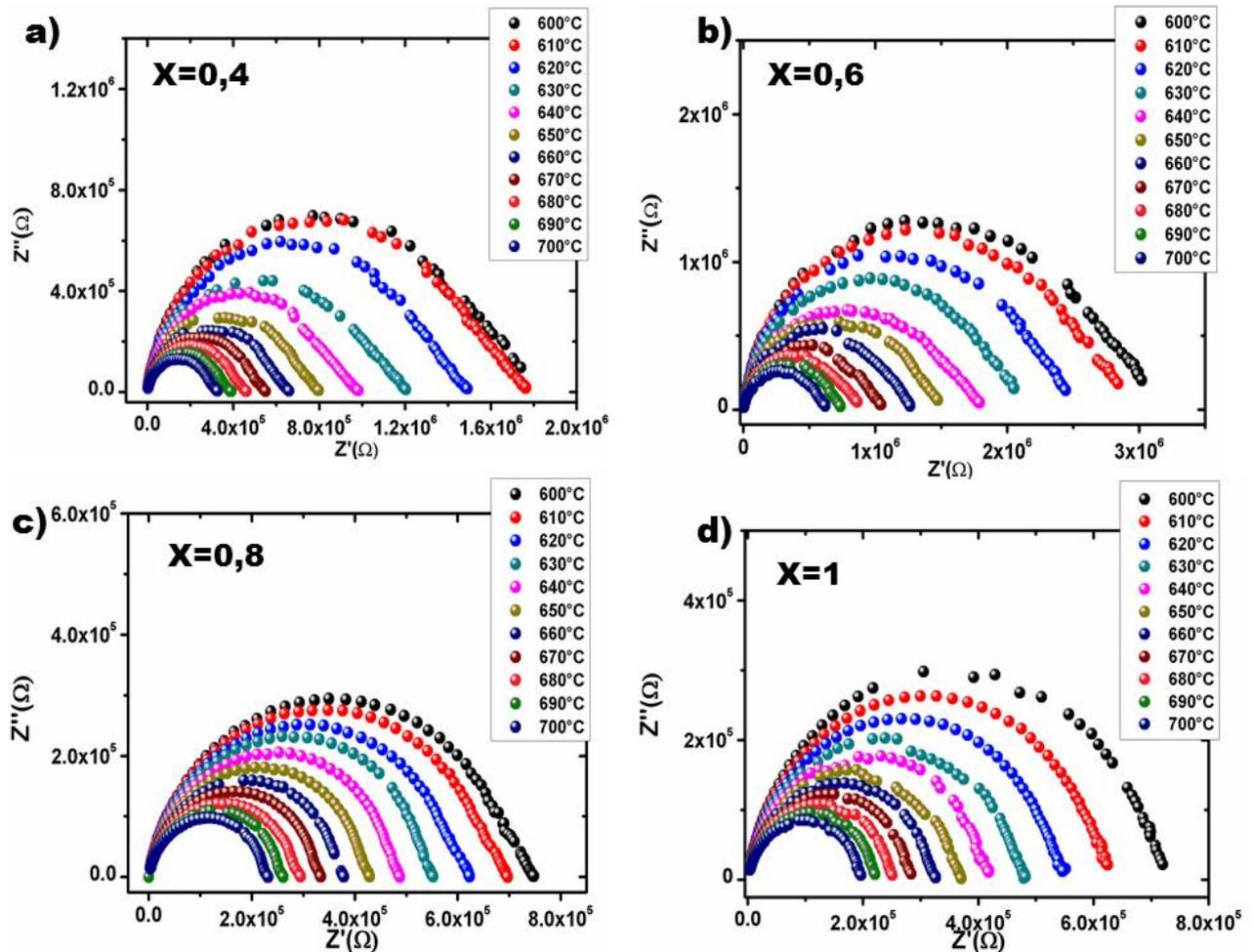


Figure IV.8 : Représentation Nyquist des échantillons de la solution solide monoclinique : a) $x=0,4$; b) $x=0,6$; c) $x=0,8$ et d) $x=1$ dans le domaine de température $600^{\circ}\text{C} \leq T \leq 700^{\circ}\text{C}$

La **figure IV.9** montre l'évolution des représentations Nyquist en fonction de la composition en lutécium x . Nous avons pris à titre d'exemple l'évolution des demi-cercles à 600°C . En effet, le diamètre du demi-cercle augmente signifiant une diminution de la conductivité lorsque x augmente. L'échantillon pour la composition $x=0,6$ présente le caractère le plus isolant à cette température, ce qui pourrait être dû à essentiellement au taux de cristallinité élevée.

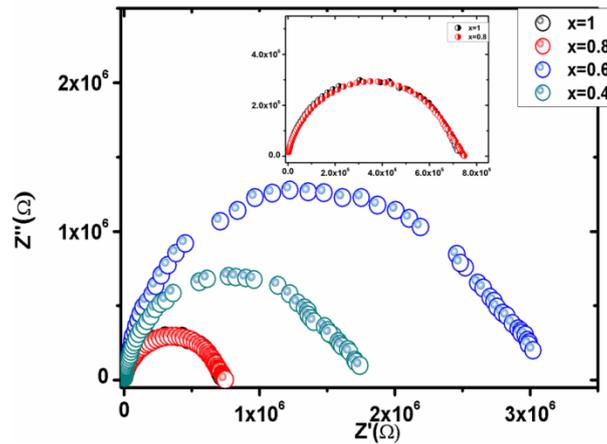


Figure IV.9 : Représentation Nyquist des échantillons de la solution solide monoclinique à 600°C.

IV.3.2 Circuits équivalents et analyse des paramètres électriques

La **figure IV.10** illustre la comparaison de la modélisation électrique des composés BLWO ($x=0,4$; $0,6$; $0,8$ et 1) à une température fixe (600°C). Le même modèle appliqué à BWO est également applicable pour ces matériaux : un modèle de deux cellules ($R // CPE$) en série, constitué des éléments résistifs et capacitifs, est en accord avec les données expérimentales.

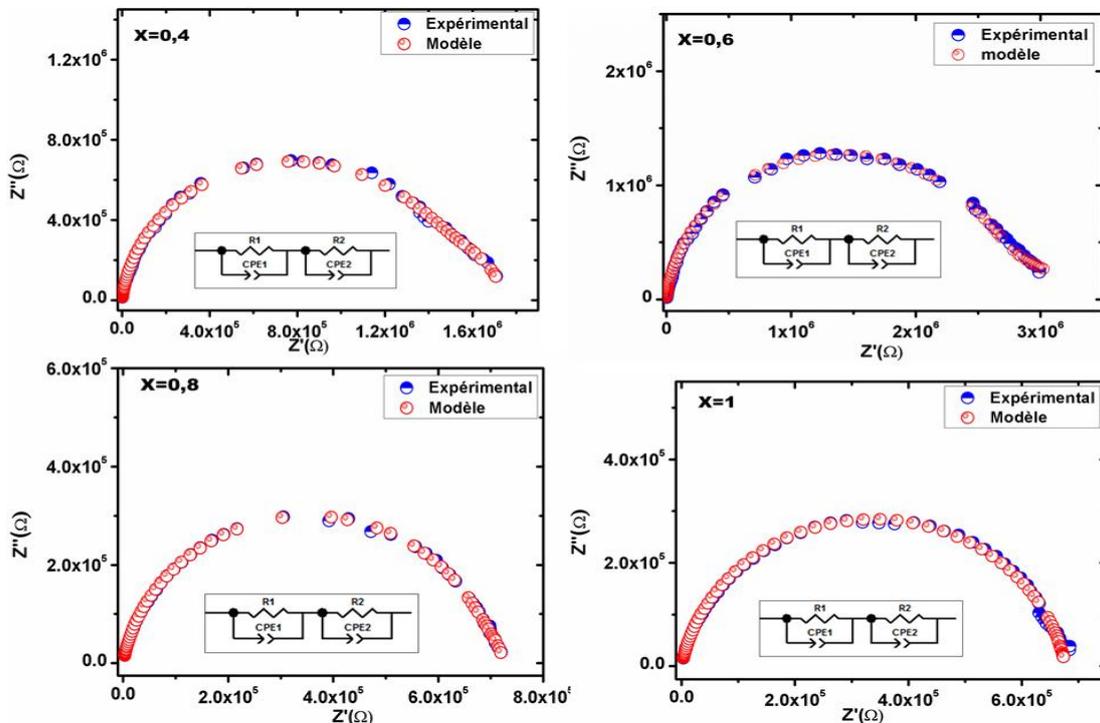


Figure IV.10 : Spectres expérimentaux et modélisation de mesures d'impédance électrique et circuits équivalents modélisés à 600°C.

Les **tableaux IV.3** et **IV.4** rassemblent les valeurs modélisées des paramètres électriques des matériaux $\text{Bi}_{1,6}\text{Lu}_{0,4}\text{WO}_6$ et BiLuWO_6 dans un domaine de température de 400° à 600°C .

Tableau IV.3 : Paramètres électriques modélisés du modèle R1//CPE1-R2//CPE2 pour $\text{Bi}_{1,6}\text{Lu}_{0,4}\text{WO}_6$.

T(°C)	R₁ (Ω)	CPE₁ (Hz⁻¹.(Ω)⁻ⁿ)	R₂ (Ω)	CPE₂ (Hz⁻¹.(Ω)⁻ⁿ)	n
400	$1,32.10^8$	$3,08.10^{-11}$	$2,88.10^7$	$2,62.10^{-11}$	0,96
450	$1,18.10^7$	$2,48.10^{-11}$	$2,79.10^7$	$8,05.10^{-11}$	0,96
500	$7,03.10^6$	$2,58.10^{-11}$	$5,76.10^6$	$2,75.10^{-11}$	0,94
550	$1,48.10^6$	$6,96.10^{-11}$	$3,44.10^6$	$2,61.10^{-11}$	0,89
600	$1,04.10^6$	$3,13.10^{-11}$	$2,62.10^6$	$2,01.10^{-8}$	0,93
620	$1,93.10^5$	$1,32.10^{-7}$	$1,29.10^6$	$3,40.10^{-11}$	0,92
640	$1,81.10^5$	$1,36.10^{-8}$	$3,93.10^5$	$3,11.10^{-11}$	0,93
660	$5,72.10^4$	$4,17.10^{-11}$	$8,39.10^4$	$2,95.10^{-7}$	0,91
680	$3,86.10^4$	$3,37.10^{-11}$	$7,56.10^4$	$8,22.10^{-7}$	0,93
700	$2,66.10^4$	$3,12.10^{-11}$	6299	$7,04.10^{-8}$	0,87

Tableau IV.4 : paramètres électriques modélisés du modèle R1//CPE1-R2//CPE2 pour BiLuWO_6 .

T(°C)	R₁ (Ω)	CPE₁ (Hz⁻¹.(Ω)⁻ⁿ)	R₂ (Ω)	CPE₂ (Hz⁻¹.(Ω)⁻ⁿ)	n
400	$4,39.10^7$	$3,80.10^{-11}$	$8,28.10^6$	$4,79.10^{-11}$	0,94
450	$2,59.10^7$	$4,53.10^{-11}$	$4,60.10^6$	$6,95.10^{-11}$	0,92
500	$1,19.10^6$	$4,86.10^{-11}$	$2,17.10^6$	$4,86.10^{-11}$	0,92
550	$1,08.10^6$	$4,78.10^{-11}$	$3,66.10^5$	$1,27.10^{-8}$	0,90
600	$6,70.10^5$	$5,54.10^{-11}$	$3,57.10^5$	$1,56.10^{-8}$	0,89
620	$5,72.10^5$	$5,64.10^{-11}$	$1,42.10^5$	$5,68.10^{-8}$	0,89
640	$4,49.10^5$	$5,49.10^{-11}$	$6,41.10^4$	$4,55.10^{-7}$	0,89
660	$3,51.10^5$	$6,19.10^{-11}$	$3,89.10^4$	$2,14.10^{-7}$	0,88
680	$2,73.10^5$	$5,20.10^{-11}$	$1,30.10^4$	$1,05.10^{-7}$	0,90
700	$1,49.10^5$	$4,70.10^{-11}$	$1,05.10^4$	$4,27.10^{-7}$	0,94

Les paramètres caractéristiques R1, R2 CPE1, CPE2 et les exposants n, ont été calculés à partir des formules classiques donnant les CPE :

$$Z(w) = 1/(jC * \omega)^n$$

Dans les **tableaux IV.3** et **IV.4**, nous indiquons certaines caractéristiques des deux circuits parallèles R1//CPE1 et R2//CPE2, disposés en série. De même, nous pouvons dire que le premier demi-cercle R1//CPE1 est associé à la réponse électrique en volume de grains, nous remarquons que CPE1 est de l'ordre de 10^{-11} caractérisant un phénomène intra-granulaire dans les phases de la solution solide monoclinique. Le demi-cercle R2//CPE2 est lié à une conduction aux joints de grains ; la CPE2 ayant une grandeur en unité CPE adapté de 10^{-9} . Cette dernière est fortement corrélée à la valeur de l'indice n qui définit l'angle de rotation du demi-cercle Nyquist dans le plan (Angle de dépression). Les valeurs de n nous renseignent également sur l'hétérogénéité électrique de nos échantillons en pastilles.

La **Figure IV.11** rapporte la représentation d'Arrhenius $\log(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température, dans un domaine allant de 400°C à 700°C, pour les échantillons de composition $x=0,4$; 0,6 ; 0,8 et 1 en lutécium. Les courbes présentent deux domaines quasi linéaires correspondant à deux valeurs distinctes d'énergie d'activation.

Le premier domaine est de 400 à 600°C : Une forte résistance est observé (donc faible conductivité), l'énergie d'activation est faible et est égale à 1,17 ; 1,25 ; 1,17 et 1,10 eV respectivement pour les échantillons $x=0,4$; 0,6 ; 0,8 et 1. La conduction dans ce domaine est due essentiellement aux défauts extrinsèques.

Le deuxième domaine au-delà de 600°C appelé domaine intrinsèque de la conductivité ($\sigma_T = \sigma(\text{ion}) + \sigma(e^-) + \sigma(h)$) avec une contribution électronique $\sigma(e^-)$ importante due aux électrons thermiquement activé (agitation thermique) et une contribution ionique due aux lacunes d'oxygènes (voir section précédente).

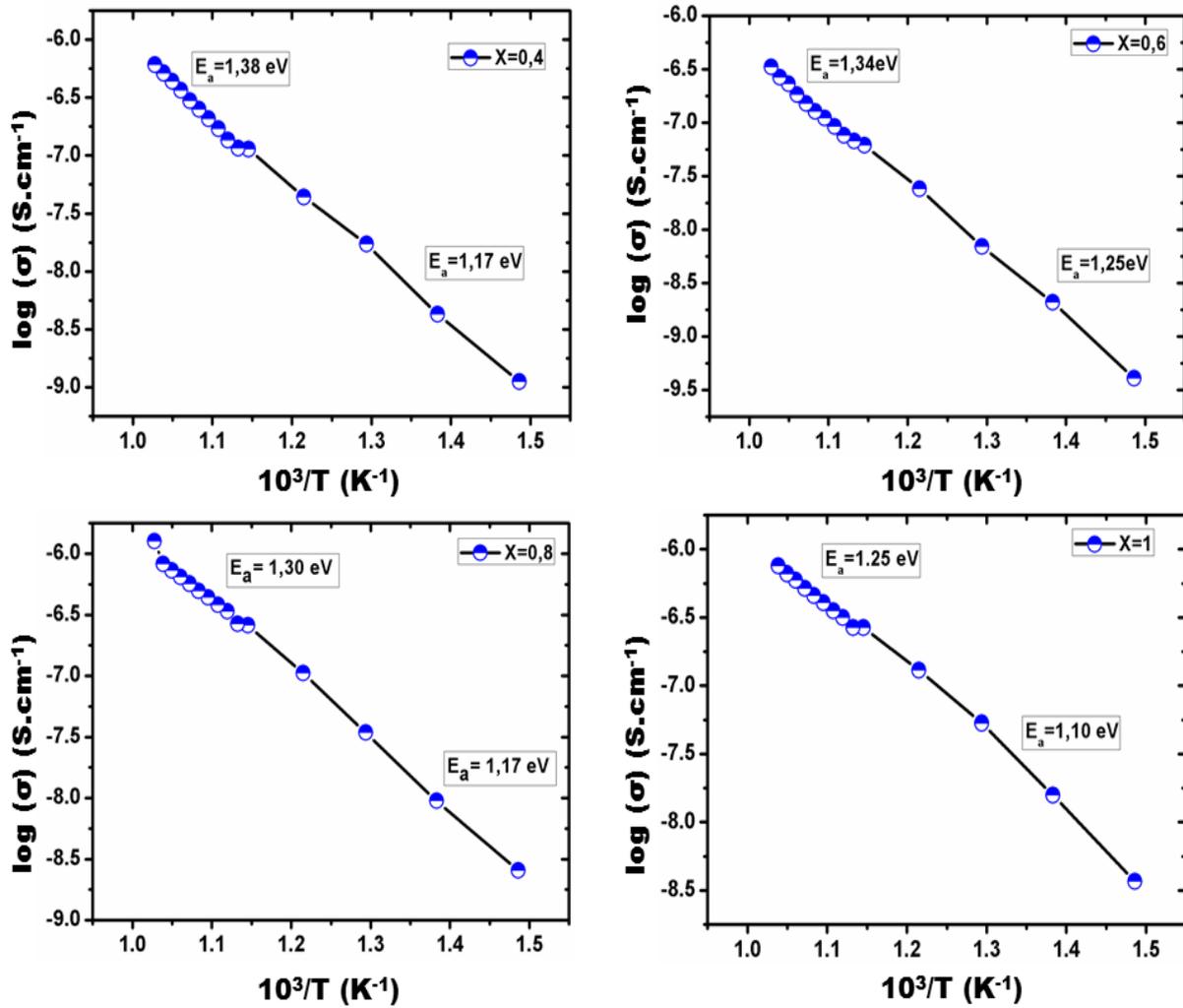


Figure IV.11 : Evolution de la conductivité expérimentale des échantillons monoclinique en fonction de l'inverse de température.

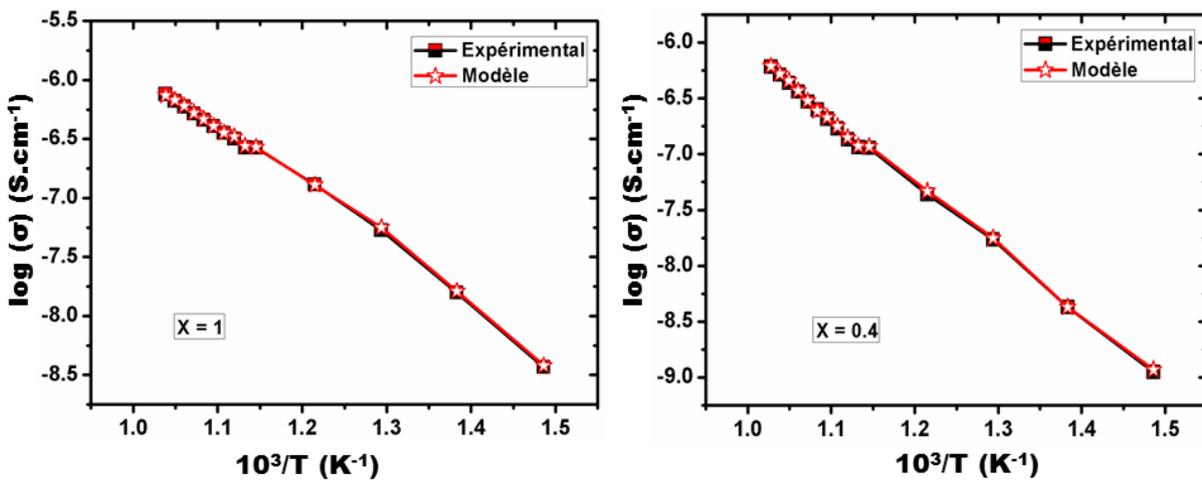


Figure IV.12 : Evolution de la conductivité expérimentale et modélisée des échantillons monoclinique ($x=0,4$ et 1) en fonction de l'inverse de température.

La **figure IV.12** montre que nous avons une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et le modèle de la conductivité $\sigma = (K_1/T).\exp(-E_1/RT) + (K_2/T).\exp(-E_2/RT)$ discuté dans le paragraphe (IV.2.2). Le **tableau IV.5** rassemble les énergies d'activation calculées et modélisées en fonction de la fraction x en lutécium, nous constatons que l'échantillon à x=0,6 présente un maximum pour l'énergie d'activation E_{a1} . Cela pourrait traduire une augmentation de l'énergie des défauts liés à l'environnement octaédrique WO_6 . En outre, dans la **figure IV.13**, une diminution quasi-linéaire a été observée pour l'énergie d'activation E_{a2} ce qui pourrait être un signe de la diminution de l'énergie des défauts qui est due à la substitution du bismuth par le lutécium.

Le tableau IV.5 : Énergies d'activation du système $Bi_{2-x}Lu_xWO_6$ (avec x= 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1)

	$Bi_{1,6}Lu_{0,4}WO_6$		$Bi_{1,4}Lu_{0,6}WO_6$		$Bi_{1,2}Lu_{0,8}WO_6$		$BiLuWO_6$	
	Exp.	Mod.	Exp.	Mod.	Exp.	Mod.	Exp.	Mod.
E_{a1} (eV)	1,17(4)	1,16(5)	1,25(5)	1,26(6)	1,17(5)	1,17(6)	1,10(4)	1,09(6)
E_{a2} (eV)	1,38(7)	1,38(4)	1,34(8)	1,35(8)	1,30(6)	1,31(7)	1,25(5)	1,24(5)

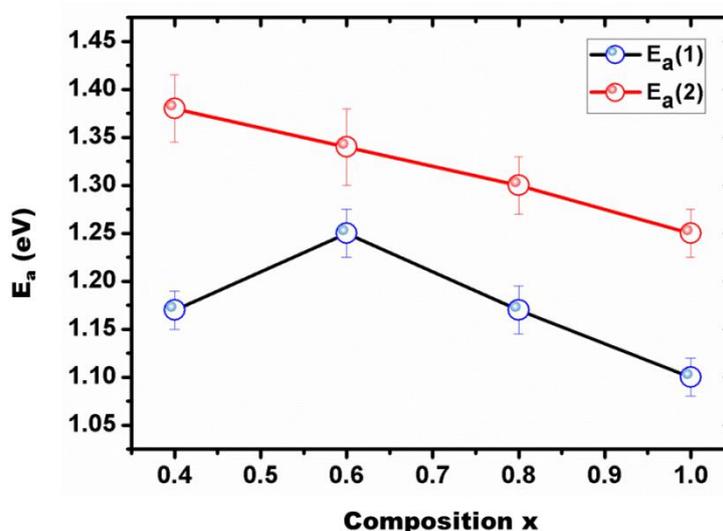


Figure IV.13 : Evolution des énergies d'activation en fonction du taux de substitution x.

IV.3.3 Impédances en fonction de fréquences

La **figure IV.14** montre l'évolution des impédances imaginaires et réelles en fonction de la fréquence et de la température.

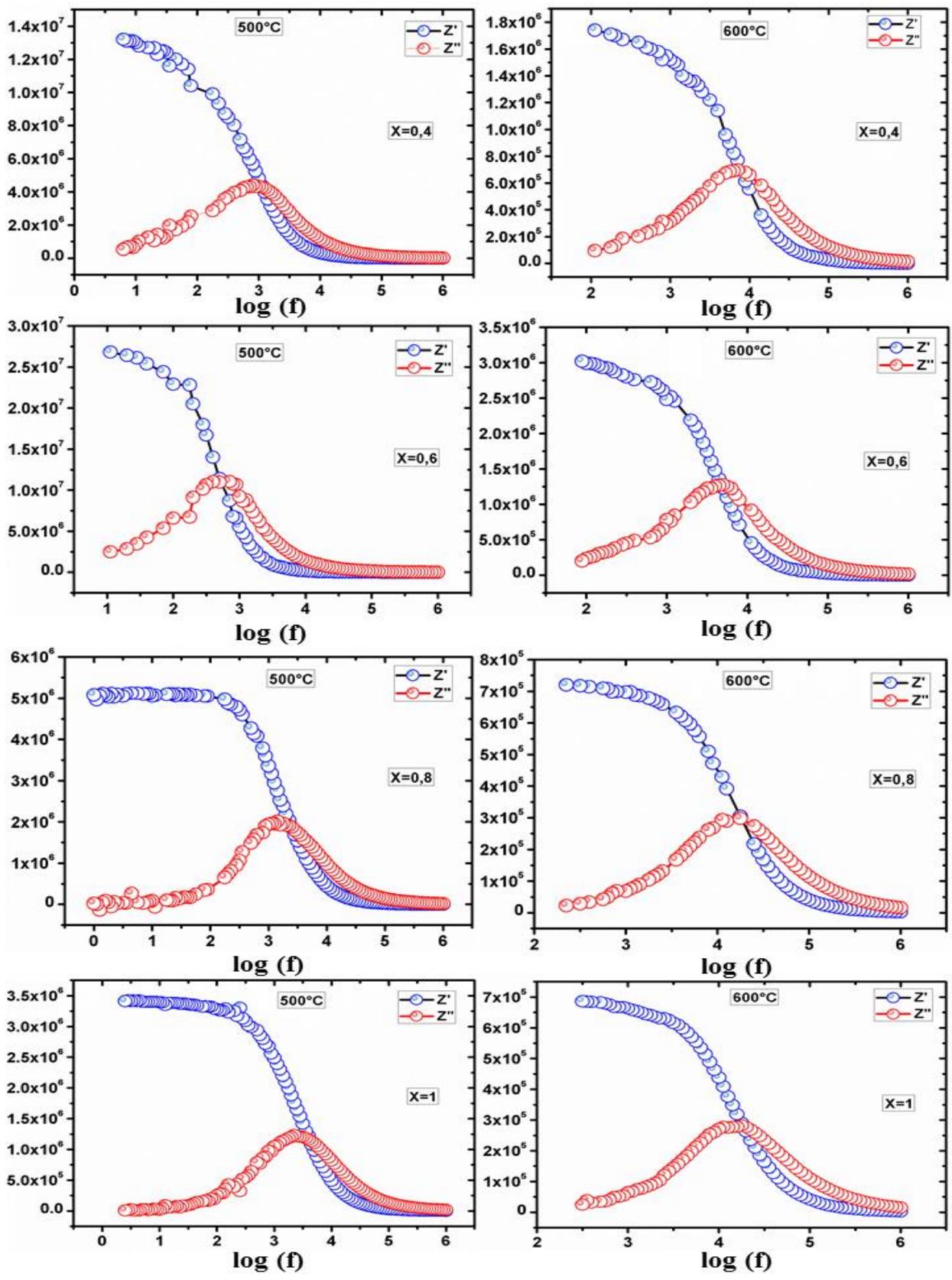


Figure IV.13 : Évolution des impédances en fonction des fréquences et de température.

Nous observons que l'ordre de la grandeur de Z' de chaque échantillon diminue avec l'augmentation à la fois de la température et de la fréquence. Les valeurs de l'impédance réelle se confondent à environ 10^5 Hz ce qui pourrait être attribuable à la libération des charges d'espaces. Les courbes montrent aussi l'aspect de relaxation des échantillons. L'échantillon à $X=0,6$ présente le caractère le plus résistif par rapport aux autres échantillons. En effet, la diminution de Z' en fonction de la température et de la fréquence indique également l'augmentation de la conductivité en courant alternatif [13-14]. L'impédance imaginaire Z'' , quant à elle, présente un maximum Z''_{\max} pour l'échantillon $x=0,6$. Ce maximum se déplace à haute fréquence avec l'augmentation de la température ce qui est signe du phénomène de la perte d'impédance. L'élargissement du pic montre la dépendance de la température du phénomène de relaxation [13-14].

IV.4 Conclusion du chapitre

Les mesures électriques ont été réalisées sous air pour le tungstate de bismuth BWO et la solution solide monoclinique BLWO. Les conductivités et les énergies d'activations ont été déterminées sous courant alternatif. Deux mécanismes de conduction sont observés :

- Le premier mécanisme observé à relativement basse température ($T < 500^\circ\text{C}$) correspond à une conduction due essentiellement aux défauts **extrinsèques**, d'énergies moyennes (1,15 eV), issus des différentes étapes de la préparation de ces matériaux.
- Le deuxième mécanisme observé à haute température correspondrait plutôt à une conduction à plus haute énergie d'activation (1,3 eV), liée à la formation de défauts intrinsèques, en particulier de défauts de Schottky.

L'interprétation des mesures SIE et des évolutions en fonction de la température est complexe. Il apparait donc deux faits importants à prendre en considération :

- les composés étudiés présentent des défauts extrinsèques, issus de leur élaboration, avec une énergie d'activation à basse température peu variable en fonction de la composition x ; ce sont ces mêmes défauts extrinsèques qui peuvent avoir un effet majeur au niveau des centres luminescents.
- des défauts lacunaires type Schottky seraient observables à haute température, avec une énergie d'activation décroissante avec la composition x ; à ce stade de l'étude, cette décroissance reste à interpréter.

Références bibliographiques

- [1] D. Johnson, Zview, Impedance software, Version 2.1a, Scribner Associates Inc, (1990-1998)
- [2] A. K. Jonscher, Phys. Stat. Solidi a, 32 (1975) 665-576.
- [3] A. K. Jonscher, Chelsea Dielectric Press, London, (1983).
- [4] E. Warburg, Ann. Phys. Chem., 67 (1899) 493-499.
- [5] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, Solid State Ion., 129 (2000) 63-94.
- [6] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, Solid State Ion., 151 (2002) 111-121.
- [7] J. Liu, C.G. Duan, W.G. Yin, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy, Phys. Rev. B 70 (2004) 144106 (1-7).
- [8] E.P. Kharitonova, V.I. Voronkova, V.K. Yanovskii, J. Inorg. Mater., 41 (7) (2005) 757–759
- [9] V.I. Utkin, Y.E. Roginskaya, V.I. Voronkova, V.K. Yanovskii, B.S. Galyamov, Y.N. Venevtsev, J. Phys. Status Solidi A, 59 (1980) 75–82.
- [10] H. Ait ahsaine, M. Zbair, M. Ezahri, A. Benlhachemi, B. Bakiz, F. Guinneton, M. Arab, J-R. Gavarrri, Ceram.Int. 41 (2015) 15193-15201.
- [11] J.R. Macdonald, Solid State Ion., 13 (1984) 147–149.
- [12] W. Wieczorek, J. Płocharski, J. Przyłuski, S. Głowinkowski, Z. Pajak, Solid State Ion., 28 (1988) 1014–1017.
- [13] C.K. Suman, K. Prasad, R.N.P. Choudhary, J. Mater. Sci., 41 (2006) 369-375.
- [14] N. Ortega, A. Kumar, P. Bhattacharya, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, Phys. Rev. B, 77 (2008) 014111 (1-10).

Chapitre V:

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS LUMINESCENTES DU SYSTÈME $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Lu}_{(x)}\text{WO}_6$

Ce chapitre présente les propriétés luminescentes du système Bi_2WO_6 - BiLuWO_6 , sous excitation UV. Le rôle de la substitution chimique sera discuté en relation avec les défauts structuraux cités précédemment.

V.1. Dispositif expérimental

Le dispositif Micro-Raman décrit dans le chapitre II utilise comme source d'excitation UV un laser à argon ionisé émettant une longueur d'onde de 364 nm (3,4eV) et dont la puissance est fixée à 5 μ W. Les échantillons polycristallins sont des pastilles ayant un diamètre de 12,1 \pm 0,1 mm obtenue après compression de la poudre sous une pression de 6 kbar. Toutes les mesures sont enregistrées dans le domaine spectral variant entre 400 et 1200 nm avec un temps d'acquisition de 100 millisecondes. Le dispositif expérimental est illustré dans la **figure V.1**.

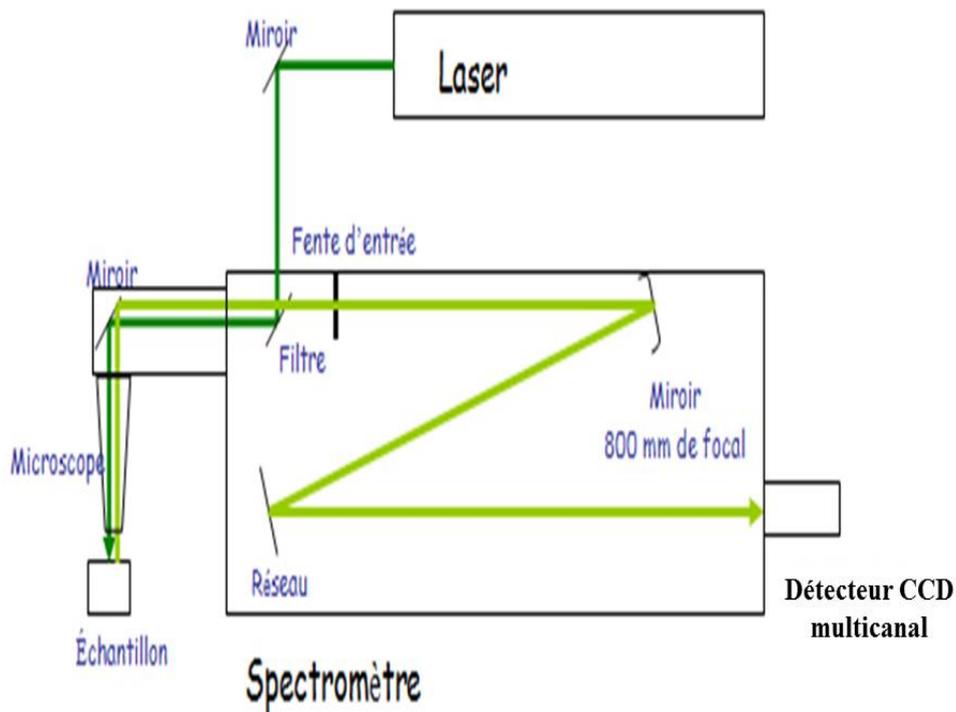


Figure V.1 : dispositif d'acquisition des mesures de luminescence sous rayonnement UV

V.2 Propriétés photoluminescentes sous excitation UV

V.2.1. Décomposition des bandes d'émissions

Les spectres de photoluminescence (PL) enregistrés portent sur un large domaine énergétique qui s'étale de 1 à 3,1 eV (ou de 1240 à 400 nm en longueur d'onde). Nous constatons que l'intensité des spectres $I_{PL}(E)$ augmente avec la composition x en lutécium.

Chaque spectre exprimé en énergie, $I_{PL}(E)$, a été décomposé en plusieurs composantes spectrales de type gaussien. Trois gaussiennes G1, G2 et G3 ont été nécessaires pour reconstituer chaque bande expérimentale PL, pour chaque composition x . Chaque composante

$G_{i(i=1-3)}$ est fonction de l'énergie E (ou de la longueur d'onde) et a été caractérisée par son intensité intégrée (surfaces I_1 à I_3), la position de son maximum et sa largeur à mi-hauteur. Ces paramètres ont été utilisés par les auteurs [1-2] pour qualifier et quantifier les émissions d'échantillons photoluminescents. La **figure V.2** représente les bandes d'émissions G1, G2 et G3 du tungstate de bismuth BWO. Dans le cas de la phase BWO, les composantes G1, G2 et G3 correspondent respectivement aux émissions dans l'infrarouge proche (1,3 eV ou 950 nm), dans le rouge (1,8 eV ou 690 nm) et dans le vert (2,4 eV ou 520 nm). Compte tenu des largeurs des bandes, ces indications colorées restent de simples approximations. Les émissions observées pour notre série sous excitation UV concernent les couleurs usuelles s'étendant du bleu au rouge (puis au proche infrarouge).

La **figure V.3** représente les spectres de photoluminescence expérimentaux et les composantes gaussiennes calculées des différents échantillons. Le résultat des adaptations de ces gaussiennes aux profils expérimentaux est très satisfaisant.

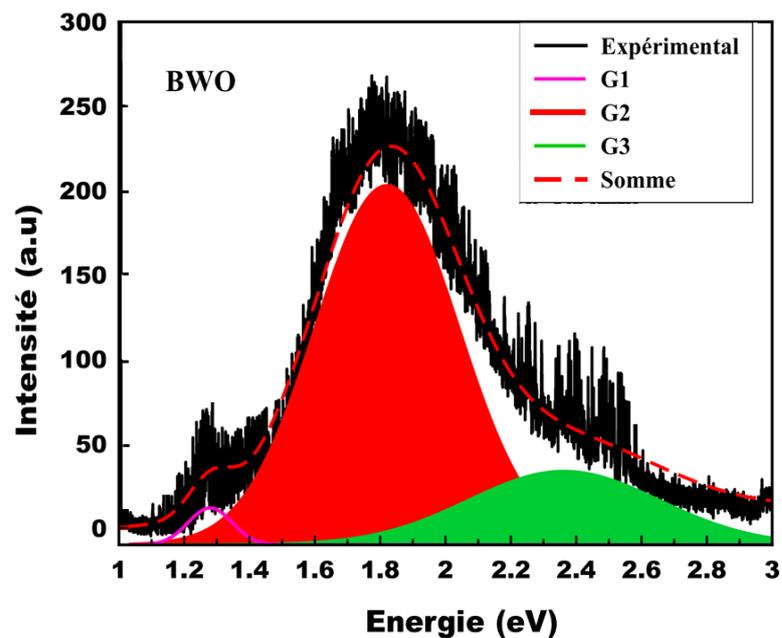
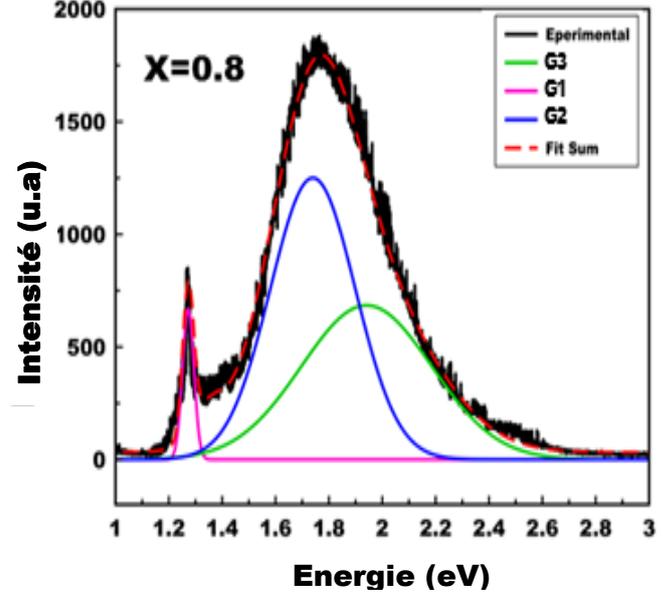
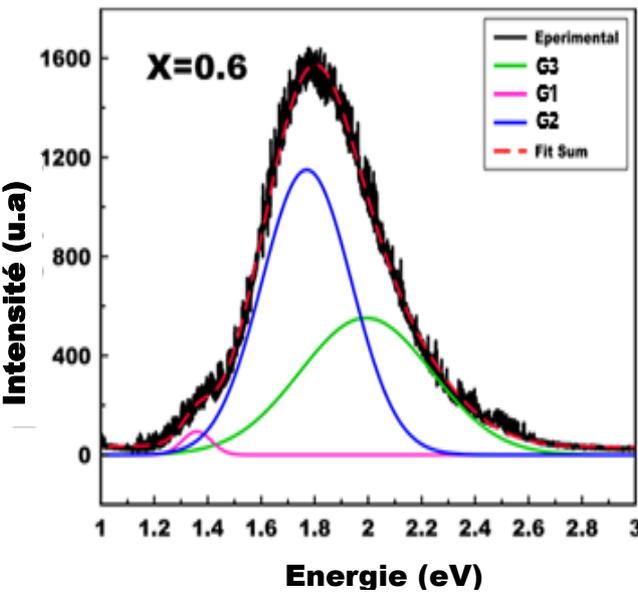
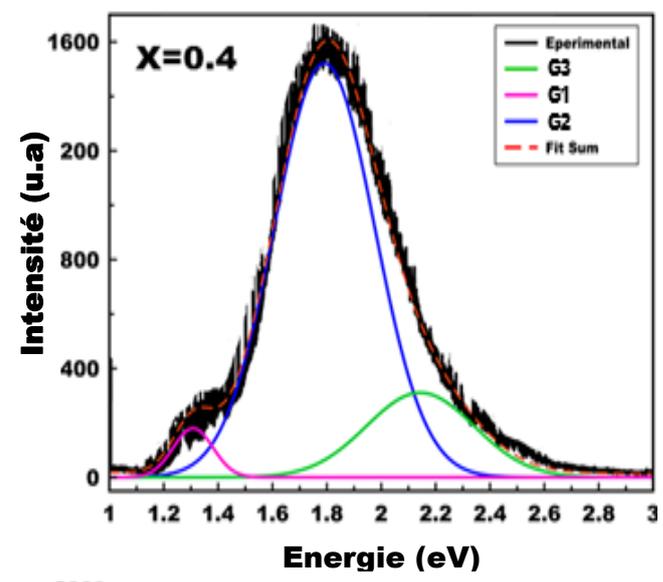
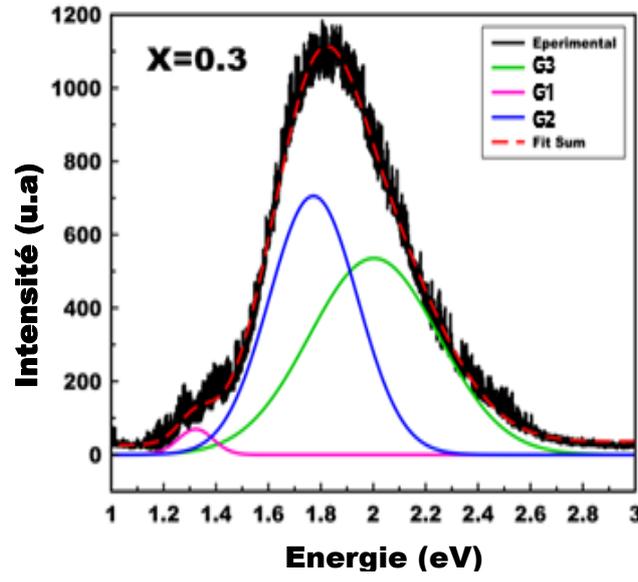
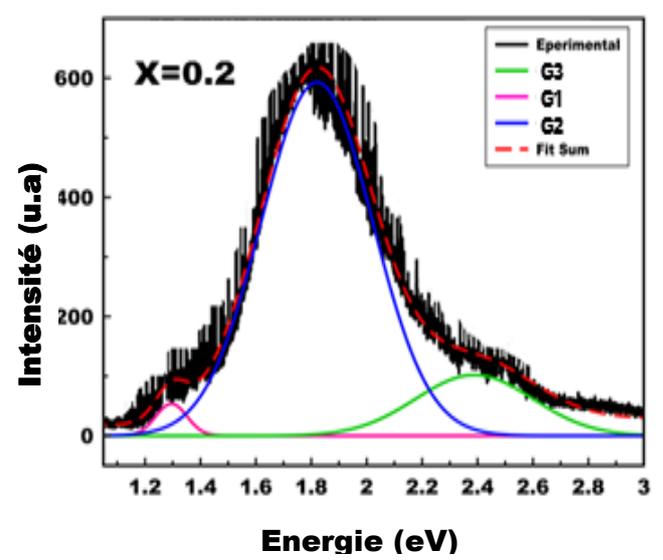
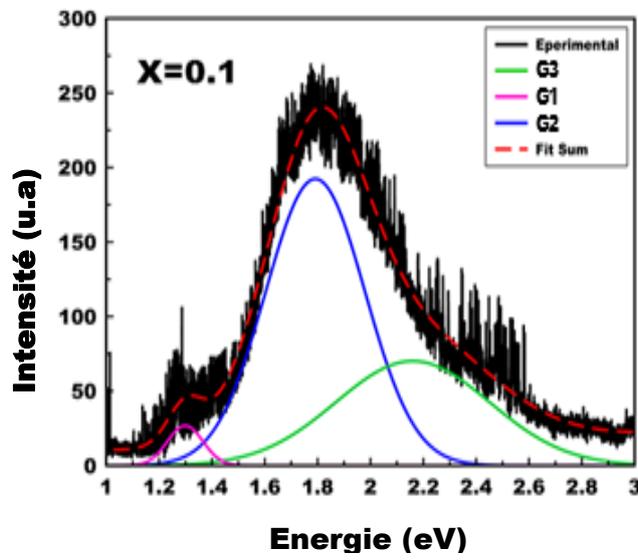


Figure V.2 : Les émissions rouges et vertes de l'échantillon BWO sous rayonnement UV ($\lambda_{exc} = 364\text{nm}$)



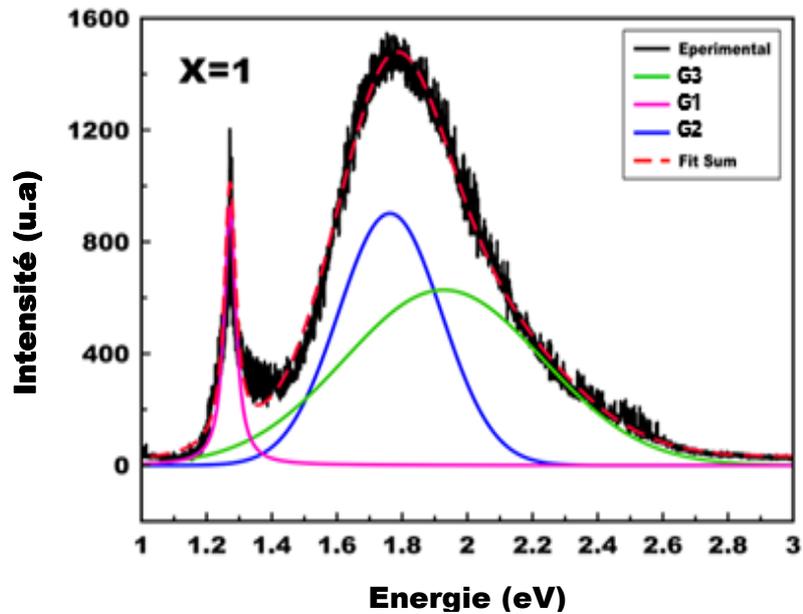


Figure V.3 : Spectres de photoluminescence sous excitation UV (3,4eV) : bandes d'émissions expérimentales du système $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiLuWO}_6$. En pointillés la somme calculée des intensités des trois composantes.

Le **tableau V.1** regroupe les caractéristiques de chaque gaussienne après adaptation : l'énergie du maximum des courbes G_i , l'intensité intégrée I_i et la largeur à mi-hauteur ΔE pour les divers échantillons.

Tableau V.1 : caractéristiques des profils calculés G_1 , G_2 et G_3 : Énergie, intensité et largeur à mi-hauteur.

		Énergie du maxima (eV)	Intensité (a,u)	FWHM (eV)
BWO	G1	1,27	16	0,08
	G2	1,80	216	0,24
	G3	2,25	72	0,26
X=0,1	G1	1,28	27	0,08
	G2	1,79	193	0,22
	G3	2,16	71	0,34
X=0,2	G1	1,29	54	0,07
	G2	1,77	476	0,20
	G3	2,10	162	0,37
	G1	1,32	70	0,08
	G2	1,77	771	0,21

$X=0,3$	G3	2,02	460	0,29
$X=0,4$	G1	1,32	126	0,09
	G2	1,78	1118	0,20
	G3	1,96	547	0,31
$X=0,6$	G1	1,35	128	0,08
	G2	1,77	1129	0,21
	G3	1,97	528	0,29
$X=0,8$	G1	1,27	670	0,02
	G2	1,73	1251	0,19
	G3	1,94	685	0,29
$X=1$	G1	1,27	925	0,02
	G2	1,76	902	0,19
	G3	1,92	628	0,36

V.2.2. Analyse et discussion des spectres de PL

Récemment, la luminescence des tungstates de type scheelite ou wolframite a été interprétée en termes de transfert de charges électroniques dans les oxyanions complexes $(\text{WO}_4)^{2-}$ ou en termes des défauts luminescents WO_3 [3]. En utilisant un modèle d'orbitale moléculaire pour les oxyanions $(\text{WO}_6)^{6-}$, Van Oosterhout et al [4] ont montré que l'état excité correspondait à la transition électronique de l'orbitale 2p de l'oxygène (O2p) à l'orbitale 5d du tungstène (W5d) avec une symétrie t_{2g} (Figure V.4).

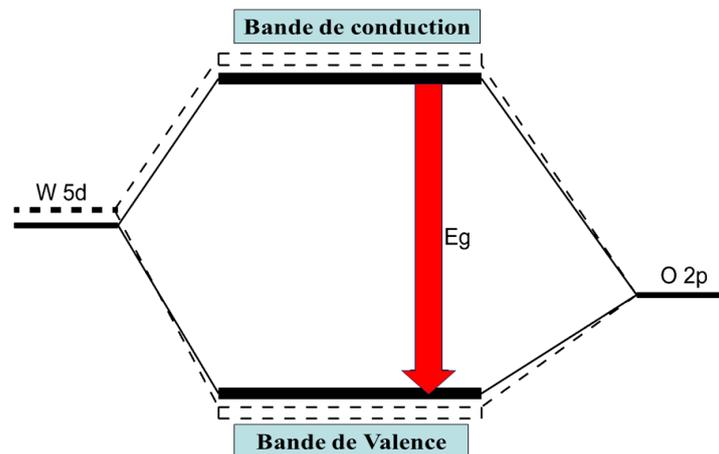


Figure V.4 : Schéma des orbitales W5d et O2p constituant la bande de valence et de conduction.

Suivant ce modèle, les spectres d'émission impliquent des transitions à partir des doubles niveaux $^3T_{1u}$ (états triplets) au niveau interne $^1A_{g1}$ (état singulet). D'autres auteurs [2, 5-7] ont proposé des interprétations similaires : certains d'entre eux ont décrit les émissions de

base dans le cas des structures de type scheelite à l'aide de transitions de deux états triplets 3T_1 et 3T_2 vers l'état fondamental 1A_1 (transfert de charge dans oxyanions $(WO_4)^{2-}$), ou de deux triplet ${}^3T_{1u}$ et ${}^3T_{2u}$ vers l'état fondamental ${}^1A_{1g}$ dans le cas des structures de wolframite (transfert de charge dans oxyanions $(WO_6)^{6-}$). Dans le cas d'oxyanions $(WO_6)^{6-}$ octaédriques, deux transitions supplémentaires correspondant à des énergies plus faibles ont également été envisagées.

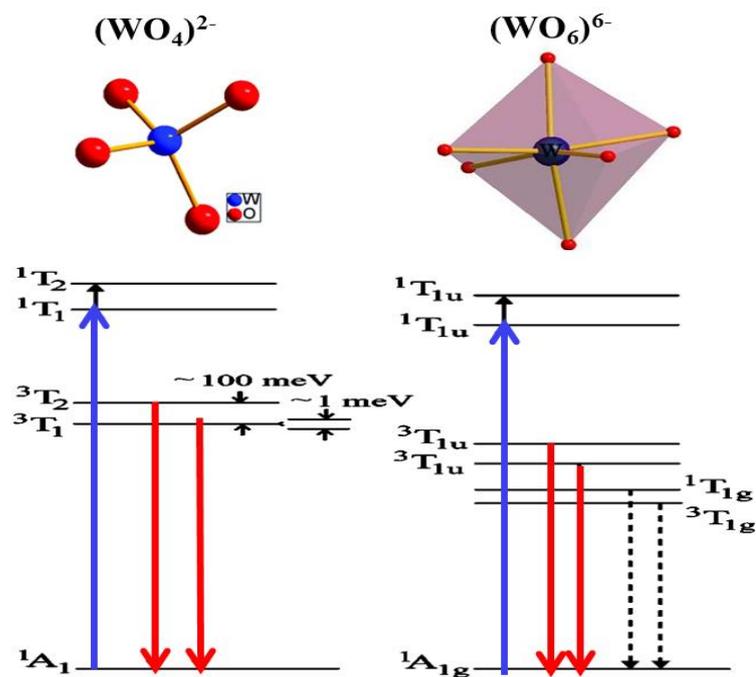


Figure V.5 : Les niveaux d'énergie du processus de la photoluminescence dans les structures scheelite $(WO_4)^{2-}$ et dans les structures wolframite $(WO_6)^{6-}$ [2].

Les flèches bleues et rouges dans la **figure V.5** montrent l'émission et l'absorbance dans le cas des deux structures. Les flèches en pointillé indiquent les transitions interdites. Rappelons que l'état fondamental 1A_1 peut être assimilé à une configuration où les orbitales O2p de l'oxygène sont totalement occupées et où les orbitales antiliantes W5d du tungstène sont vides : le spin total est alors $S=0$.

Les termes spectroscopiques 3T ou 1T correspondent à l'état excité où un électron de l'oxygène est passé sur un des niveaux W5d du tungstène, en laissant un électron non apparié sur l'oxygène. Selon le nombre de spin, on distingue deux états excités caractéristiques d'énergies et de nature différentes : l'état singulet instable (1T : le spin total $S=0$) et l'état Triplet (3T : le spin total $S=3$).

Dans le cas des composés à base de bismuth, les signaux de photoluminescence sous excitation UV ont été déjà attribués aux transitions internes du bismuth [8] : les auteurs ont

utilisé des calculs théoriques pour justifier les émissions de longueurs d'onde comprises entre le domaine UV-visible de 300 à 600 nm et les émissions dans le proche infrarouge (PIR) c'est à dire dans la gamme spectrale de 800 nm à 1500 nm (ou plus). Les émissions PIR ont été fréquemment observées dans divers matériaux à base de bismuth dopé, y compris dans les verres [9-10]. Ces émissions PIR dépendent des énergies d'excitation et du matériau matrice lui-même. Les origines de ces émissions sont encore largement discutées dans la littérature. Ces émissions pourraient être générées par des espèces de bismuth tel que Bi^{2+} , Bi^+ ou par des molécules plus complexes à base de bismuth faisant office de défauts luminescents.

La composante spectrale G1 que nous observons dans le PIR s'intensifie avec la composition en lutécium. Elle apparaît comme étant très fine (environ 0,08 eV) au fur et à mesure qu'on substitue le bismuth par le lutécium. L'origine de cette composante G1 de faible énergie reste incertaine actuellement. H. Wang et al. [11] dans leur étude sur le tungstate de zinc ZnWO_4 ont interprété une bande d'émission PIR large, centrée sur 990 nm (avec des longueurs d'onde comprises entre 850 et 1100 nm), comme étant liée à la présence de centres de défauts luminescents, principalement dus à des lacunes d'oxygène. En d'autres termes, leur large signal en proche infrarouge serait lié aux défauts luminescents liés aux groupements $(\text{WO}_6)^{6-}$.

Dans notre cas, la composante G1 observée à 991 nm (ou 1,27 eV) est une bande de faible largeur à mi-hauteur, donc associée *a priori* à des centres actifs isolés. Comme l'intensité de cette bande G1 est fortement conditionnée par la composition x en lutécium, cette émission pourrait résulter d'une transition due à des espèces spécifiques de bismuth agissant comme centres actifs luminescents, comme précédemment suggéré [8-9]. Lorsque la composition x en lutécium augmente, le réseau s'appauvrissant en bismuth, ces espèces actives pourraient apparaître comme des défauts plus isolés, ce qui donnerait lieu à une forte sensibilisation sous excitation UV. En d'autres termes, pour une faible concentration en lutécium, la faible intensité de cette composante G1 pourrait résulter d'un effet de "trempe", par excès de défauts.

Dans la **figure V.6**, chaque gaussienne est caractérisée par son intensité et son énergie en fonction de la composition x.

Nous pouvons ainsi remarquer que :

- Pour la composante G1, on constate une évolution croissante progressive de l'énergie dans la région biphasée ($0,1 < x < 0,4$) de 1,27 à 1,32 eV, puis une

évolution anormale de l'énergie dans la solution solide monoclinique ($0,4 \leq x \leq 1$); l'intensité intégrée reste faible dans le domaine biphasé, puis augmente fortement avec x dans le domaine monoclinique monophasé.

- Pour la composante G2, l'énergie diminue progressivement de 1,8 à 1,75 eV lorsque x augmente et l'intensité intégrée augmente avec x dans le domaine biphasé, puis reste constante dans le domaine monophasé.
- Pour la composante G3, l'énergie décroît dans le domaine biphasé puis reste constante dans le domaine monophasé; l'intensité augmente dans le domaine monophasé, puis reste quasi constante dans le domaine monophasé.

Les intensités des deux composantes G2 et G3 ont donc des comportements similaires en fonction de x , avec deux évolutions différentes selon les domaines, biphasé ou monophasé, considérés. Les valeurs quasi-constantes de ces intensités pour $x > 0,4$ indiquent clairement qu'elles sont donc caractéristiques des groupements anioniques $[\text{WO}_6]^{6-}$ et des structures. La composante d'intensité élevée G2 (avec un maximum à $x = 0,8$) correspond à une émission dans le rouge (1,8 eV) et a pu être attribuée à la transition autorisée ${}^1\text{T}_{1u} \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$ des groupements tungstates. La composante G3 (2,4 eV, c'est à dire dans le vert ou le bleu-vert) pourrait être liée aux transitions ${}^3\text{T}_{1u} \rightarrow {}^1\text{A}_g$.

Les intensités globales des données expérimentales (issues des profils expérimentaux d'émission donc correspondant aux sommes des G_i) sont présentées dans la **figure V.7** en fonction de la composition x . On observe que ces intensités augmentent dans le domaine biphasé et qu'elles se stabilisent dans le domaine monophasé. L'augmentation dans le domaine biphasé ne fait que confirmer l'apparition progressive de la phase monoclinique qui est donc la source des émissions d'intensités croissantes avec x . Corrélativement des centres luminescents directement liés au lutécium sont donc exclus du fait de cette évolution en fonction de x .

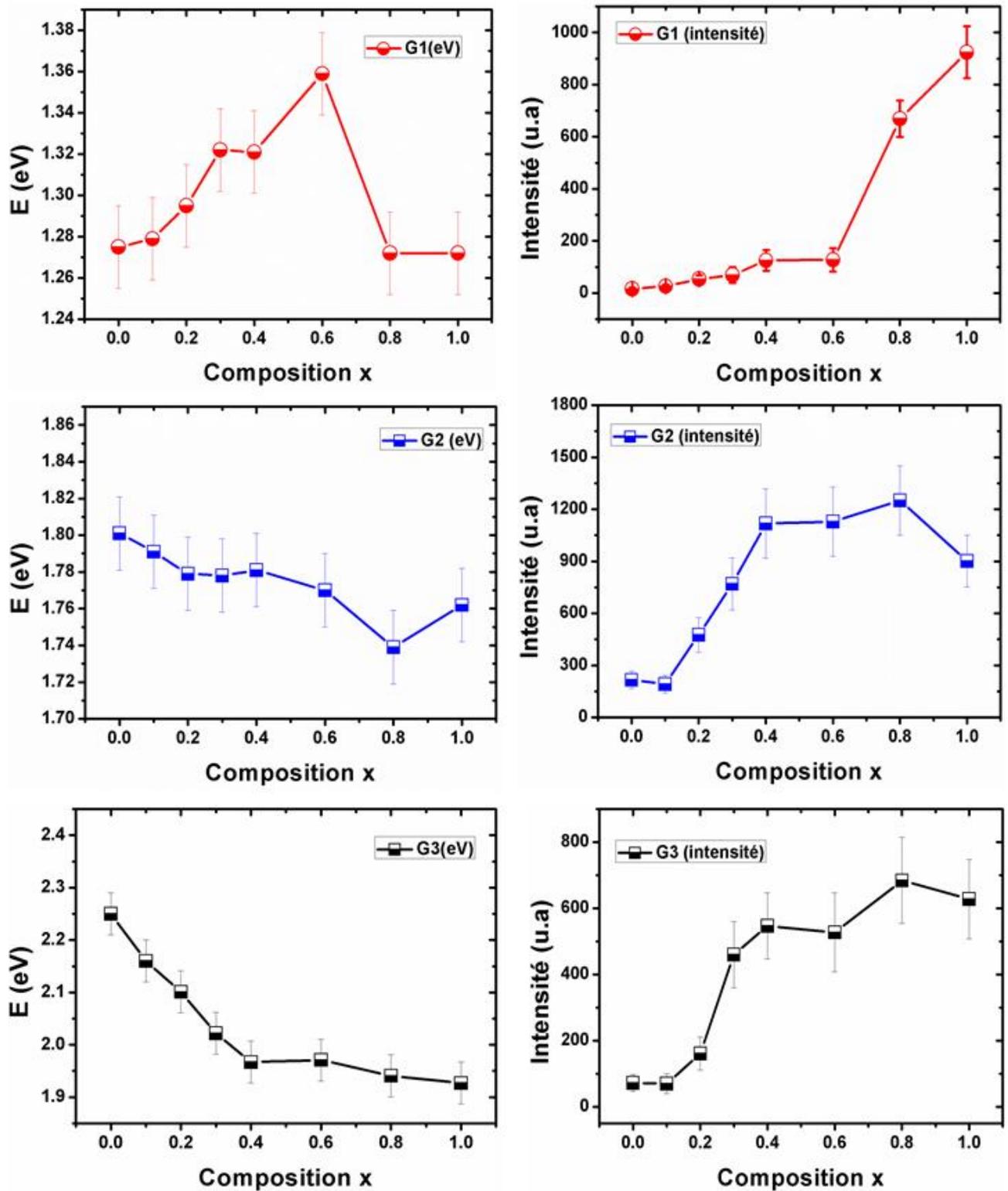


Figure V.6 : Variation de l'énergie E_{max} et de l'intensité intégrée (surfaces) des trois gaussiennes G1, G2 et G3, avec $I_i(x) = \int G_i(x, E) dE$ $i = 1,2,3$

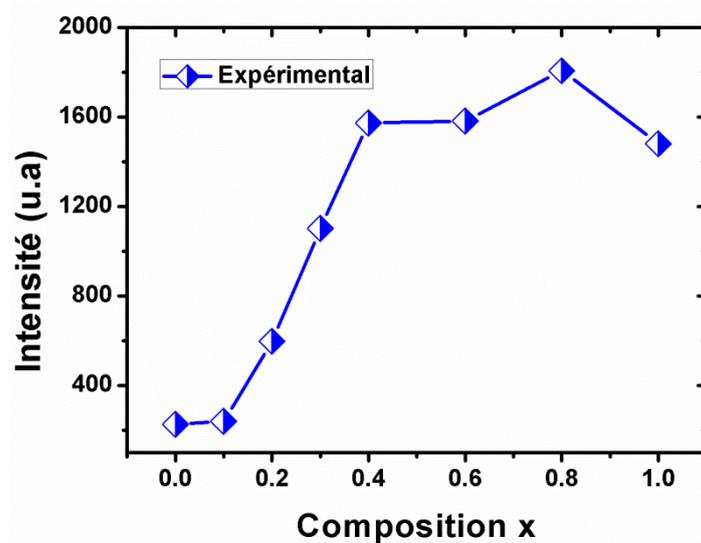


Figure V.7 : Variation en fonction de x de l'intensité expérimentale intégrée $I(x) = \int I(x, E) dE$

V.3 Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité

Dans cette section nous traduisons les spectres de luminescence expérimentaux en couleurs apparentes pour l'œil humain. À terme il s'agit d'évaluer la capacité pour nos matériaux d'être utilisés comme émetteurs lumineux au niveau des technologies de diodes électroluminescentes (DEL) par exemple.

À toute source de lumière, de composition spectrale déterminée, il a été possible d'associer une couleur accessible à l'œil humain, à partir d'un calcul permettant de positionner de coordonnées chromatiques x, y et z, définies dans le cadre d'un diagramme de chromaticité CIE établi en 1931. Ces coordonnées ont été historiquement déterminées à partir d'un principe de base revenant à considérer que toute couleur observable par l'œil humain peut être définie ou reconstruite à partir de trois couleurs fondamentales : le bleu, le vert et le rouge.

Les coordonnées x, y et z sont calculées à partir des composantes trichromatiques X, Y et Z, elles-mêmes déterminées à partir des données spectrales énergétiques du rayonnement de la source lumineuse.

Chaque composante X, Y et Z est obtenue de la manière suivante :

- Des fonctions colorimétriques (tabulées) relatives à la perception de l'œil humain x^* , y^* et z^* (figure ci-dessous), ont été définies expérimentalement de telle sorte que l'on puisse prévoir une couleur quelconque à partir de ces trois fonctions ;

- À partir du spectre émis d'intensité $I(\lambda)$, où λ est une longueur d'onde, on calcule :

$$X, Y \text{ ou } Z = k \int (x^*, y^* \text{ ou } z^*) \cdot I(\lambda) \cdot d\lambda$$

entre les bornes utiles pour l'œil humain (430-700 nm).

- Puis on normalise en calculant $(x, y, \text{ ou } z) = (X, Y \text{ ou } Z) / (X+Y+Z)$. Le blanc idéal correspond dans cette définition à $x = y = z = 1/3$.

Il suffit donc d'utiliser un spectre en unités arbitraires et d'effectuer ce calcul. La normalisation élimine les unités et permet de prévoir ce que verra l'œil humain. Toute couleur sera définie uniquement à partir de deux coordonnées x et y .

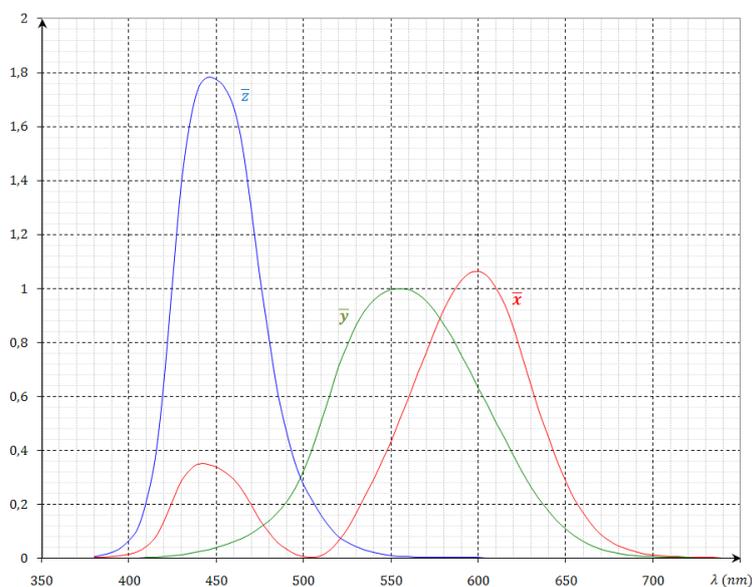


Figure V.8 : Fonctions colorimétriques issues des tables expérimentales, servant à restaurer toutes les couleurs [12].

Nos données de photoluminescence exprimées sous la forme $I(x, \lambda)$ (et non sous la forme représentée en énergie) ont été utilisées pour calculer le coordonnées x et y associées aux couleurs des émissions, dans le cadre général du diagramme de chromaticité CIE 1931. Chaque spectre des composés BWO et BLWO a fait l'objet de calculs de grandeurs X, Y, Z :

$$X, Y \text{ ou } Z = k \int (x^*, y^* \text{ ou } z^*) \cdot I(x, \lambda) \cdot d\lambda$$

Les diverses coordonnées chromatiques x, y et z en ont été déduites.

La **figure V.8** présente le diagramme de chromaticité CIE 1931 sur lequel nous avons placé les points (x, y) représentatifs des couleurs pour les compositions $x=0/0,1/0,2/0,4/0,6/0,8$ et 1. Les coordonnées calculées (x, y) sont indiquées dans le **tableau**

V.2. Ces couleurs sont situées dans le domaine orange-rouge, d'où l'éventuelle application de ce composé dans l'éclairage à l'état solide (*solid state lighting*) ou dans les lampes DEL à émission rouge-orange.

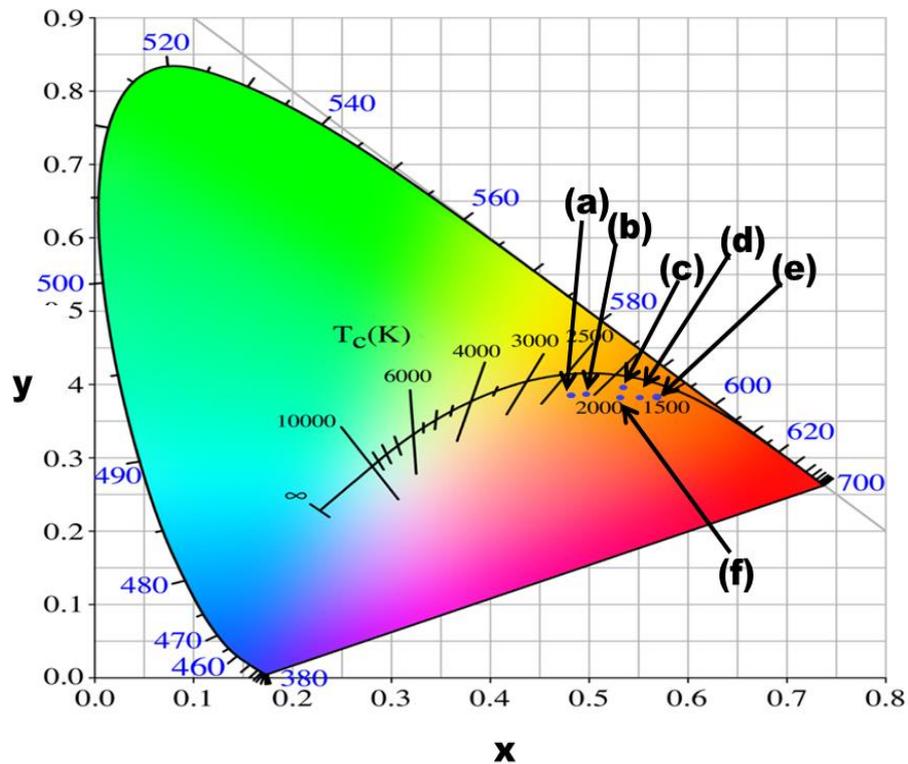


Figure V.9 : Diagramme CIE1931 des échantillons synthétisés : (a) : BWO, (b) $x=0,1$, (c) : $x=0,2$, (d) : $x=0,4$, (e) : $0,6$ et (f) : $x=1$ (BiLuWO_6).

V.4 Température de couleur

La température de couleur d'une source est la température du radiateur de Planck, dont le rayonnement a la même chromaticité que celle du stimulus donné. De façon usuelle, rares sont les sources à avoir des spectres semblables aux corps noirs. Ainsi, la notion de température de couleur proximale a été définie comme étant la température de Planck dont la couleur perçue ressemble le plus, dans des conditions d'observations spécifiées, à celle d'un stimulus donné de même luminosité [13].

La température de couleur proximale d'une source lumineuse, notée T_{cp} , a été évaluée par la méthode de McCamy [14], à partir des coordonnées chromatiques calculées x et y . Cette relation est donnée par l'expression suivante :

$$T_{cp} = -437n^3 + 3601n^2 - 6861n + 5514.31$$

Où l'expression n est donnée par l'équation :

$$n = (x-x_e)/(y-y_e)$$

L'épicentre de la chromaticité est à : $x_e=0.3320$ et $y_e=0.1858$.

La température de couleur proximale d'une source donnée caractérise sa teinte. Les lumières de teintes chaudes (Jaunes-Rouge) ont des températures de couleur inférieures à 3000 K et les lumières de teintes froides (Bleu-violet) ont des températures de couleur comprises entre 5000 K et 10000 K. Les couleurs émises par nos matériaux sont situées dans le domaine de température de teinte froide compris entre 2789 K et 2550 K.

Le tableau V.2 rapporte les valeurs des indices de chromaticité et les leurs température de couleur proximale.

Tableau V.2 : Les valeurs de chromaticité (x,y) et les température de couleur spectrale.

Composé	x	y	T(K)
BWO	0,461	0,401	2789
10%	0,480	0,404	2655
20%	0,494	0,407	2592
40%	0,535	0,420	2557
60%	0,551	0,407	2668
80%	0,560	0,403	2765
100%	0,535	0,413	2570

V.5 Conclusion du chapitre

Nous avons observé une influence progressive de la substitution chimique du bismuth par le lutécium sur les spectres de photoluminescence sous rayonnement monochromatique UV. L'analyse des signaux expérimentaux montre qu'il est possible de décomposer les spectres en trois composantes dans le PIR, l'orange-rouge et le jaune-vert.

La photoluminescence sous excitation UV monochromatique est être fortement associée à la formation de la structure monoclinique induite par la substitution du bismuth par le lutécium.

Les composantes G2 (rouge) et G3 (verte) ont des intensités croissantes dans le domaine biphasé et constantes dans la phase solution solide monoclinique ce qui démontre que ces émissions ne dépendent que de la structure et des groupements WO_6 . Les décroissances des énergies très nettes dans le domaine biphasé et les valeurs quasi constantes dans le domaine monophasé confirment la relation forte entre centres émetteurs et structure monoclinique.

La composante G1 est pour sa part fortement liée à l'introduction du lutécium dans le réseau : mais cette émission dans le PIR apparaît sous la forme d'une bande très fine et ne peut être liée qu'à des défauts isolés, sans doute différents des lacunes d'oxygène liées aux octaèdres WO_6 , mais dont les émissions n'auraient été observées que sous formes de bandes PIR très larges. D'autre part cette composante voit son intensité s'accroître de manière significative dans le domaine monophasé monoclinique et non pas dans le domaine biphasé. Il est donc très probable que cette émission pourrait provenir d'espèces actives liées au bismuth de type regroupement moléculaire (groupement spécifique du Bi). Mais ces espèces actives seraient inactives par effet de trempage pour les valeurs faibles de x et seraient rendues plus actives lorsque x augmente, dans la mesure où la fraction de bismuth diminue.

Le calcul des indices de chromaticité des échantillons préparés montre une tendance quasi-linéaire et évolutive des émissions de la couleur orange vers la couleur rouge avec l'augmentation de la fraction du lutécium. Dans la région des émissions appartenant au digramme CIE 1931, nos matériaux sont caractérisés par des teinte chaudes (Jaunes-Rouge) et ayant des températures de couleur inférieures à 3000 K. Ces matériaux pourraient être utiles dans le domaine des diodes électroluminescentes à émission orange-rouge, même avec des fractions faibles de lutécium.

Nous avons montré à travers ce chapitre la complexité du mécanisme de la photoluminescence sous UV de nos échantillons. La substitution pourrait être donc utilisée pour améliorer l'intensité, la couleur des émissions et avoir des propriétés évolutives.

Références bibliographiques

- [1] B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, M. Itoh, M. Koike, and I. K. Bailiff, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 205110 (1-9).
- [2] V.B. Mikhailik, H. Kraus, G. Miller, M.S. Mykhaylyk, D. Wahl, *J. Appl. Phys.*, 97 (2005) 083523 (1-8).
- [3] V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, L. L. Nagornaya, V. D. Ryzhikov, F. Savikhin, G. Svenson, I. A. Tupitsina, *Radiat. Meas.*, 29 (1998) 247-250.
- [4] A. B. J. von Oosterhout, *Chem. Phys.* 67 (1977) 2412-2418.
- [5] V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jonsson, M. Kirm, A. Kotlov, A. Lushchik, V.A. Nefedov, B.I. Zadneprovski, *Nucl. Instrum. Meth. A* ., 486 (2002) 395-398.
- [6] A.E. Ovechkin, V.D. Ryzhikov, G. Tamulaitis and A. Žukauskas, *J. Phys. status solidi A*., 103 (1987) 285-290.
- [7] R. Grasser, E. Pitt, A. Scharmann, G. Zimmerer, *J. Phys. status solidi b*., 69 (1975) 359-368.
- [8] V. O. Sokolov, V. G. Plotnichenko, E. M. Dian, *Opt. Lett.* ., 33 (2013) 1488-1490.
- [9] R. Cao , M. Peng , J. Zheng , Qiu , Q. Zhang , *J. Opt. Soc. Am.*, 16 (2012) 18505-18514.
- [10] B. Xu , D. Tan , S. Zhou , Z. Hong , KN. Sharafudeen , J. Qiu . *J. Opt. Soc. Am.*, 20 (2012) 29105-29110.
- [11] H. Wang, F. Medina, M. S. Antonious, C. Parkanyi, J. E. Haky, D. M. Baird, and Y. D. Zhou, *Chem. Phys. Lett.*, 205 (1993) 497-501.
- [12] R. Sève. *Physique de la couleur. De l'apparence colorée à la technique colorimétrique.* Elsevier Masson, 1996
- [13] "Colorimetry", Commission internationale de l'éclairage, 2004, CIE 15-2004
- [14] (a) C.S, McCAMY, *Color Research and Application*, 17, (1992) 142-144.
(b) Errata, *Color Research and Application*, 18 (1993) 150.

Chapitre VI :

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHOTOCATALYTIQUES DU SYSTÈME $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Lu}_{(x)}\text{WO}_6$

Dans ce chapitre nous étudions l'activité photocatalytique de phases polycristallines de tungstates de bismuth, pures ou substituées au lutécium (Lu^{3+}). Ce chapitre présentera également une corrélation concise entre structure (défauts), surface spécifique, propriétés optiques et propriétés luminescentes.

VI.1 Analyse préliminaire avant photocatalyse

L'étude des propriétés photocatalytiques exige une bonne connaissance des énergies de gap. Compte tenu de l'importance des interactions au niveau des surfaces photocatalytiques, il a été nécessaire de procéder à des mesures de surfaces spécifiques en complément des analyses micrographiques déjà présentées précédemment.

VI.1.1. Spectroscopie de réflexion diffuse (SRD)

La spectroscopie de réflexion diffuse a été utilisée afin d'accéder aux valeurs des énergies de gap des matériaux impliqués dans les expériences de photocatalyse. Sous excitation UV (domaine de longueurs d'onde < 400 nm) la création de paires électrons-trous nécessite en général des matériaux à énergies de gap de moins de 3 ou 4 eV. Dans le cas de nos matériaux il faut distinguer les composés appartenant au domaine biphasé ($x < 0,4$) des composés appartenant à la solution solide ($x \geq 0,4$). Les mesures de SRD ont été effectuées pour tous les échantillons en prenant en compte que les valeurs des énergies de gap observables dans le domaine biphasé auront une valeur purement indicative alors que les valeurs obtenues dans le domaine monophasé caractériseront les énergies de gap des divers composés.

Compte tenu de ces réserves, nous avons étudié l'ensemble du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ avec x allant de 0 à 1. La **figure VI.1** montre le spectre de réflexion diffuse des huit composés synthétisés. Rappelons que l'absorbance α est reliée à la réflectance R par la relation : $\alpha = (1-R)^2/2R$. L'analyse des courbes pour une absorbance de 50 % montre que le composé BWO non substitué est caractérisé par une longueur d'onde de 450 nm alors que les composés substitués sont caractérisés par des longueurs d'onde situées dans le domaine 470 à 520 nm.

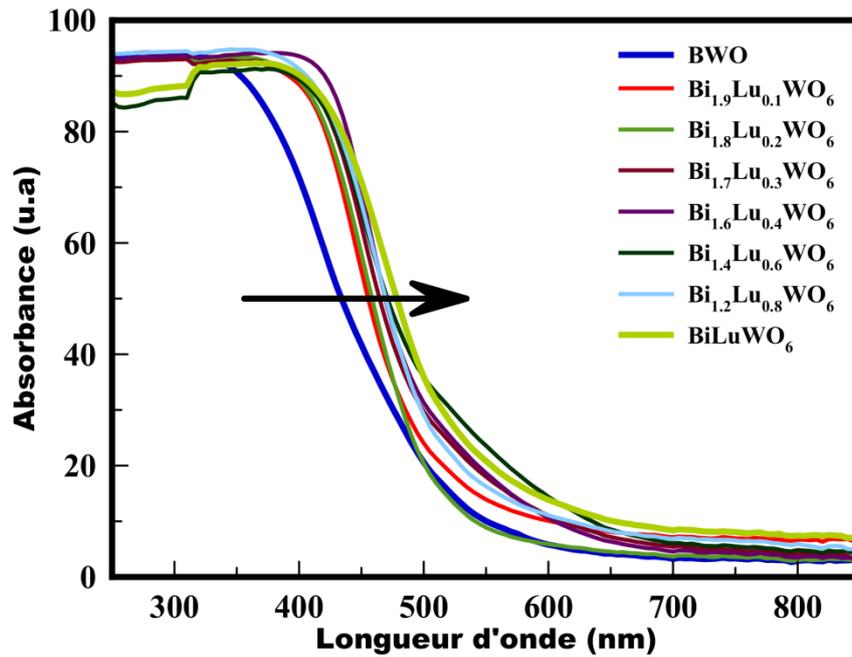


Figure VI.1 : Spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis (SRD) des échantillons synthétisés.

L'analyse des résultats de la SRD nous permet de déterminer la largeur de la bande interdite. En effet, l'absorption optique d'un semi-conducteur cristallin suit la loi [8]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{n/2}$$

Où α est le coefficient d'absorption (proportionnel à l'absorption A), ν est la fréquence de la lumière, E_g est l'énergie de la bande interdite, h la constante de Planck et B une constante.

Le coefficient n dépend des caractéristiques du semi-conducteur : si la transition est directe $n=1$, si elle est indirecte, $n=4$.

Dans le cas du tungstate de bismuth, la transition est directe, ce qui permet d'écrire [8]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Et l'énergie de gap E_g est déterminée par l'extrapolation linéaire de la limite d'absorption avec l'intersection des abscisses x (i.e quand $\alpha=0$ alors $E_g = h\nu$). La **figure VI.2** illustre les courbes de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).

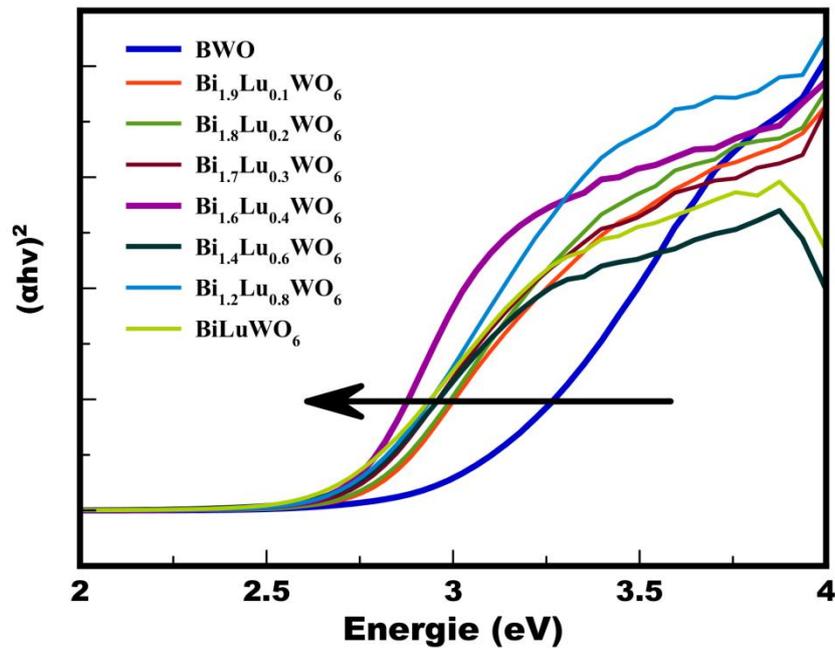


Figure VI.2 : Représentation énergétique : courbe de $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie (hv)

La tendance d'évolution de l'énergie par la substitution partielle du bismuth par le lutécium implique la création des niveaux intermédiaires entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), la tendance pourrait être expliquée aussi par la présence des orbitales 4f du lutécium dans le réseau matrice BWO. Dans ce contexte, Skorodumova et al. ont montré par des calculs théoriques de la densité d'états de certains composés dopés aux terres rares que les orbitales 4f peuvent être localisées près du niveau de Fermi des matériaux matrice.

L'évolution de l'énergie de la bande interdite E_g en fonction de x en lutécium est représentée dans la figure **figure V.3** et le **tableau VI.1**. Le tungstate pur BWO possède la haute valeur en énergie alors que le BiLuWO_6 a la plus basse énergie de gap.

Tableau VI.1 : Valeurs des énergies de la bande interdite E_g des photocatalyseurs préparés.

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1
	BWO	Domaine biphasé BWO+BLWO				Domaine monophasé BLWO		
E_g (eV)	2,8	2,63	2,6	2,57	2,54	2,51	2,46	2,42

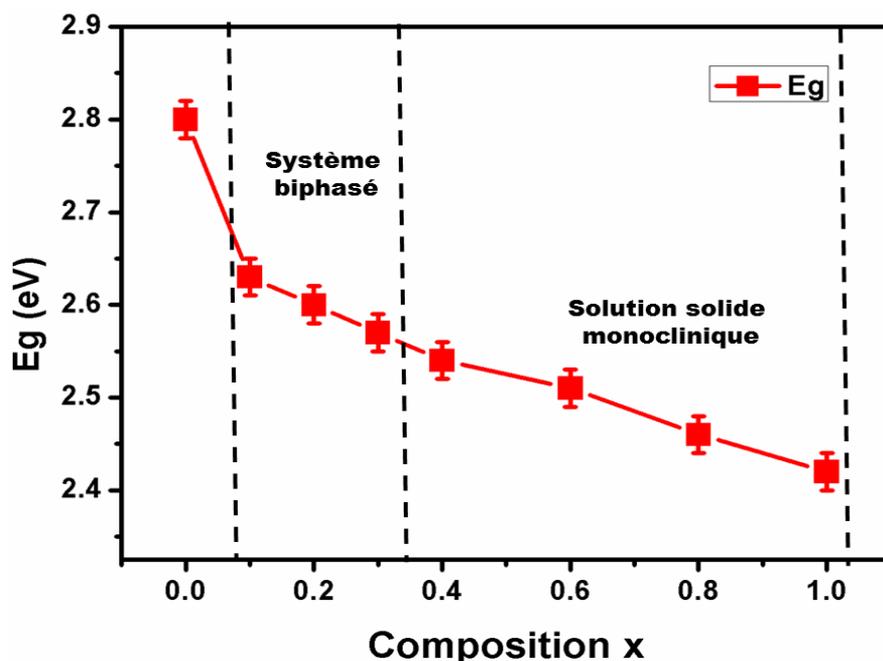


Figure VI. 3 : Évolution de l'énergie de la bande interdite E_g en fonction de la composition en lutécium x .

VI.1.2. Surface spécifique BET

Nous notons que des bonnes propriétés d'adsorption des réactifs polluants (colorants, pesticides) avec des grandes surfaces spécifiques sont des moyens facilitant la diffusion des réactifs et des produits de la réaction photocatalytique. L'influence de ce paramètre sur l'efficacité photocatalytique a été mise en évidence pour le tungstate de bismuth BWO par plusieurs auteurs [9]. Le dopage modifie en particulier le nombre de sites d'adsorption des polluants sur la surface ce qui permet d'augmenter l'efficacité catalytique.

Les mesures de la surface spécifiques ont été réalisés par adsorption d'azote N_2 à $-195^\circ C$ après un prétraitement de dégazage à $200^\circ C$ pendant 24h.

Les résultats de la surface spécifiques S_{BET} ont été représentés dans le **tableau VI.2**. La **figure VI.4**, quant à elle, illustre l'évolution de S_{BET} en fonction de x .

Tableau VI.2 : Surfaces spécifiques BET

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1
	BWO	Domaine biphasé BWO+BLWO				Domaine monophasé BLWO		
S_{BET} (m^2/g)	4,59	3,38	3,34	3,26	1,95	1,81	1,68	1,51

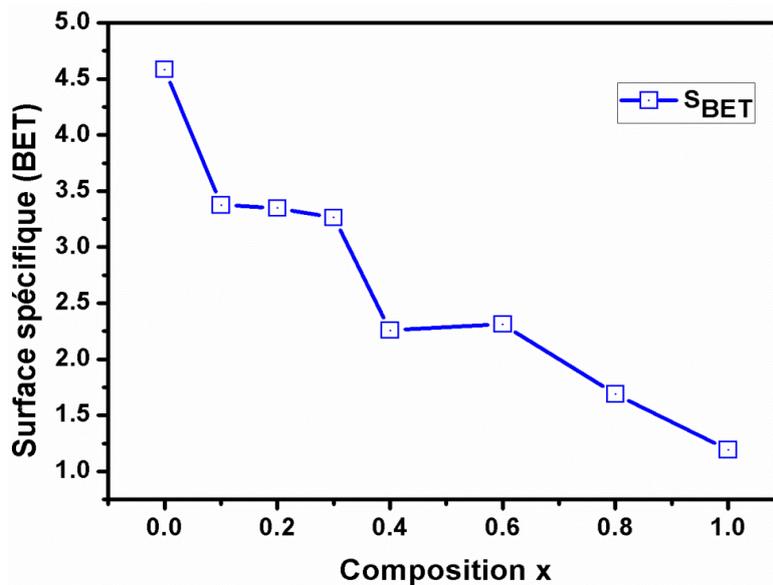


Figure VI.4 : Évolution de la surface spécifique BET en m²/g en fonction du taux du lutécium x.

On notera que cette surface spécifique diminue linéairement dans le cas des échantillons substitués BLWO. Ces résultats sont en bon accord avec les observations microstructurales notamment les analyses par la microscopie électronique à balayage, puisque pour BWO, 10%, 20% et 30% nous avons constaté des petits grains plus ou moins hétérogènes, tandis que les échantillons à 40%, 60%, 80% et 100% sont très cristallisés ce qui implique une faible surface spécifique par rapport aux autres échantillons.

VI.2 Évaluation de l'activité photocatalytique de $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$

VI.2.1. Présentation du test photocatalytique

La Rhodamine B (RhB) est un colorant de couleur rose utilisé dans l'industrie du textile. C'est un diacide présent sous sa forme cationique à un pH < 3,2. Au-delà de cette valeur, elle est sous forme zwitterionique et sa localisation peut avoir lieu en milieu basique [10] (Figure VI.5).

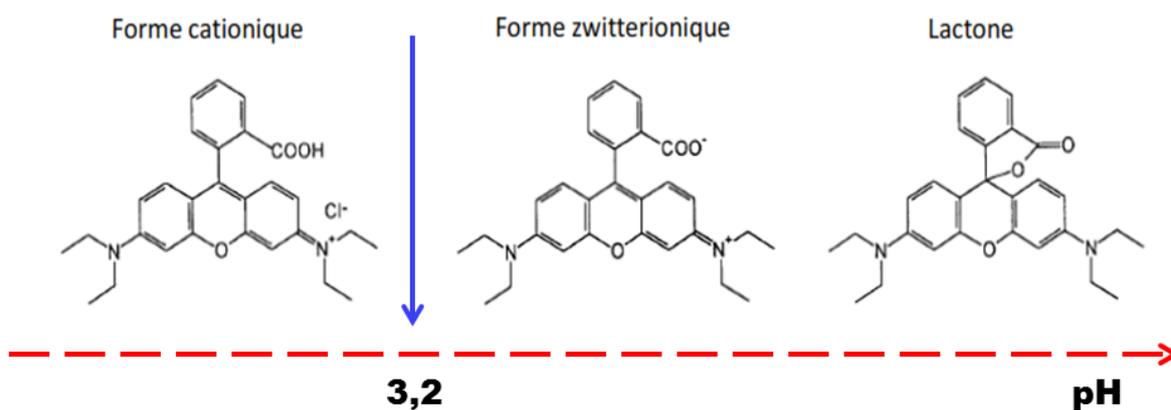


Figure VI.5 : Illustration des différentes formes de la rhodamine B en solution aqueuse selon le pH.

Le spectre d'absorbance et la couleur de la RhB sont donnés dans la **figure VI.6**.

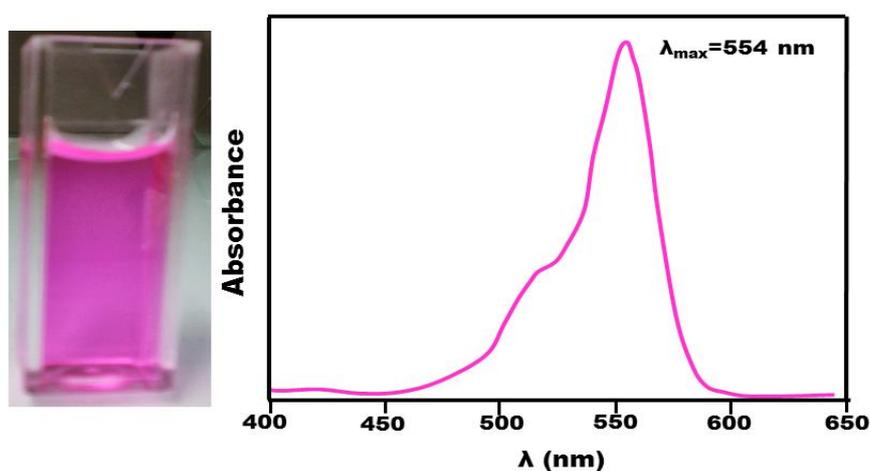


Figure VI.6 : A droite une image d'une solution aqueuse de la Rhodamine B (droite) et à gauche le spectre d'absorption d'une solution de la RhB (10^{-5} M)

VI.2.2. Protocole expérimental

Le montage photocatalytique (Photoréacteur) a été adapté au laboratoire : il est constitué d'une source lumineuse (lampe Puritek 7W du commerce) pilotée par une alimentation permettant de réguler l'intensité de l'éclairage émise. La chambre photochimique utilisée se compose d'un bécher, d'un agitateur et de parois en aluminium. Un système de refroidissement maintient la température de 25°C constante en fonction du temps (**Figure VI.7**).

Avant l'irradiation, 200 mg de photocatalyseur est dispersé dans 200 ml de la solution de Rhodamine B (10^{-5} M) dans un bécher. Le système est équilibré sous agitation magnétique et à l'abri de toute sorte de lumière pendant une heure pour atteindre l'équilibre d'adsorption-

désorption à la surface solide-liquide. La suspension est ensuite irradiée par 5 lampes UV mises en parallèles de puissance 7 W chacune. Des prélèvements de 5 ml ont été effectués chaque 10 min. Ces derniers sont pris via un dispositif de filtration, constitué d'une seringue et d'un filtre micropore. Les absorbances du filtrat sont ensuite mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible – UV 2300 en mode balayage (250-700 nm).

L'expérimentation comporte deux étapes essentielles :

- l'irradiation d'une solution contenant la RhB avec ou sans catalyseur.
- le prélèvement, pour analyses spectrométrique UV-visible, de faibles quantités de solution irradiée, à des temps bien déterminés.

Durant toutes les expérimentations, les concentrations initiales de RhB et de catalyseur sont fixées. Un système d'agitation permet d'assurer une homogénéité de chaque solution. Toute l'information sur la dégradation est contenue dans l'analyse en fonction du temps de la bande d'absorption caractéristique de la RhB, initialement localisée à 554 nm, issue de chaque prélèvement.

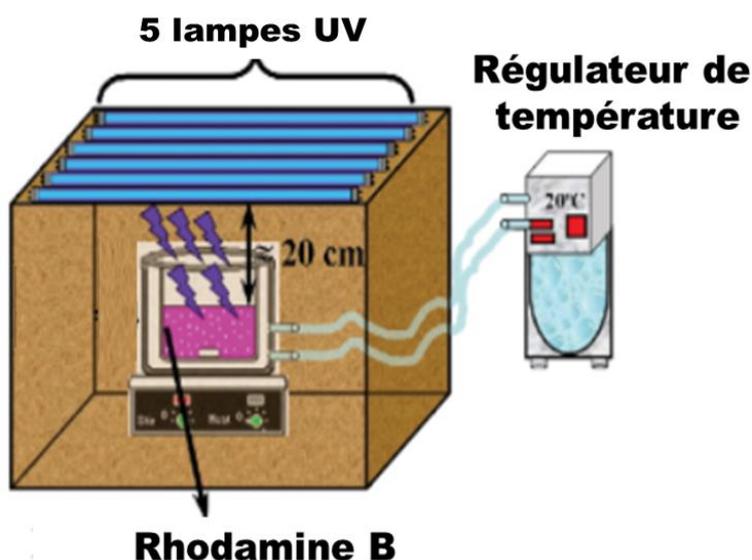


Figure VI.7 : Montage expérimental de la photocatalyse.

VI.2.3. Dégradation de la RhB sous Rayonnement UV

L'irradiation de la RhB en absence de catalyseur a permis de contrôler le taux de dégradation par photolyse sous irradiation UV. Celui-ci est négligeable dans la mesure où la rhodamine B est connue pour être stable sous un rayonnement UV (Figure VI.8). Nous constatons à partir de la figure ci-dessous qu'en absence de BWO ou BLWO, la bande à 554 nm reste invariante en fonction du temps en intensité et en longueur d'onde λ_{\max} .

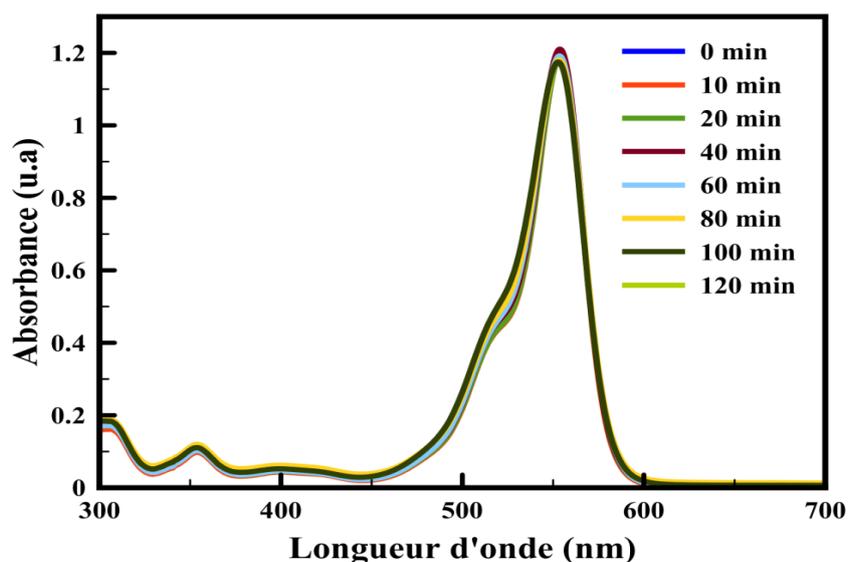


Figure VI.8 : Stabilité de la RhB irradiée sous UV pendant 2 heures

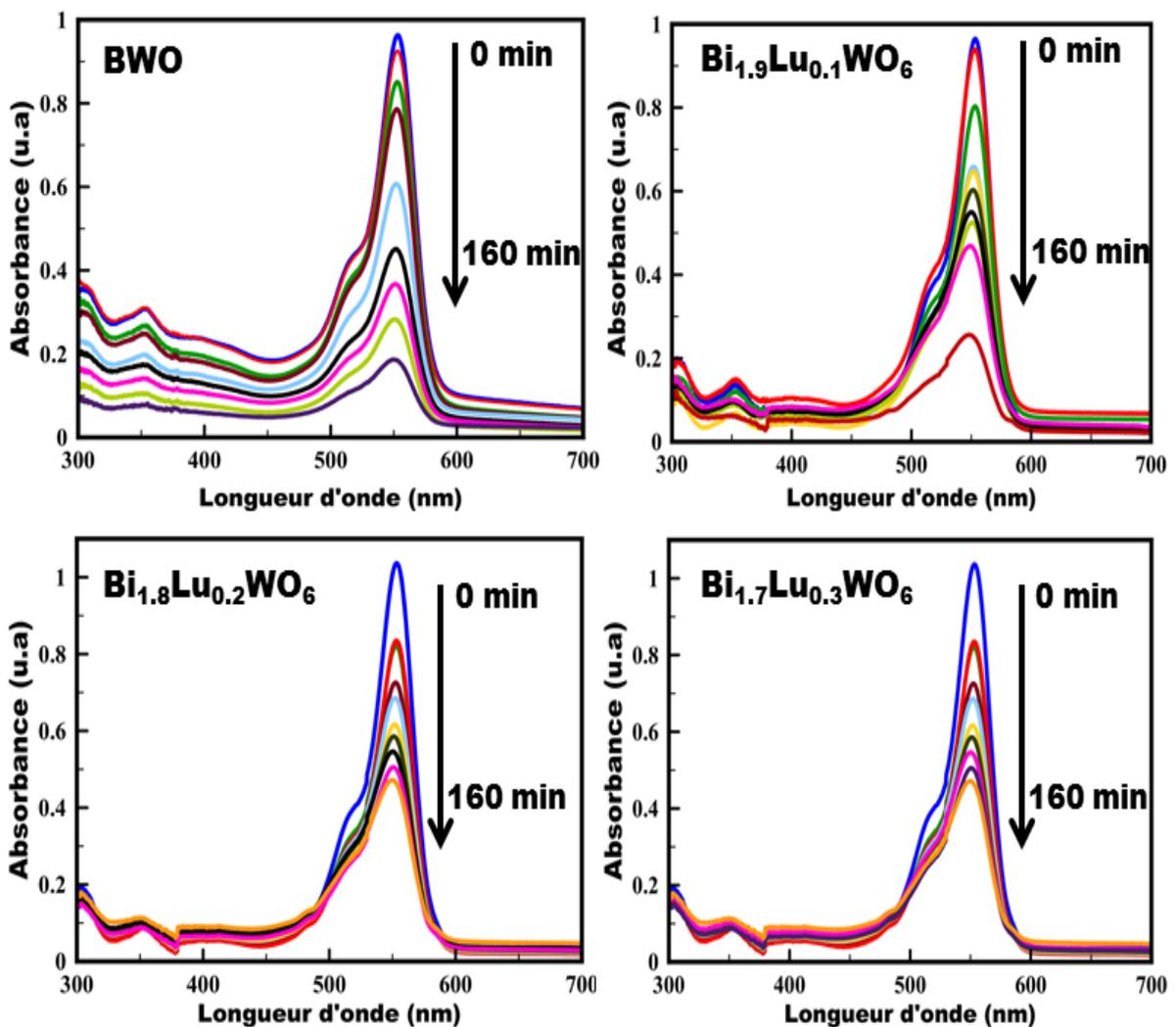
Les mesures photocatalytiques en présence de photocatalyseurs de type BWO et BLWO révèlent une double évolution des bandes d'absorption : l'intensité diminue en fonction du temps et le profil évolue avec un centroïde se décalant vers les faibles longueurs d'onde.

La **Figure VI.9** rassemble les profils de l'activité photocatalytiques de 0,2 L de solution de la RhB (10^{-5} Mol/L) avec présence de 200 mg de photocatalyseur. Nous y observons clairement une dégradation prononcée de la RhB par le tungstate de bismuth pur BWO, mais la photodégradation est de plus en plus faible avec l'augmentation du taux du lutécium. Le composé à $x=0,8$ présente la plus faible efficacité photocatalytique de 37%. Dans tous les tests, la longueur d'onde caractéristique de la RhB initialement de 554 nm diminue progressivement avec la présence des photocatalyseurs, ce qui implique une destruction de la structure conjuguée du chromophore et l'apparition de nouvelles molécules. Nous rappelons qu'il existe deux mécanismes [11] de la photodégradation de la RhB:

- La dégradation de la structure chromophore par les paires électron-trous. L'irradiation par des photons d'énergie supérieure à celle de bande interdite du matériau provoque la formation de la paire d'électrons-trous. Les photoélectrons issus de la bande de valence sont à l'origine des réactions de réduction et génèrent des radicaux, (hydroxyles, ions superoxydes) qui provoquent la dégradation du polluant. Mais, le polluant peut également interagir directement avec les trous photogénérés issus la

bande de valence du semi-conducteur. Dans cette approche, il s'agit d'une réaction chimique directe entre le photocatalyseur et le polluant.

- Un mécanisme éventuellement possible est la photosensibilisation qui peut se produire simultanément. Dans ce cas, la rhodamine absorbe la radiation et l'électron de la rhodamine ainsi excité passe dans la bande de conduction du photocatalyseur (sur lequel elle est adsorbée), lequel restitue cet électron à une espèce adsorbée en surface pour former une espèce chargée ($O_2^{\bullet-}$). Dans cette approche, la bande de valence (BV) n'est pas impliquée dans le mécanisme. Ce type de dégradation a été mis en évidence par RMN 1H par Fu et al [12] et consiste en une N-dé-éthylation successive de la rhodamine B se traduisant par un décalage de la longueur d'onde du maximum d'absorbance de la solution.



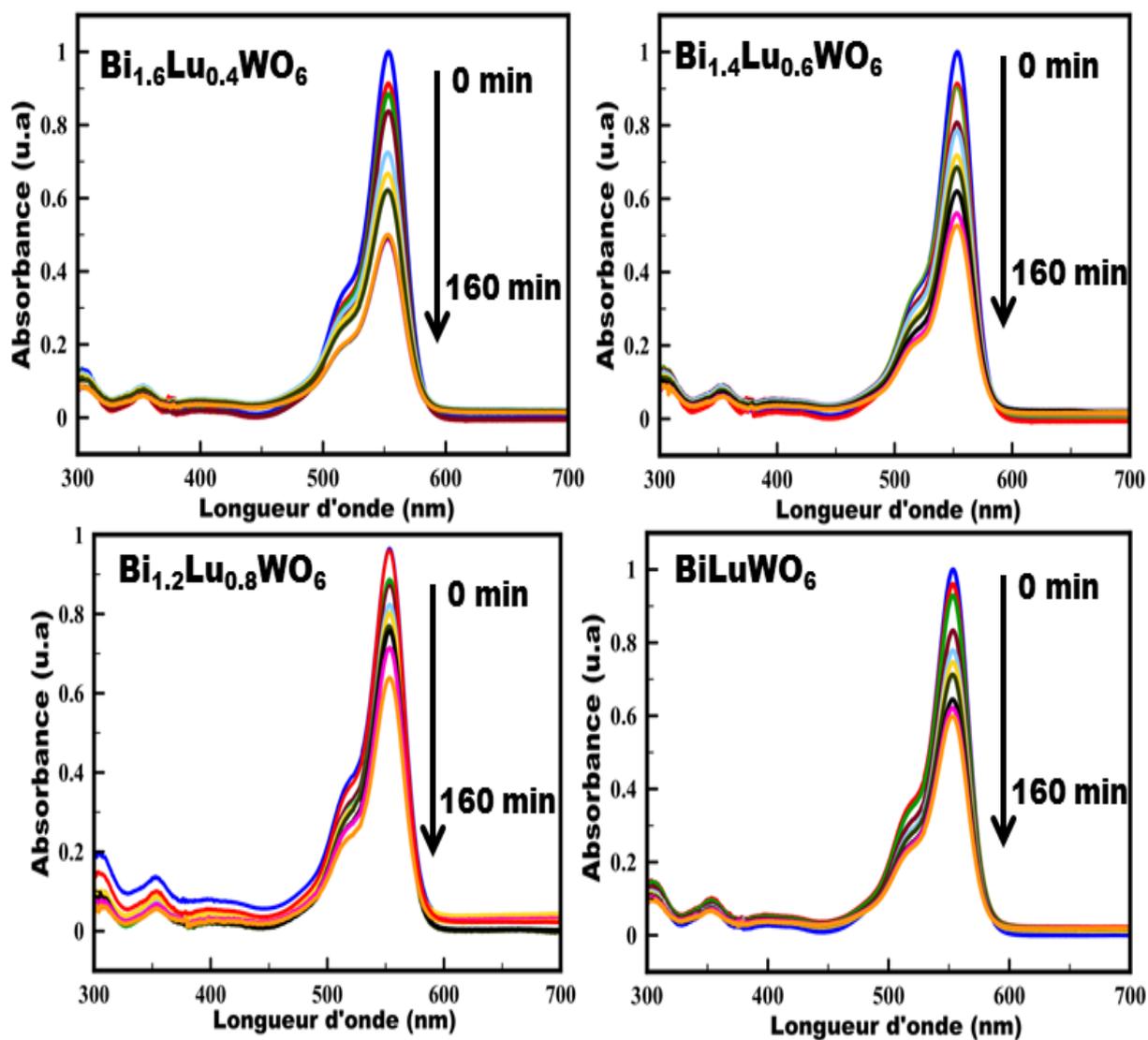


Figure VI.9 : Profil de l'activité photocatalytique des échantillons préparés.

La figure VI.10 illustre les deux voies de la dégradation de la Rhodamine B en présence d'un photocatalyseur. Les composés (1), (2), (3) et (4) présentent les intermédiaires connus de photodégradation de la RhB par la photosensibilisation [11].

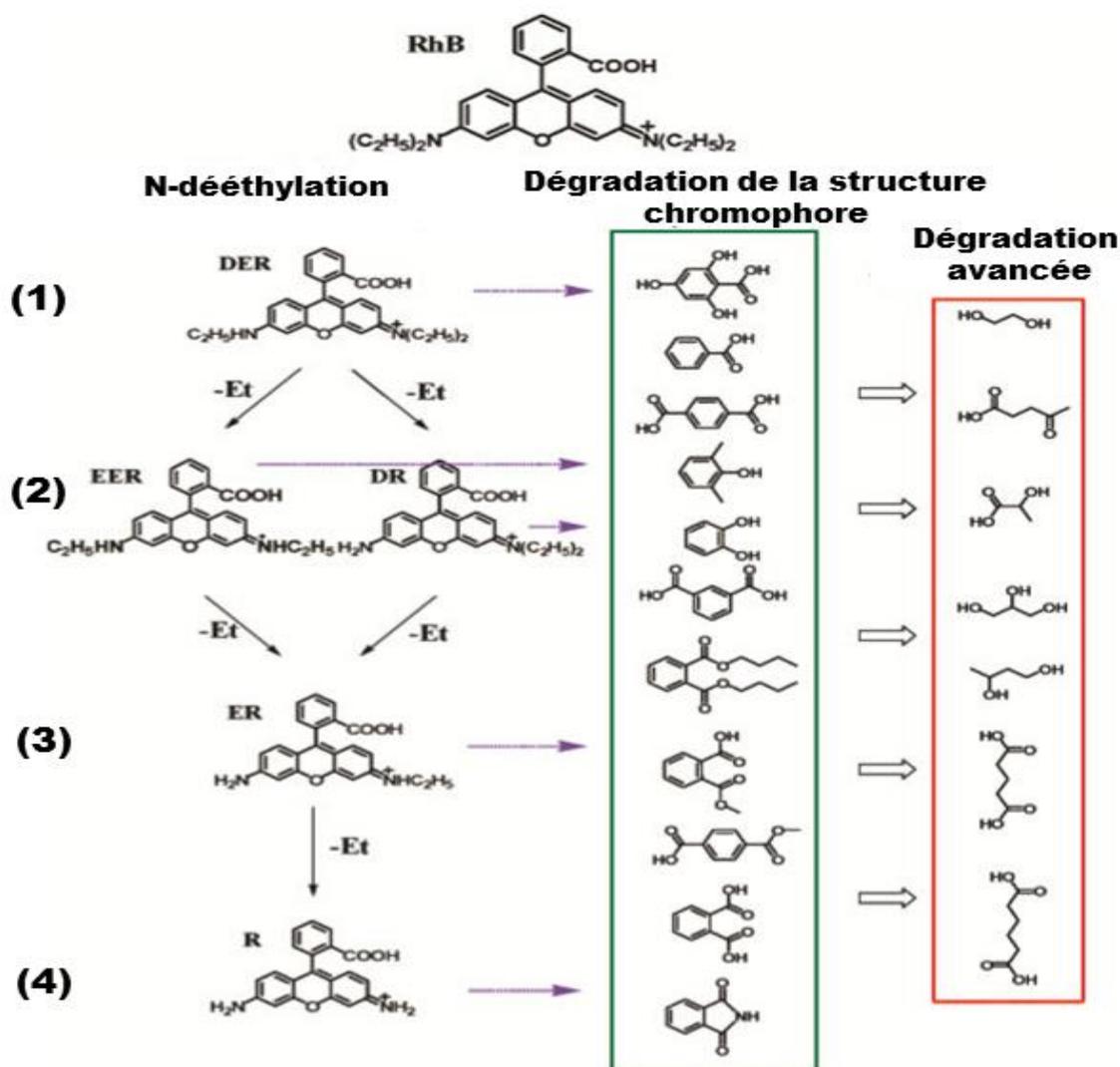


Figure VI.10 : Mécanisme de photodégradation de la Rhodamine B [11].

L'exploitation des résultats de la spectroscopie UV-Vis permet de calculer la constante cinétique de dégradation $k(x)$ pour chaque échantillon de composition x . Nous représentons dans la **figure VI.11** l'étude cinétique de la photodégradation de la RhB, la cinétique suit le modèle pseudo-premier ordre (modèle de Langmuir-Hinshelwood) décrit par l'équation [13] :

$$C(x,t) = C_0 \cdot \exp[-k(x) \cdot t]$$

où $C(x,t)$ et C_0 sont respectivement les concentrations de rhodamine B à un instant t d'irradiation et celles au démarrage des mesures, pour un échantillon de composition x . On observe ainsi une diminution progressive du rapport C/C_0 pour un instant t donné lorsque x augmente. **La Figure VI. 12** représente les constantes $k(x)$ en fonction de la composition x . On y confirme bien que la constante de cinétique est optimale pour $x=0$ (BWO) et diminue fortement lorsque x augmente.

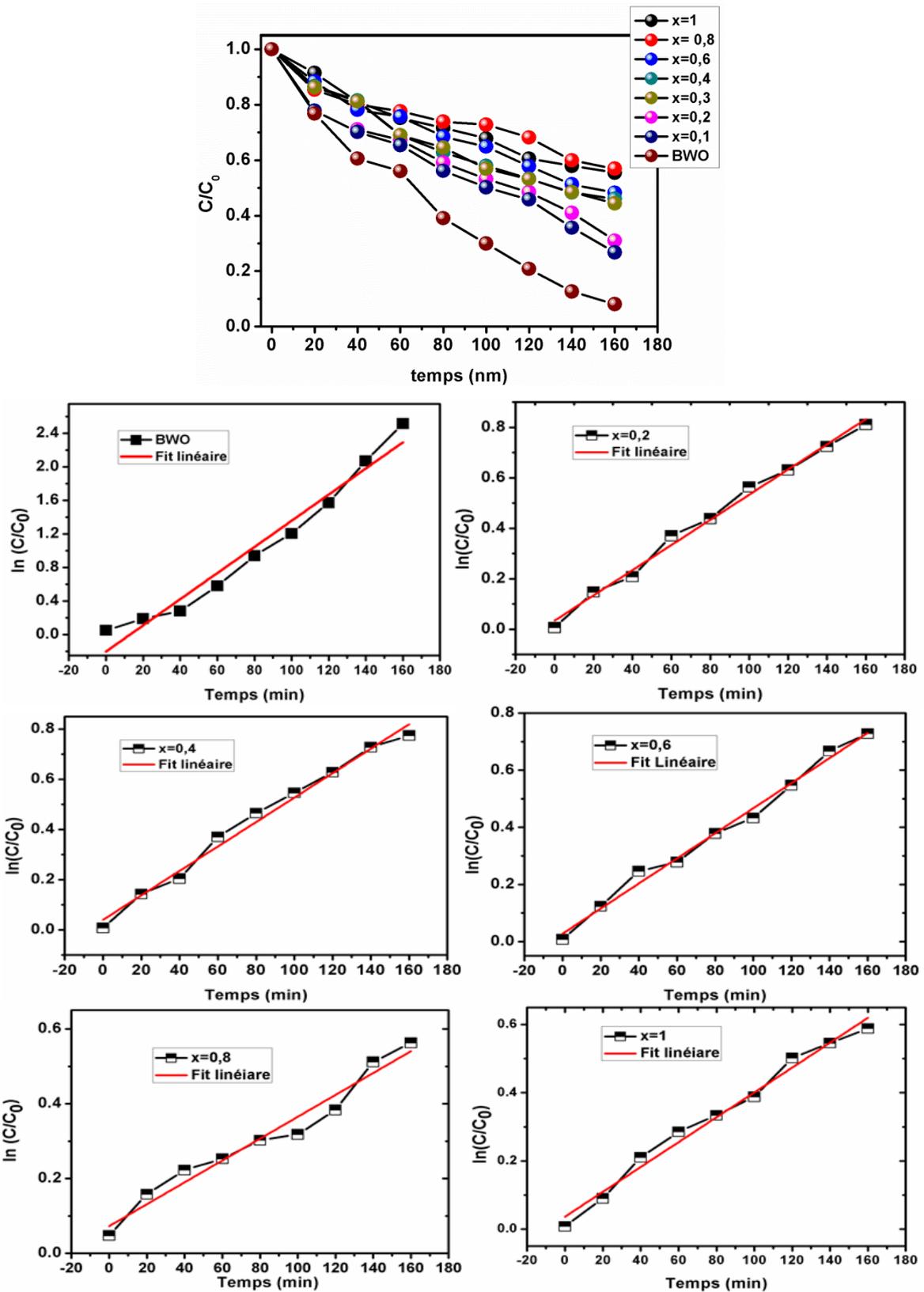


Figure VI.11 : Cinétique de photodégradation de la RhB par les matériaux synthétisés BWO et BWLO.

Le **tableau VI.3** rassemble les efficacités photocatalytiques et les constantes de dégradation k_{obs} des photocatalyseurs synthétisés.

Tableau VI.3 : les efficacités photocatalytiques (Θ) et les constantes de dégradation k_{obs} .

Composé	BWO	10%	20%	30%	40%	60%	80%	100%
Θ (%)	93	74	61	56	52	50	43	46
$k_{obs} 10^{-2}$ (min)	1,55	0,62	0,57	0,50	0,48	0,43	0,29	0,36

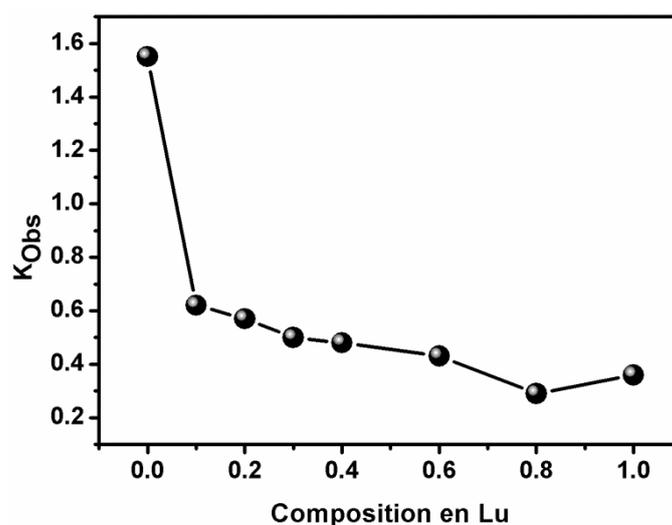


Figure VI.12 : Variation des constantes de cinétique en fonction de x .

VI.2.4. Explication du mécanisme de dégradation de la RhB

Il est communément admis que la surface spécifique, la génération, la séparation et la migration des paires électron-trou photo-induite sont les clés majeures déterminant l'efficacité photocatalytique [14]:

Par la spectroscopie de la réflexion diffuse (SRD) nous avons confirmé que la substitution du bismuth par le lutécium conduit à une diminution de l'énergie de gap, conduisant ainsi à une meilleure absorption dans le domaine UV-visible. Cette diminution de « E_g » s'accompagne généralement d'une plus grande capacité à générer des paires électron-trou. En outre, les défauts présents au sein des systèmes biphasés ou monophasés et notamment les défauts induits par le remplacement du bismuth par le lutécium, devraient pouvoir servir de pièges pour ces paires, limitant leur recombinaison et favorisant leur utilisation pour les réactions d'oxydoréduction en surfaces de photocatalyseur. Or l'efficacité catalytique n'est pas améliorée dans nos observations. Cela est en fait imputable aux surfaces

spécifiques qui diminuent lorsque la composition x augmente du fait de la cristallisation croissante des phases BLWO.

Les émissions photoluminescentes sont principalement dues à la recombinaison des paires e-h. Une plus faible émission reflète souvent une faible vitesse de recombinaison des porteurs de charge. Les résultats de la photoluminescence (**Chapitre V**) ont révélé une augmentation régulière avec x des intensités des spectres notamment dans la partie biphasée ($x < 0,4$).

Le tungstate de bismuth pur BWO et le composé $\text{Bi}_{1,2}\text{Lu}_{0,8}\text{WO}_6$ présentent respectivement la plus faible et la plus forte intensité d'émission, mais aussi la plus forte et la plus faible efficacité photocatalytique. Or il faut noter que les composés BWO et $\text{Bi}_{1,2}\text{Lu}_{0,8}\text{WO}_6$ sont caractérisés respectivement par les plus forte et plus faible surfaces spécifiques.

La **figure VI.13** illustre l'évolution de l'efficacité photocatalytique avec la surface spécifique BET et l'intensité photoluminescente, nous constatons que la tendance d'évolution de l'activité photocatalytique est similaire à l'évolution de la surface S_{BET} et inversement similaire à l'évolution des émissions photoluminescentes. Cela confirme que la recombinaison des paires électron-trou est un élément majeur déterminant les réactions d'oxydo-réductions et de la décomposition des polluants en milieu aqueux.

En conclusion, la grande efficacité photocatalytique du composé BWO est due à :

- La grande surface spécifique BET.
- La faible vitesse de recombinaison des porteurs de charge.

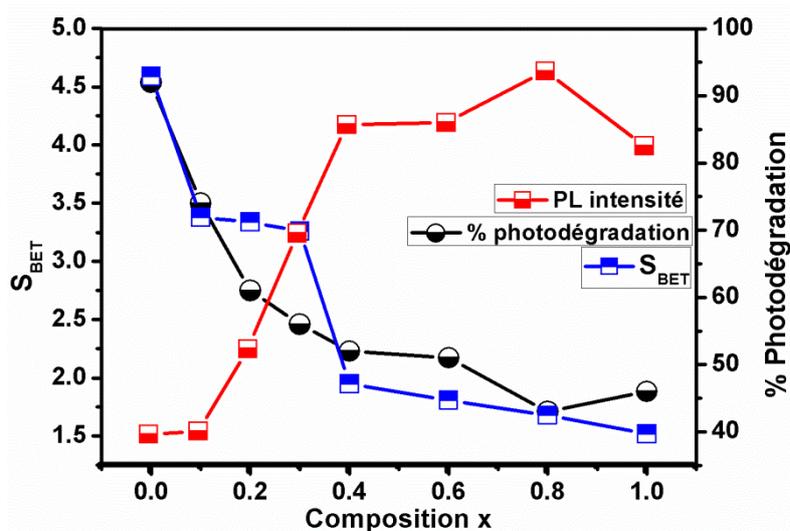
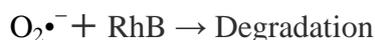
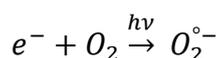


Figure VI.13 : Evolution de la photodégradation avec la surface Spécifique BET et les émissions photoluminescentes.

L'électron promu dans la bande de conduction du Bi_2WO_6 , génère en fait des ions superoxydes très réactif ($\text{O}_2^{\bullet-}$), des radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) et des trous (h^+) responsable de la dégradation de la rhodamine selon les équations suivantes :



Afin d'étudier davantage le mécanisme photocatalytique, les principales espèces actives générées pendant le processus de la dégradation de la RhB ont été inspectés par les expériences de piégeage.

Les tests de piégeage des radicaux hydroxyles, ions superoxydes et des trous ont été effectués respectivement en utilisant l'isopropanol (IPA), l'acide ascorbique (ASC) et l'EDTA [15-16]. La figure IV.14 montre l'effet de ces piègeurs sur la dégradation de la RhB, nous constatons qu'en présence d'EDTA et l'acide ascorbique, l'efficacité de dégradation a été ramenée à 23% et 39%, respectivement. Cependant, une faible inhibition a été observée pour la dégradation de la RhB avec l'addition d'IPA (71%). Ainsi, on pourrait en déduire que les trous h^+ et les ions $\text{O}_2^{\bullet-}$ devraient être les espèces actives dominantes dans la photocatalyse de la RhB, tandis que les radicaux hydroxyles jouent un rôle mineur dans la réaction photocatalytique.

Etant donné que le potentiel de réduction des électrons photogénérés du Bi_2WO_6 est supérieure à celui du $\text{O}_2^{\bullet-}/\text{O}_2$ (0,28 eV), les électrons libérés peuvent être facilement transférer aux molécules d'oxygène (O_2) adsorbées à la surface du Bi_2WO_6 , produisant ainsi les superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$, qui sont des espèces fortement oxydantes pour dégrader les molécules organiques [15,17].

En outre, les radicaux hydroxyles OH^\bullet ne peuvent pas être produit directement par les trous photogénérés. En effet, la position de la bande de valence du Bi_2WO_6 (1,63 eV) est supérieure à celle de OH/OH^+ (1,99 eV), ce qui suggère que les trous à la surface du Bi_2WO_6 ne pouvaient pas réagir avec $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ pour former les radicaux libres en réaction photocatalytique [17-18]. Cependant, les superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$, avec une capacité de réduction plus forte, peuvent réagir avec H_2O ou OH^- pour former les OH^\bullet .

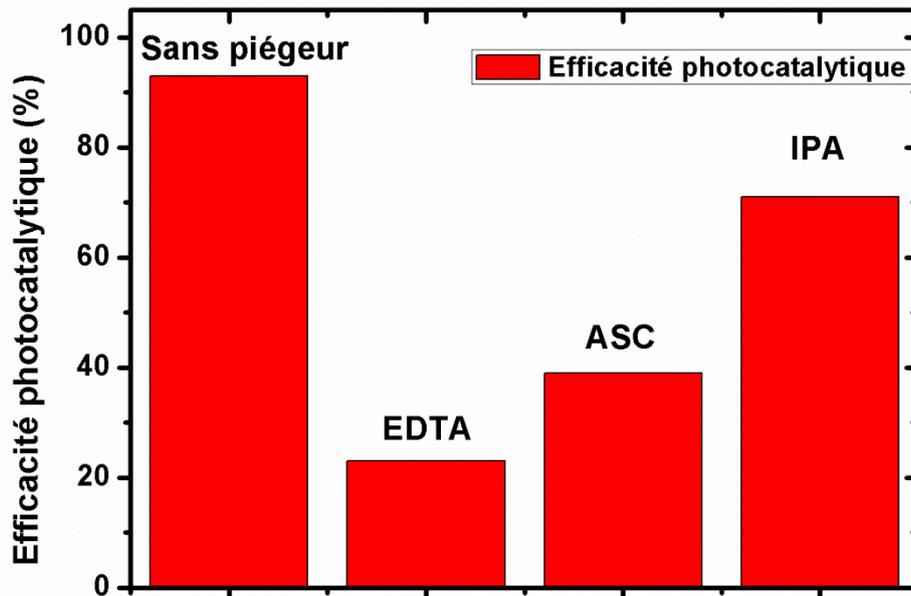


Figure IV.14 : l'effet de ces piègeurs sur la dégradation des RhB

Il faut noter que la génération de radicaux OH^\bullet est basée sur la quantité produite des ions superoxydes, ce qui suggère la faible efficacité de ces radicaux libres dans le mécanisme photocatalytique [18-19]. Par conséquent, les trous photogénérés et les ions superoxydes sont les espèces actives qui prédominent la réaction photocatalytique, ces résultats sont en bon accord avec les auteurs *Li et al* [20].

VI.3 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons évalué l'efficacité photocatalytique du système $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$ en présence de Rhodamine B en milieu aqueux. Le tungstate de bismuth pur présente une meilleure efficacité par rapport aux autres composés substitués. Des constantes de cinétique de dégradation ont été définies et varient avec la composition en lutécium. Nous avons présenté dans ce volet un mécanisme de dégradation sous rayonnement UV : la génération des espèces superoxydes très réactif ($\text{O}_2\bullet^-$), des trous (h^+) et des radicaux hydroxyles ($\text{HO}\bullet$) semblent être à l'origine des réactions d'oxydation et de décomposition de la Rhodamine B en milieu aqueux. Les expérimentations de piégeage ont révélé que les trous photogénérés et les ions superoxydes sont les espèces actives qui prédominent la réaction photocatalytique

La meilleure efficacité du tungstate de bismuth ($x=0$) serait due essentiellement à :

- La grande surface spécifique qui permet l'adsorption des plusieurs espèces polluantes à la surface; ceci est directement corrélé aux faibles tailles de grains observées par MEB;
- La faible recombinaison des paires électron-trou, qui est d'autant plus rapide que le matériau est photoluminescent : l'augmentation de la photoluminescence en fonction de la composition x serait donc un frein aux réactions photocatalytiques dans notre cas.

A l'issue de ces mesures, nous avons pu définir quelques critères permettant de choisir un matériau optimisé pour la photocatalyse: augmenter les surfaces spécifiques, orienter la synthèse vers la création de nanoparticules, éviter de produire des centres actifs pour la luminescence. Dans ce cas la substitution chimique par le lutécium n'est pas recommandée, car elle favorise la croissance cristalline.

Références bibliographiques

- [1] H. Mathieu, Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Masson, 1998.
- [2] J. Xu, W. Wang, E. Gao, J. Ren, L. Wang, , Catal. Commun. 12 (2011) 834–838.
- [3] S. Sun, W. Wang, L. Zhang, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 9113–9120.
- [4] Z. Sun, J. Guo, S. Zhu, L. Mao, J. Ma, D. Zhang, Nanoscale. 6 (2014) 2186–93.
- [5] E. Gao, W. Wang, M. Shang, J. Xu, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 2887–93.
- [6] S. Zhu, T. Xu, H. Fu, J. Zhao, Y. Zhu, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 6234–9.
- [7] W. Wang, J. Xu, L. Zhang, S. Sun, Catal. Today. 224 (2014) 147–153
- [8] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Status Solidus, 15 (1996) 627-637
- [9] S. Obregon Alfaro, A. Martinez-De La Cruz, Appl. Catal. A : Gener. 383 (2010) 128–133.
- [10] C. Preininger, G.J. Mohra, I. Klimantab, O.S. Wolfbeisab, Anal. Chim. Acta, 334 (1996) 113-123.
- [11] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, Y. Ju, J. Phys. Chem. A. 113 (2009) 10024–32.
- [12] H. Fu, C. Pan, W. Yao, Y. Zhu, J.Phys. Chem. B. 109 (2005) 22432–9.
- [13] L.Y. Yang, S.Y. Dong, J.H. Sun, J.L. Feng, Q.H. Wu, S.P. Sun, J. Hazard. Mater. 179 (2010) 438–443
- [14] L.Q Ye, J.Y Liu, Z Jiang, T.Y Peng, L Zan, Appl. Catal. B :Environ,142–143 (2013) 1–7.
- [15] J. Ren, W.Z. Wang, S.M. Sun, L. Zhang, J. Chang, Appl. Catal. B: Environ., 92 (2009), pp. 50-55
- [16] J. Xia, J. Di, S. Yin, H. Xu, J. Zhang, Y. Xu, L. Xu, H. Li, M. Ji, RSC Adv., 4 (2014) 82-90
- [17] D. Wang, L. Guo, Y. Zhen, L. Yue, G. Xue, F. Fu, J. Mater. Chem. A, 2 (2014) 11716-11727
- [18] N. Tian, Y. Zhang, H. Huang, Y. He, Y. Guo, J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 15640-1564
- [19] Y. Liu, B. Wei, L. Xu, H. Gao, M. Zhang, ChemCatChem, 7 (2015) 4076-4084
- [20] C. Li, G. Chen, J. Sun, H. Dong, Y. Wang, C. Lv, Appl. Catal. B: Environ., 160-161 (2014) 383-389

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif général de ce travail était de mettre en œuvre de nouveaux matériaux à base de tungstate de bismuth et d'étudier leurs propriétés structurales, électriques, photoluminescentes et photocatalytiques. Nous avons substitué le bismuth par le lutécium dans la gamme de composition x de 0 à 1 dans le système $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$. Cette substitution induit des modifications des propriétés par la création des défauts ou par l'apparition de nouvelles phases.

L'étude structurale montre que les phases préparées sont :

- ❖ Une phase de tungstate de bismuth orthorhombique pure ($x=0$)
- ❖ Dans le domaine $0,1 \leq x \leq 0,3$, un système biphasé : la présence des deux structures, orthorhombique BWO et monoclinique de type H-BWO
- ❖ Dans le domaine $0,4 \leq x \leq 1$, une solution solide monoclinique de type H-BWO.

La diffraction des rayons X, associée aux affinements structuraux par la méthode Rietveld, la microscopie électronique en transmission et la microscopie Raman ont montré que les phases monocliniques du domaine monophasé, sont désordonnées à grande distance. Ce désordre pourrait résulter de juxtapositions de zones plus ordonnées si nous prenons en compte les analyses par diffraction d'électrons révélant une surstructure à l'échelle locale.

Les mesures électriques sous courant alternatif ont été réalisées par spectroscopie d'impédance électrique, sous air, pour le tungstate de bismuth BWO et la solution solide monoclinique BLWO. Des conductivités et des énergies d'activations ont été déterminées et nous avons observé deux mécanismes de conduction :

- Le premier, à basse température, pour lequel la conductivité est due essentiellement aux défauts extrinsèques issus des différentes étapes de préparation de ces matériaux.
- Le deuxième, à haute température, pour lequel la conduction serait intrinsèque, est due à la création de défauts additionnels type défauts de Schottky.

L'existence des défauts ponctuels peuvent être à l'origine des propriétés luminescentes et/ou photocatalytiques. Mais ce point de vue doit être discuté, car l'excès de défauts peut être dommageable pour ces propriétés.

La photoluminescence sous excitation UV monochromatique semble être fortement associée à la formation de la structure monoclinique induite par la substitution du bismuth par le lutécium. La composante G1 (proche infrarouge) joue un rôle particulier : cette composante,

difficile à expliquer à ce jour, serait due à des défauts issus de la phase monoclinique, engendrée par la substitution du bismuth par le lutécium, mais correspondant à des espèces à base de bismuth, non au lutécium.

Les composantes G2 et G3 ont des intensités croissantes avec x dans le domaine biphasé mais qui se stabilisent dans le domaine monophasé. Ces composantes (rouges et vertes) sont attribuées respectivement aux transitions $^1T_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ et $^3T_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ associées aux groupements WO_6^{6-} .

Le calcul des indices de chromaticité des échantillons montre une tendance évolutive des émissions de la couleur orange vers la couleur rouge, avec l'augmentation de la fraction x en lutécium. Dans la région des émissions appartenant au digramme CIE 1931, nos matériaux sont caractérisés par des teintes chaudes (Jaunes-Rouge) et des températures de couleur inférieures à 3000 K. Ces matériaux pourraient être d'une grande importance dans le domaine des diodes électroluminescentes à émission orange-rouge, même avec des fractions minimales du lutécium.

Les défauts et la transition de phase (Orthorhombique => monoclinique) induits par la substitution du bismuth jouent un rôle important dans la modification des propriétés photocatalytiques. Les matériaux biphasés et ceux à forte teneur en lutécium présentent une faible efficacité photocatalytique pour deux raisons :

- lorsque x augmente la cinétique de cristallisation des matériaux en cours de synthèse augmente, les tailles de cristallites augmentent, ce qui entraîne la diminution des surfaces spécifiques donc des réactions d'oxydoréduction ;
- l'augmentation de la photoluminescence avec la composition x s'accompagne de processus de recombinaisons rapides des paires électron-trou, ce qui limite l'action de ces mêmes paires électron-trou qui ne peuvent déclencher de réactions d'oxydoréduction au niveau des surfaces de cristallites photocatalytiques.

Le tungstate de bismuth pur présente donc une meilleure efficacité par rapport aux autres composés substitués.

Ces études montrent que la substitution chimique dans le système $Bi_2WO_6-Bi_{2-x}Lu_xWO_6$ peut avoir deux types d'intérêt suivant la composition x choisie :

- pour les faibles concentrations en lutécium et la phase pure, le matériau peut être utilisé dans des applications photocatalytiques sous irradiation UV-visible, le lutécium servant à diminuer l'énergie de gap et augmenter la sensibilité à l'irradiation solaire;

- pour les fortes concentrations en lutécium, le matériau pourrait être utilisé dans les applications en détection de rayonnement, ou comme émetteur dans le domaine orange-rouge dans les applications en électroluminescence.

Liste de publications (2013-2016)

1. A. Taoufyq, [H. Ait ahsaine](#), L. Patout, A. Benlhachemi, M. Ezahri, F. Guinneton, A. Lyoussi, G. Nolibé, J.-R. Gavarri “ **Electron microscopy analyses and electrical properties of the layered Bi_2WO_6 phase**” **Journal of Solid State Chemistry** 203 (2013) 8–18 (**Elsevier**)
2. [H. Ait ahsaine](#), A. Taoufyq, L. Patout, M. Ezahri, A. Benlhachemi, F. Guinneton, J.-R. Gavarri “ **Structural, microstructural and vibrational analyses of the monoclinic tungstate BiLuWO_6** ” **Journal of Solid State Chemistry** 218 (2014) 124–130 (**Elsevier**)
3. [H. Ait ahsaine](#), A. Taoufyq, M. Ezahri, A. Benlhachemi, J.-R. Gavarri “ **Synthesis and Characterization of Bi_2WO_6 and its Effect towards the Degradation of Methylene Blue** ” **The e-Journal of Nondestructive Testing** - ISSN 1435-4934. 04/2014; 19(04).
4. [H. Ait ahsaine](#), A. Taoufyq, M. Ezahri, A. Benlhachemi, B. Bakiz, S. Villain, M. Arab, F. Guinneton, J.-R. Gavarri “ **Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnMO_4 system (M= Mo^{6+} , W^{6+})** ” **J. Mater. Environ. Sci.** 5 (S2) (2014) 2449-2453.
5. A. Taoufyq, D.V. Chokouadeu, B. Bakiz, [H. Ait ahsaine](#), L. Patout, A. Benlhachemi, M. Ezahri, F. Guinneton, A. Lyoussi, G. Nolibé, J.-R. Gavarri “ **Size effect and photocatalytic activity of the bismuth tungstates $\text{Bi}_{2-x}\text{Ce}_x\text{WO}_6$ (with x = 0, 0.5 and 1) in aqueous medium**” **J. Mater. Environ. Sci.** 5 (S2) (2014) 2550-2554.
6. A. Taoufyq, [H. Ait ahsaine](#), L. Patout, A. Benlhachemi, B. Bakiz, M. Ezahri, F. Guinneton, A. Lyoussi, G. Nolibé et J.-R. Gavarri, “ **The layered Bi_2WO_6 phase: role of elaboration conditions on structure and luminescence properties** ” **J. Mater. Environ. Sci.** 5 (S2) (2014) 2522-2526.
7. [H. Ait ahsaine](#) · L. Atourki · M. Ezahri · K. Bouabid · A. Ihlal · S. Villain · A. Benlhachemi; « **Novel synthesis, characterization and optical properties of Lu_2O_3 deposited by electrochemical method** » **Materials letters**, 2015, 160, 415-418. (**Elsevier**)
8. [H. Ait ahsaine](#) · M. Zbair · M. Ezahri · A. Benlhachemi · M. Arab · B. Bakiz · F. Guinneton · J.-R. Gavarri ; « **Rietveld refinements, Impedance spectroscopy and**

- phase transition of the polycrystalline ZnMoO₄ ceramics » *Ceramics international*, 2015, 41, 15193-15201. (Elsevier)
9. [H. Ait ahsaine](#), M. Ezahri, A. Benlhachemi, B. Bakiz, S. Villain. J-C, Valmalette, F. Guinneton, M. Arab, J-R gavarri; « **Structural, vibrational study and UV photoluminescence properties of the system Bi_(2-x)Lu_(x)WO₆ (0.1≤x≤1)** » *RSC ADVANCES*, 2015, 5, 96242 – 96252 (Royal Society of Chemistry)
 10. [H. Ait ahsaine](#) · M. Zbair · M. Ezahri · A. Benlhachemi · M. Arab · B. Bakiz · F. Guinneton · J-R. Gavarri, “ **Structural and Temperature-dependent vibrational analyses of the non-centrosymmetric ZnMoO₄ molybdate**” *J. Mater. Environ. Sci.* 2016, 7 (9), 3076-3083.
 11. [H. Ait ahsaine](#) · M. Ezahri · A. Benlhachemi · B. Bakiz · S. Villain, F. Guinneton · J-R. Gavarri, “ **Novel Lu-doped Bi₂WO₆ nanosheets: Synthesis, growth mechanisms and enhanced photocatalytic activity under UV-Light irradiation**” *Ceramics International*. 2016, 42, 8552-8558 (Elsevier)
 12. L. Atourki, E.Vega; B. Marí; M. Mollar; [H. Ait ahsaine](#); K. Bouabid; A. Ihlal, “ **Role of the chemical substitution on the structural and luminescence properties of the mixed halide perovskite thin Films MAPbI_{3-x}Br_x (0≤ x ≤1)**” *Applied Surface Science*. 2016, 371, 112-117 (Elsevier)
 13. [H. Ait ahsaine](#) · M. Ezahri · A. Benlhachemi · B. Bakiz · S. Villain, F. Guinneton · J-R. Gavarri, “ **Corrigendum to “Novel Lu-doped Bi₂WO₆ nanosheets: Synthesis, growth mechanisms and enhanced photocatalytic activity under UV-Light irradiation**” *Ceramics International*, 2016, 42, 11516 (Elsevier)
 14. M. Laabd, [H. Ait Ahsaine](#), A. El jaouhari, B. Bakiz, M. Bazzaoui, M. Ezahri, A. Albourine, A. Benlhachemi, “ **Removal capacity of Red Congo by PANi/Bi₂WO₆ nanocomposites : Kinetic, equilibrium and thermodynamic study**” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4, 3096–3105 (Elsevier)
 15. L. Atourki, E.Vega, B. Marí; M. Mollar, [H. Ait Ahsaine](#), K. Bouabid; A. Ihlal, “ **MAPbI_{3-x-0.1}Br_xCl_{0.1} Hybrid halide perovskites : Shedding light on the effect of bromide and chloride ions on structural and photoluminescence properties**” *Submitted to Applied surface science*, 2016, 390, 744–750 (Elsevier).
 16. [H. Ait ahsaine](#) · M. Zbair · M. Ezahri · A. Benlhachemi · · B. Bakiz · F. Guinneton · J-R. Gavarri, “ **Effects of lutetium doping on the X-ray-excited**

luminescence properties of the tungstate $Zn_{1-x}Lu_xWO_4$ “ Accepted **Research on Chemical intermediates (Springer)**.

17. [H. Ait ahsaine](#) · A. El jaouhari, A. Slassi, M. Ezahri · A. Benlhachemi · B. Bakiz · F. Guinneton · J-R. Gavarrri, “ **Electronic band structure and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 : Elucidating the effect of Lutetium doping** “, **RSC Advances**, 2016, 6(103), 101105-101114. (**Royal Society of Chemistry**)

Prix et distinctions

- **H. Ait ahsaine** : **Prix de la meilleure communication orale** au Colloque international “Eau, Recyclage et Valorisation des déchets ERVD3”, organisées à faculté de médecine et de pharmacie de Fès les 28 et 29 Octobre 2015.
- **H. Ait ahsaine** : Gagnant du prix de l’union internationale de cristallographie IUCr “ young scientist award” pour participer au Workshop sur la diffraction sur les composés organiques (Winner of the young scientist award) to attend the workshop on powder diffraction of organic compounds Germany, 6-8 October, 2015).
- **H. Ait ahsaine** : Hommage et reconnaissance par l’université Ibn Zohr lors de l’événement «**Prix Ibn Zohr pour la recherche scientifique** », Agadir, Novembre, 2015.
- Président de l’association nationale des étudiants chercheurs en matériaux (ASMADOMA)
- Membre de l’association scientifique marocaine (Moroccan scientific community) site web : www.science.ma.
- Attestation ELSEVIER: Notre article figure dans les articles les plus téléchargés dans le Journal of Solid State Chemistry.
- Attestation ELSEVIER: Notre article figure dans les articles les plus téléchargés dans le journal Applied Surface Science.

ABSTRACT

The main objective of the studies presented in this thesis was to shed a light on the photoluminescence and photocatalytic properties of the bismuth tungstates Bi_2WO_6 - BiLuWO_6 system. Polycrystalline compounds $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$, synthesized by solid state reaction at 1000°C , were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission scanning transmission, UV-visible diffuse reflectance spectra and Raman spectroscopy. The Rietveld method revealed the existence of a biphasic system for $0,1 \leq x \leq 0,3$ (orthorhombic and a monoclinic phase) and a disordered monoclinic solid solution in the composition range of $0,4 \leq x \leq 1$. Raman spectroscopy confirms this disorder at vibrational level. The Electrical Impedance Spectroscopy temperature showed the existence of two conduction mechanisms with two activation energies. Photoluminescent emissions under UV excitation are conditioned by the substitution of Bi by Lu atoms. These emissions have been decomposed to three components (G1, G2 and G3). The G1 component is due to specific defects related to bismuth species, the G2 and G3 components would be linked to conventional charge transfers within WO_6 octahedron. The photocatalytic efficiency of these materials has been evaluated using Rhodamine B as a pollutant model; the pure bismuth tungstate (BWO) presented the best photocatalytic efficiency due to the large specific surface area and low rate of the charge carriers recombination.

Keywords: Bismuth lutetium tungstate, chemical substitution, X-ray diffraction, Rietveld refinement, Electron microscope, Raman spectroscopy, Electrical impedance spectroscopy, Photoluminescence, Photocatalysis.

RÉSUMÉ

L'objectif principal des études présentées dans cette thèse était d'étudier les propriétés photoluminescentes et photocatalytiques de la série du tungstate de bismuth Bi_2WO_6 - BiLuWO_6 . Les phases polycristallines $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{WO}_6$, synthétisées par voie solide et à 1000°C , ont été caractérisés par diffraction de rayons X, microscopies électroniques à balayage et en transmission, réflexion diffuse UV-visible et spectroscopie Raman. Les études structurales effectuées à partir d'affinements par la méthode Rietveld ont mis en évidence l'existence d'un domaine biphasé pour des compositions $0,1 \leq x \leq 0,3$ (une phase orthorhombique et une phase monoclinique) et d'un domaine de solution solide monoclinique désordonnée pour des compositions $0,4 \leq x \leq 1$. La spectroscopie Raman confirme ce désordre au niveau vibrationnel. La spectroscopie d'impédance électrique en température a révélé l'existence de deux mécanismes de conceptions avec deux énergies d'activation. Les émissions photoluminescentes sous excitation UV sont conditionnées par le taux de substitution par le lutécium. Ces émissions ont été décomposées en trois composantes (G1, G2 et G3). La composante G1 serait due à des défauts spécifiques liés au bismuth. Les composantes G2 et G3 seraient liées aux transferts de charges classiques au sein des octaèdres WO_6 . L'efficacité photocatalytique de ces matériaux a été évaluée en utilisant la Rhodamine B comme un modèle polluant. Le tungstate de bismuth pur (BWO) a présenté la meilleure efficacité photocatalytique pour la série étudiée, du fait de la grande surface spécifique et la faible vitesse de recombinaison des porteurs de charges.

Mots clés : Tungstate de bismuth et lutécium, substitution chimique, Diffraction de rayons X, Affinement Rietveld, Microscopies électroniques, Spectroscopie Raman, Spectroscopie d'impédance électrique, Photoluminescence, Photocatalyse.